

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Степ

Степанова Анастасия Геннадьевна

**Огнетеплозащитные покрытия на основе ПВХ-пластизолой, содержащие
гидроксиды алюминия и магния, модифицированные
фосфорсодержащими соединениями**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Кейбал Наталья Александровна

Волгоград – 2026

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 Современные тенденции и достижения в области исследований и разработки поливинилхлоридных огнетеплозащитных покрытий (Обзор информационных источников).....	14
1.1 ПВХ в современной химической промышленности.....	14
1.2 Поливинилхлорид	15
1.3 Рынок пластиков ПВХ.....	16
1.4 Проблема огнестойкости ПВХ- пластиков	20
1.4.1 Особенности горения полимерных материалов	22
1.4.2 Особенности горения полимерных пленок и покрытий	29
1.4.3 Особенности процессов деструкции при горении ПВХ-материалов	31
1.5 Интумесцентные покрытия	35
1.5.1 Механизм действия.....	35
1.5.2 Основные компоненты огнетеплозащитного покрытия	37
1.6 Способы придания огнестойкости полимерам и полимерным материалам.....	40
1.7 Антипирюющие составы.....	43
1.7.1 Галогенсодержащие антипирены.....	45
1.7.2 Фосфорсодержащие антипирены	47
1.7.3 Гидроксиды металлов.....	49
1.7.4 Антипирены других классов.....	50
1.7.5 Принципы подбора антипиренов	52
1.7.6 Синергизм антипиренов	52

1.8 Разработка рецептур пластизоля	53
1.9 Модификация минеральных наполнителей.....	57
1.10 Противопожарные шторы	60
1.10.1 Конструкция противопожарных штор.....	61
1.10.2 Виды противопожарных штор.....	63
1.11 Заключение по обзору информационных источников	65
2 Экспериментальная часть	67
2.1 Объекты исследования	67
2.2 Методы исследования.....	73
3 Основные полученные результаты и их обсуждения	85
3.1 Исследование влияния модификации гидроксидов металлов на огнетеплозащитные и физико-механические свойства ПВХ-пластизоля ...	85
3.1.1 Термодинамическое обоснование выбора объектов исследования.	85
3.1.2 Исследование влияния модификации гидроксидов металлов на огнетеплозащитные и физико-механические свойства ПВХ-пластизоля	91
3.2 Исследование влияние модификаторов на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П	102
3.3. Исследование влияние компонентов, способствующие коксообразованию на огнетеплозащитные и физико-механические свойства покрытия на основе ПВХ-П	108
3.3.1 Исследование влияния пентаэритрита на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П.....	108
3.3.2 Исследование влияния меламина на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П.....	113
3.3.3 Исследование влияния терморасширяющегося графита (ТРГ) огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П.....	117

3.3.4	Исследование влияния МСФ на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П.....	120
3.3.5	Исследование влияния МУВ на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П.....	124
3.3.6	Исследование влияния БВ на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П.....	127
3.4	Испытания огнетеплозащитных покрытий на основе ПВХ-П «ОгНет», «ОгНет-М» и «ОгНет-МП» для производства противопожарных штор и шахтных сеток	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		138
ПРИЛОЖЕНИЕ		148

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПВХ – поливинилхлорид;

ПВХ-П - ПВХ-пластизоли;

ГА – гидроксида алюминия;

ГМ – гидроксида магния;

ФБО – фосфорборсодержащий олигомер – борат метилфосфита;

ДМФ – диметилфосфит;

ТХПФ – трихлорпропилфосфат;

ДОФ – диоктилфосфат;

КЧ – коксовое число;

КИ – кислородный индекс;

МСФ – алюмосиликатные микросферы;

МУВ - микроуглеродные волокна;

БВ – базальтовые волокна;

ПЭ – пентаэритрит;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Технология нанесения защитных покрытий на основе ПВХ-пластизолов (ПВХ-П) широко известна и характеризуется легкостью применения, экономичностью и возможностью формирования плотного защитного слоя. ПВХ-П как основа покрытия, обеспечивает гибкость рецептуры и дает возможность вводить различные антипирены и способствующие коксообразованию наполнители в большом количестве без значительного ухудшения технологических параметров нанесения.

Уникальной характеристикой поливинилхлорида является огнестойкость, вследствие большого содержания хлора в молекулах полимера, до 50 %. Однако, ПВХ-П содержат в своем составе большое количество горючих пластификаторов, которые существенно ухудшают огнестойкие свойства покрытий на их основе. Хлороводород также остается одним из основных летучих продуктов горения. Кроме того, в результате термического разложения пластификаторов увеличивается доля летучих органических соединений. Возрастание концентрации горючих продуктов в газовой фазе происходит и за счет испарения пластификаторов при высоких температурах. ПВХ-П также характеризуются плохой способностью к коксообразованию, что негативно влияет на огнестойкие свойства.

Основной задачей при разработке ПВХ-П является поиск оптимального качественного и количественного состава смеси ингредиентов и оптимальных условий переработки этой смеси в полуфабрикат или готовое изделие с определенными свойствами.

Введение в рецептуру ПВХ-П минеральных наполнителей (в частности, гидроксида алюминия и гидроксид магния) позволяет отчасти решать проблему. Поэтому предлагается их модифицировать фосфорсодержащими и фосфорборсодержащими веществами. В результате

прогнозируется эффект повышения огнетеплостойкости за счет присоединения к частицам гидроксидов металлов фосфор-, борсодержащих соединений.

Исследования, посвященные разработке и применению ПВХ-П в качестве защитных покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами и огнетеплостойкостью, являются актуальными и находят свое применения в различных областях производства при создании современных методов огнетеплозащиты.

Степень разработанности темы Разработке полимерных материалов пониженной горючести были посвящены работы, проводимые под руководством А.А. Берлина, Р.М. Асеевой, Г.Е. Заикова, Н.А. Халтуринского, В.И. Кодолова и др. В ВолгГТУ и Волжском политехническом институте (филиале) ВолгГТУ такие исследования проводились под руководством О.И. Тужикова, В.Ф. Каблова и С.Н. Бондаренко, И.Я. Шиповского.

Введение фосфорсодержащих соединений в полимерные композиции не только снижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Добавки на основе фосфора – единственные, которые препятствуют тлению, т.к. фосфорсодержащие антипирены действуют на начальных стадиях процесса горения, предотвращая разогрев и вызывая дегидратацию полимера, ускоряя его коксование, поэтому они больше подходят для зоны пиролиза. Проводимые ранее работы показали эффективность таких соединений в составе каучуков и перхлорвиниловой смолы, однако для композиций на основе ПВХ-П такие исследования не проводились.

Эффективными в качестве функционально-активных компонентов являются наполнители и модификаторы, испытывающие физико-химические или структурные превращения, повышающие устойчивость материала при эксплуатационном воздействии. В работах Ю.Л. Зотова, Е.П. Гордон, А.Н. Медведева, Е.Н. Черезовой, О.И. Тужикова, Т.В. Хохловой, М.П. Лябина показано, что модификация гидроксидов алюминия, магния, кальция и

некоторых других гидроксидов металлов позволяет в значительной степени повысить их эффективность в качестве антипиренов.

Объект и предмет исследования

На основании вышеизложенного в качестве объектов исследования были выбраны пластизольные композиции на основе эмульсионного ПВХ Е 671. Применение исследуемых композиций в качестве защитных покрытий имеет ряд преимуществ, среди которых незначительная стоимость и высокие адгезионные характеристики. В работе рассматривается возможность модификации наполнителей фосфорсодержащими соединениями и их влияние на огнетеплозащитные свойства пластизольных покрытий. Введение фосфатных пластификаторов и олигомерных модификаторов, содержащих фосфор и бор, в рецептуру пластизолей, позволяет получить композиции с высокой огнетеплозащитной эффективностью. В работе рассмотрено влияние таких функциональных добавок как борат метилфосфита, диметилфосфит, гидроксиды металлов, алюмосиликатные микросферы, пентаэритрит, терморасширяющийся графит и др.

Целью работы является создание огнетеплозащитных покрытий на основе ПВХ-П, содержащих гидроксиды алюминия и магния, модифицированные фосфорсодержащими соединениями.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

- 1) Обоснование выбора компонентов ПВХ-П, в том числе необходимость модификации минеральных наполнителей фосфорсодержащими соединениями, обеспечивающими получение материалов с требуемым комплексом огнетеплозащитных и эксплуатационных свойств;
- 2) Исследование влияния фосфорсодержащих веществ и компонентов, способствующих коксообразованию, на огнетеплозащитные свойства покрытий на основе ПВХ-П;

3) Исследование влияние минеральных наполнителей, модифицированных амидофосфатом и боратом метилфосфита на огнетеплостойкость ПВХ-П и способность к вспучиванию и коксообразованию покрытия при воздействии пламени, повышению адгезионных свойств покрытия к ткани;

4) Оптимизация рецептуры разработанных покрытий на основе ПВХ-П с целью повышения технологических и огнетеплозащитных свойств и разработка технологии их изготовления.

5) Оценка возможности практического применения, полученного покрытия на основе ПВХ-П и промышленная апробация разработанных покрытий для производства шахтных сеток и противопожарных штор.

Научная новизна исследования

Впервые предложено модифицировать частицы гидроксида алюминия и гидроксида магния путем их обработки амидофосфатом и боратом метилфосфита для применения в рецептурах покрытий на основе ПВХ-П, что обеспечивает 11-кратное увеличение коэффициента вспучивания материала, повышение КИ до 35 об. % и увеличение адгезии покрытия к стеклоткани в 1,8 раз.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена необходимость поверхностной модификации наполнителей – гидроксида алюминия и гидроксида магния фосфорсодержащими соединениями, позволяющими улучшить взаимодействие между минеральным наполнителем и ПВХ, а также повысить эффективность процесса коксообразования.

Разработанные и запатентованные новые рецептуры покрытий на основе ПВХ-П, содержащие минеральные наполнители, модифицированные фосфорсодержащими соединениями, обеспечивают улучшение комплекса огнетеплозащитных (рост коэффициента вспучивания в 11 раз, увеличение

времени достижения 135 °С, температура начала разложения ПВХ - на 8 с) и эксплуатационных свойств (повышение адгезии к стеклоткани в 1,8 раз) при сохранении физико-механических показателей материала.

Применение разработанных покрытий позволяет производить более эффективные огнетеплозащитные материалы (противопожарные шторы, шахтные сетки), увеличить время и критические температуры их эксплуатации.

Разработанные рецептуры ПВХ-П «ОгНет», «ОгНет-М» и «ОгНет-МП» прошли промышленную апробацию на базе ООО «Волжский завод текстильных материалов», где была изготовлена опытная партия противопожарных штор и шахтных сеток с пластизолями на промышленных линиях Siltex и Karl Mayer. По результатам испытаний получены Акты промышленной апробации, подтверждающие высокую эффективность пластизолов «ОгНет», «ОгНет-М», «ОгНет-МП», превосходящих по огнетеплозащитным показателям широко применяемый пластизол ПШС (ООО «Триалхим», г.Дзержинск).

Методология и методы исследования

Методологическая основа опирается на систему подходов отечественных научных исследований в области разработки ПВХ-П, установления влияния компонентов поливинилхлоридных пластизолов, модификаторов и наполнителей на физико-механические и огнетеплозащитные свойства покрытия. При исследовании ПВХ-П свойств структуры использовались методы электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, а также стандартизованные методы оценки адгезионных характеристик покрытия. Исследованы структура кокса, образовавшегося после высокотемпературного воздействия, и его элементный состав, бензо- и маслостойкость ПВХ-П, потеря массы при пиролизе, водопоглощение, коэффициент вспучивания, огнетеплостойкость покрытий, токсичность продуктов горения.

Положения, выносимые на защиту

В рамках решения актуальной проблемы создания огнетеплозащитных поливинилхлоридных покрытий, получаемых с применением минеральных наполнителей, модифицированных фосфорсодержащими соединениями, автор выносит на защиту:

- теоретическое и экспериментальное обоснование необходимости поверхностной модификации наполнителей фосфорсодержащими, соединениями, позволяющей повысить взаимодействие между минеральным наполнителем и ПВХ, а также усилить процессы коксообразования, способствующих повышению огнетеплозащитных свойств покрытий на основе ПВХ-П;

- результаты влияния количества и соотношений минеральных наполнителей, модифицированных амидофосфатом и боратом метилфосфита, наполнителей, способствующих коксообразованию и модификаторов на огнетеплозащитные свойства поливинилхлоридного покрытия, его способность к вспучиванию и коксообразованию при воздействии пламени и повышению адгезионных свойств покрытия к ткани;

- обоснование закономерности изменения физико-механических и огнетеплостойких свойств материалов на основе поливинилхлорида, содержащих различные виды наполнителей (базальтовые микроволокна, алюмосиликатные микросферы, пентаэритрит, терморасширяющийся графит и др.);

- результаты, представляющие возможность практического применения разработанной рецептуры ПВХ-П при изготовлении противопожарных штор и шахтных сеток.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе существующих в научной литературе данных по теме исследования, активном участии в получении экспериментальных результатов, обобщении и интерпретации полученных данных, представлении результатов работы, а также подготовке публикаций и патентных заявок.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных исследовательских методов и стандартных процедур, регламентированных действующими нормативно-техническими документами, а также возможностью воспроизведения полученных результатов эксперимента.

Апробация работы. Основные результаты исследований представлялись в 2016-2025 гг. на 12 международных, всероссийских и региональных конференциях. «15-я научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ», г. Волжский, 2016 г.; «XXIII межвузовская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых г. Волжского», г. Волжский, 2017 г.; «Студенческий научный форум-2017», г. Саратов, 2017 г.; «Взаимодействие предприятий и вузов – наука, кадры, новые технологии», г. Волжский, 2018 г.; «25-я межвузовская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых г. Волжского», г. Волжский, 2019 г.; «18 научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ», г. Волжский, 2019 г.; «26-я межвузовская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых г. Волжского», г. Волжский, 2021 г.; «XX научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ», г. Волжский, 2021 г.; «Огнезащита материалов и конструкций», г. Санкт-Петербург, 2023 г.; «Полимерные материалы пониженной горючести», г. Волгоград, 2023 г.; «Химия и химическая технология XXI века», г. Томск, 2023 г.; «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», г. Москва, 2024 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, из них 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе 3 статьи в изданиях, включенных в международные базы данных. Получено 4 патента РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов исследования, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложений.

Работа состоит из введения, 3 глав, включающих 17 параграфов и заключения. Список использованной литературы включает 87 наименований. Общий объем 150 страницы, 40 таблиц, 46 рисунков.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность и благодарность д.т.н., профессору Каблову Виктору Федоровичу за всестороннюю поддержку при выполнении работы и содержательные консультации, за участие в постановке задач и обсуждении полученных результатов, а также всем соавторам публикаций. Автор благодарит коллектив ООО «ВЗТМ» за содействие в проведении опытно-промышленных испытаний.

1 Современные тенденции и достижения в области исследований и разработки поливинилхлоридных огнетеплозащитных покрытий (Обзор информационных источников)

1.1 ПВХ в современной химической промышленности

Базовым сектором российской индустрии является химический комплекс, потребителями продукции которого являются практически все отрасли промышленности, транспорта, сельского хозяйства, оборонного и топливно-энергетического комплексов, сферы услуг, торговли, науки, культуры и образования, а также производства пищевой промышленности основаны на использовании химических процессов изменения структур исходного вещества.

По официальной информации в структуре промышленности по объему товарной продукции удельный вес химической продукции составляет около 5,4 %, при этом отечественные химические предприятия производят около 1,1 % мирового объема, а по общему выпуску химической продукции Россия в настоящее время занимает 20-е место в мире и находится на уровне Канады. Доля химического комплекса Волгоградской области составляет 8,2 % среди обрабатывающих производств региона.

К химическому производству Волгоградской области относятся следующие крупные предприятия: ОАО «Волгоградский кислородный завод», ОАО «Каустик» (занимает лидирующие позиции в России по производству каустической соды, хлора, синтетической соляной кислоты, хлорпарафинов и другой продукции), ОАО «Химпром» (одно из крупнейших в России предприятий отечественного химического производства), ОАО «Волжский Оргсинтез» (одно из крупнейших в Европе химических предприятий, производящее продукцию базовой химии: кормовой метионин, N-метиланилин), ОАО «Пласткард», ОАО «Пласткаб», ОАО «Волжский

азотно-кислородный завод», ООО «ВЗТМ» (занимается производством геосетки, технических тканей, сальниковых набивок и шнуров) [1].

1.2 Поливинилхлорид

Одним из важнейших термопластов нашего времени можно считать поливинилхлорид. После Второй мировой войны поливинилхлорид стал значимым материалом в промышленном производстве гибких изделий, заменив каучук, кожу и целлюлозные материалы во многих областях. По мере развития технологии переработки непластифицированный (жесткий) ПВХ начал активно вытеснять металл, стекло и древесину [2]. В нем сочетаются многие полезные технические свойства – химическая стойкость в различных средах, хорошие электрические свойства и другие. Поливинилхлорид, хотя и уступает полиэтилену в звании пластика номер один в мире, удерживает титул самого универсального из них – как по числу способов его переработки, так и по множеству конечных продуктов. При надлежащей разработке композиции можно получить большой набор полезных свойств при низкой стоимости [2]. Это обусловлено уникальным сочетанием в одном полимере полярности, высокой степени упорядоченности, наличия мезаморфного состояния, небольшой степени кристалличности [3]. Из него получают свыше 3000 видов материалов и изделий, используемых в электротехнической, легкой, пищевой промышленности, тяжелом машиностроении, судостроении, сельском хозяйстве, медицине, производстве стройматериалов.

По физическим свойствам ПВХ представляет собой физиологически безвредный материал белого цвета с молекулярной массой от 10000 до 145000 г/моль и плотностью от 1,35 до 1,46 г/см³. Полимер устойчив к окислению и воздействию влаги, кислот, щелочей, растворов солей, жиров, спиртов и промышленных газов.

Сырье для производства ПВХ – это хлор (57 %), который в неограниченном количестве имеется в мире в виде поваренной соли, и только 43 % сырья получают из продуктов нефтепереработки, т.е. в производстве ПВХ в значительно меньшей степени по сравнению с другими пластмассами используют нефтяные запасы. Большое содержание хлора в ПВХ создает сильные полярные области внутри полимера, которые обуславливают совместимость с широким диапазоном добавок. Кроме того, в производстве ПВХ расходуется почти 25 % всего производимого в качестве побочного продукта хлора, что вносит положительный вклад в устойчивый ресурсный баланс химической промышленности и в защиту окружающей среды [4].

1.3 Рынок пластиков ПВХ

Мировой рынок поливинилхлорида - один из наиболее динамично развивающихся полимерных рынков. Особенно стремительные темпы роста демонстрируют рынки Китая, Индии, России, стран Ближнего Востока. Именно они в ближайшее время будут оказывать ключевое влияние на состояние мирового рынка [4].

По ПВХ-с в России действуют четыре производителя: «Саянскхимпласт», Башкирская содовая компания (куда входит «Каустик», расположенный в городе Стерлитамаке), «Каустик» (Волгоград) и «СИБУР-Нефтехим», крупнейшим из которых является «Саянскхимпласт». В 2013 году завод наработал 287 тысяч тонн ПВХ при мощности 341 тысяч тонн. Такая невысокая загрузка площадки обусловлена отсутствием собственного этиленового производства и необходимостью закупать этилен у Ангарского завода полимеров (АЗП), принадлежащего «Роснефти». При этом этилен используется АЗП прежде всего для удовлетворения своих производственных целей. Также крупным производителем ПВХ-с является Башкирская содовая компания (БСК), включающая «Каустик» в городе Стерлитамаке. В 2013 году выпуск ПВХ на мощностях БСК составил 217

тысяч тонн при мощности 220 тысяч тонн. Загрузка еще одного производителя ПВХ-с — «Каустика» (Волгоград) — также оставалась достаточно высокой в 2013 году: 90 тысяч тонн при установленной мощности 100 тысяч тонн. В апреле 2013 года произошло закрытие предприятия «СИБУР-Нефтехим». Завод с установленной мощностью 42 тысяч тонн по производству ПВХ-с наработал всего 10 тысяч тонн и был остановлен в апреле 2013 года. Это закрытие было запланированным в связи с ожидаемым пуском мощностей в рамках совместного проекта компаний «СИБУР» и «СолВин»-«РусВинил» в текущем 2014 году. По ПВХ-э в России существует всего один производитель — волгоградский «Химпром», который на своих мощностях выпустил в 2013 году 17 тысяч тонн ПВХ-э при достигнутой мощности 22 тысяч тонн. Технологическая база на предприятии физически и морально устарела, поэтому в 2014 году предприятие было закрыто [5].

За весь 2019 год суммарный объем производства поливинилхлорида (ПВХ) в России достиг уровня 975 тыс. тонн, что на 2 % больше аналогичного показателя 2018 года. В то же время не все производители показали прирост объемов выпуска.

В декабре итоговый показатель выпуска несмешанного ПВХ составил около 81,4 тыс. тонн против 84,6 тыс. тонн месяцем ранее, в ноябре снизил РусВинил. Таким образом, по итогам прошлого года суммарный объем производства поливинилхлорида составил 975 тыс. тонн против 958,6 тыс. тонн годом ранее. Рост объемов выпуска показали все производители за исключением «Каустика» (Волгоград).

РусВинил по итогам декабря наработал около 23,1 тыс. тонн поливинилхлорида, из них 3,1 тыс. тонн эмульсионный ПВХ, против 30,2 тыс. тонн месяцем ранее. За весь прошлый год суммарный объем производства смолы на РусВиниле достиг уровня 339,8 тыс. тонн, что на 2% больше аналогичного показателя 2018 года. Прирост производственных

показателей обусловлен отсутствием длительного профилактического простоя в текущем году, который традиционно проводился в апреле – мае.

Саянскхимпласт в прошлом месяце произвел 27,9 тыс. тонн суспензионного ПВХ, тогда в ноябре этот показатель составил 25,6 тыс. тонн. За рассматриваемый период саянскому предприятию удалось выпустить около 294,5 тыс. тонн поливинилхлорида против 278,8 тыс. тонн годом ранее.

Башкирская содовая компания в декабре наработала около 24,1 тыс. тонн суспензии против 23 тыс. тонн месяцем ранее. За прошлый год суммарный объем производства смолы на башкирском предприятии достиг уровня 263,2 тыс. тонн против 253,4 тыс. тонн за 2018 год.

«Каустик» (Волгоград) в прошлом месяце наработал около 6,4 тыс. тонн суспензионного ПВХ, тогда как в ноябре этот показатель составил 5,8 тыс. тонн. Снижение объемов производства в ноябре было обусловлено работами по модернизации производства. За рассматриваемый период суммарный объем производства смолы на предприятии превысил уровень 77,5 тыс. тонн против 92,2 тыс. тонн годом ранее. Снижение объемов производства на волгоградском предприятии обусловлено длительной остановкой на профилактический ремонт в мае – июне [5].

В 2020 году рынок ПВХ сократился на -1%. Основной причиной снижения стала пандемия COVID-19, оказавшая негативное влияние почти на все отрасли отечественной экономики. В весенний период 2020 года после введения ограничений наблюдалось снижение потребления. Со снятием ограничений рынок стал интенсивно восстанавливаться, что во многом нивелировало падение предыдущего периода. Период локдаунов пришелся на межсезонье, а с началом основного спроса на оконном рынке, все ограничения были сняты. Новые осенние ограничения не носили жесткого характера и были введены после окончания сезона. Во многих других сферах экономики итоговые годовые результаты оказались не столь оптимистичными.

Сокращение производства российского ПВХ носило кратковременный характер и не отразилось на итогах года. В силу более низкой цены российский ПВХ востребован на внешних рынках, поэтому возможностей для маневра у отечественных производителей смолы было много. Фото: завод по производству ПВХ в России.

Помимо экономической ситуации внутри страны, на российский рынок существенное влияние оказывает ситуация на внешних рынках. Основным «управляющим» фактором здесь выступает разница мировых цен и цен российских производителей смолы. После снятия локдаунов, спрос на ПВХ вырос не только в России, но и в мире. Дефицит сырья больше ощущался на внешних рынках из-за более жестких и длительных остановок. Это повлияло на рост мировых цен на смолу и сделало импорт в Россию убыточным. В конце года российские производители ПВХ, несмотря на привлекательную конъюнктуру на внешних рынках, все же пошли на сокращение экспорта для обеспечения внутреннего рынка. Несмотря на это, российские переработчики испытали нехватку ПВХ в конце года, даже по возросшим ценам. Некоторым пришлось искать и покупать смолу за рубежом еще по более высокой цене [6].

В 2021 году рынок ПВХ вырос на 7% по сравнению с прошлым годом. Рост рынка обусловлен восстановлением роста экономик в мире и в России. Этому способствовал и отложенный спрос пандемийного 2020 года, когда вводились самые жесткие ограничения на экономическую деятельность, что сдерживало активность потребителя. В 2020 году потребление сырья снизилось на 1% по сравнению с 2019 годом (832,3 тыс. т.).

В 2021 году мировые цены постоянно росли, достигнув максимально рекордных величин. Производители не успевали за спросом. Это создало благоприятные условия для российских производителей, чтобы нарастить объемы производства и поднять до рекордных значений цену на свою продукцию для внутреннего рынка. По итогам года объем производства ПВХ в России вырос на 3%, превысив 1 млн тонн. Никто из российских

производителей не снизил объем производства: 3 из 4-х нарастили, 1 сохранил уровень 2020 года. РусВинил для наращивания мощностей в 2021 году не останавливал производство на плановый ремонт.

Помимо экономической ситуации внутри страны, на российский рынок, включая экспорт-импорт, существенное влияние оказывает ситуация на внешних рынках. Основным «управляющим» фактором стала разница мировых цен и цен российских производителей смолы. После снятия локдаунов спрос на ПВХ вырос не только в России, но и в мире. Дефицит больше ощущался на внешних рынках из-за более жестких и длительных остановок. За рубежом ситуацию усугубили частые и незапланированные форс-мажорные остановки производств. После майского всплеска экспортных поставок 2021 года российские производители смолы начали снижать объемы продаж на зарубежных рынках. В результате по итогам года, как и в 2020 году, наблюдалось снижение годового объема экспорта на 5%. Импорт в 2021 году, в отличие от 2020 года (-12%), вырос на 44%. Этому способствовала привлекательная цена китайского ПВХ даже с учетом сложной и дорогой логистики. Большие объемы импорта сдерживаются проблемами в логистике, несмотря на сложившуюся к концу года привлекательную цену не только китайской, но и североамериканской смолы. Для российского рынка ПВХ 2021 год сложился удачно, как с точки зрения увеличения объемов производств, так и прибыли [7].

1.4 Проблема огнестойкости ПВХ-пластиков

Используя горючие материалы в повседневной жизни, важно знать, когда может возникнуть пожар и насколько вы к этому готовы. В некоторой степени могут помочь пламегасящие добавки (антипирены АП). Эти добавки не прекращают пожар, они могут подавить его распространение и возникновение новых очагов, обеспечивая время на спасение.

Опасными факторами, воздействующими на людей и на материальные ценности в соответствии с положениями ГОСТ 12.1.004-91 [15] являются:

- пламя и искры;
- повышенная температура окружающей среды;
- токсические продукты горения и термического разложения;
- дым;
- пониженная концентрация кислорода.

В процессе развития пожара различают три характерные фазы: начальную, основную и конечную. Эти фазы характерны для всех пожаров независимо от того, где произошел пожар – на открытом пространстве или в помещении. Начальной фазе соответствует развитие пожара от источника зажигания до момента, когда помещение будет полностью охвачено пламенем. В этой фазе происходят распространение горения, нарастание температуры в помещении и снижение плотности газов в нем. При этом количество удаляемых газов через проемы больше, чем количество поступающего воздуха вместе с перешедшими в газообразное состояние горючими веществами и материалами. Воздух и продукты горения в помещении увеличиваются в объеме, создается избыточное давление до нескольких десятков паскалей, в результате чего газовая смесь выходит из него через не плотности в стыках строительных конструкций, зазоры в притворах дверей, окон, воздуховоды и др. отверстия. Горение поддерживается кислородом воздуха, находящимся в помещении, концентрация которого постепенно снижается. Если помещение достаточно изолировано от окружающей среды, например, не нарушено остекление оконных проемов или они вообще отсутствуют, плотно закрыты двери и перекрыты заслонки на воздуховодах, развитие процесса горения в нем может замедлиться или прекратиться вообще. В противном случае в начальной фазе горение распространяется на значительную площадь помещения, прогреваются конструкции и материалы, среднеобъемная температура в помещении достигает 200–300 °С, в дыму возрастает

содержание оксида и диоксида углерода, происходит интенсивное дымовыделение и снижается видимость. В зависимости от объема помещения, степени его герметизации и распределения пожарной нагрузки начальная фаза продолжается 5–40 мин (иногда до нескольких часов). Эта фаза, как правило, не оказывает существенного влияния на огнестойкость строительных конструкций, поскольку температура пока еще сравнительно невелика. Вследствие того, что линейная скорость распространения пламени – величина непостоянная и зависит от многих факторов, в том числе от фазы, при практических расчетах геометрических параметров пожара в расчете сил и средств пожарной охраны в первые 10 мин развития в закрытых помещениях она принимается с коэффициентом 0,5. Уменьшение линейной скорости развития пожара в 2 раза отражает факт замедления процесса горения в первой фазе. Основной фазе в помещении соответствует повышение среднеобъемной температуры до максимума. Происходит активное пламенное горение с потерей массы пожарной нагрузки; скорость выгорания непрерывно увеличивается и достигает максимальной величины. В этой фазе сгорает от 80 % до 90 % объемной массы горючих веществ и материалов, температура и плотность газов в помещении изменяются во времени незначительно. Данный режим развития пожара называется квазистационарным (установившимся), при этом расход удаляемых газов из помещения приблизительно равен притоку поступающего воздуха и продуктов пиролиза. На конечной фазе температура постепенно снижается, скорость выгорания резко падает, процесс характеризуется догоранием тлеющих материалов и конструкций. Количество уходящих газов становится меньше, чем количество поступающего воздуха и продуктов горения [16, 17].

1.4.1 Особенности горения полимерных материалов

Горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс, включающий как химические реакции деструкции,

сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к образованию двух основных типов продуктов: газообразные вещества (горючие и негорючие) и твердые продукты (углеродсодержащие и минеральные). При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и другие продукты.

Специфической особенностью химии пламени является наличие сложного пространственного распределения температуры и концентраций исходных и промежуточных веществ, и продуктов, а также для большинства полимеров (а тем более полимерных материалов) - наличие огромного числа разнообразных продуктов деструкции как в конденсированной, так и в газовой, предпламенной области.

Процессы горения полимеров делятся на обычное газовое и гетерогенное горение, или тление. В первом случае большая часть тепла, ответственного за поддержание самостоятельного химического превращения, выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимера. При этом область максимальной скорости выделения тепла (газовое пламя) обычно отстоит от поверхности на расстояние порядка миллиметров и более в зависимости от конкретных условий горения. Поверхность полимера в таком случае оказывается значительно холоднее области газового пламени. Температуры поверхности составляют 400 – 650 °С, а максимальные температуры в газовой фазе достигают 1100 – 1200 °С и более. При тлении же все тепло выделяется, главным образом, в поверхностном слое конденсированной фазы, где и наблюдаются максимальные температуры (800 – 900 °С).

При горении органических полимерных материалов окислителем является кислород воздуха, а горючим - водород и углеродсодержащие газообразные продукты деструкции полимера, которые в результате

окисления превращаются в воду и углекислый газ или - при неполном окислении - в угарный газ (CO). Потоки горючего и окислителя в этом случае пространственно разделены, и химическая реакция их взаимодействия обычно лимитируется подачей реагентов к пламени диффузией или конвекцией. Газовое пламя носит тепловой характер, то есть его существование определяется наличием достаточно большого теплового эффекта при сгорании продуктов деструкции полимера и сильной температурной зависимостью скорости реакции окисления (большого значения эффективной энергии активации). При горении полимеров наблюдаются критические явления, характерные вообще для процессов горения. Снижение температуры пламени по тем или иным причинам приводит к скачкообразному переходу от одного режима окисления - горения - к другому - очень медленному окислению. Эти режимы различаются между собой по скоростям на многие порядки. Поэтому можно говорить о существовании критических условий, определяющих границы возможного горения данного материала. Следует отметить, что эти условия зависят от геометрии образцов и пламени, температуры полимера и газовой среды и не являются абсолютными характеристиками данного материала [18].

В работах [16, 19] рассматриваются три зоны процесса горения полимеров: зона горения, зона теплового воздействия и зона задымления.

Однако большинство авторов [20-23] в процессе горения полимеров выделяют пять пространственных зон: нагрев, деструкция, воспламенение, горение и догорание.

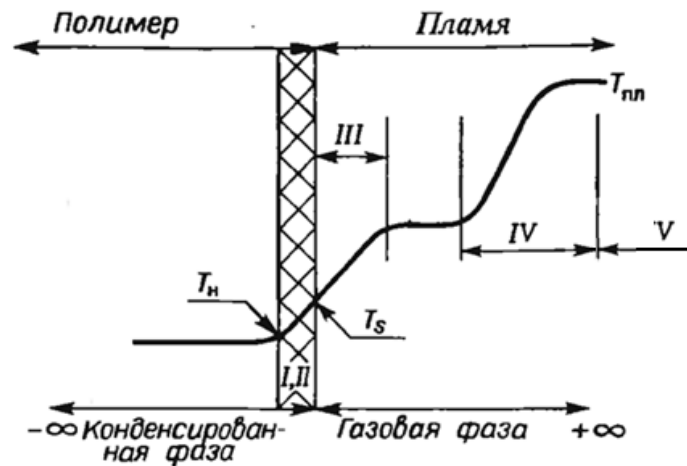


Рисунок 1.1 – Схема основных зон горения полимеров: I – зона прогрева; II – поверхностная зона, зона деструкции; III – зона воспламенения (зона «шипящей» реакции); IV – зона пламени, V – зона догорания

На первой стадии происходит взаимодействие источника зажигания с материалом. Это взаимодействие выражается в нагревании материала до физико-химических реакций, степень и скорость которого зависят от теплопроводности материала, теплоты его плавления, теплоемкости, включаемых добавок, от характера источника зажигания и его мощности. Здесь начинаются экзотермические процессы.

После чего начинается деструкция (вторая стадия) в поверхностной зоне, где протекают основные реакции разложения конденсированной фазы.

Скорость разложения (деструкции) зависит от температуры, скорости подвода энергии от источника зажигания, суммарной теплоты и условий горения. В процессе разрушения на стадии деструкции в первой и второй зонах образуются жидкости и твердое тело в виде кокса; в третьей, четвертой и пятой фазах - горючие и негорючие газы, дым.

На стадии воспламенения (третья стадия) определяющим параметром является температура, в частности температура воспламенения соединений, образовавшихся при деструкции; температура отходящих газов. В этой области возникает пламя или факел, который распространяется в

определённой области, называемой фронтом пламени. Также эта зона называется зоной «шипящей» реакции, где низкомолекулярные вещества, выделившиеся при газификации конденсированной фазы (К-фазы), смешиваются с нагретым воздухом, разлагаются и окисляются под действием кислорода и свободно радикальных частиц; визуально наблюдается в виде темной области в пламени.

Четвёртая стадия горения может развиваться в случае выделения избытка тепловой энергии, если её достаточно поступает в предпламенную зону и в зону деструкции и, если в зоне имеется достаточная концентрация горючих веществ и окислителя. Здесь выделяется основная часть тепловой энергии, наблюдаются максимальная температура и световая эмиссия.

Выделяют пятую стадию процесса догорания, в результате больших тепловых потерь скорость горения становится малой, и материал начинает остывать раньше, чем превратится в газообразные продукты сгорания. Этому способствует усадка, плавление и коксование полимера. Первые два явления могут способствовать горению. Коксование, как правило, приводит к прекращению горения материала.

Другой точкой зрения в вопросе горения полимеров распространена неоднократно подтвержденная экспериментально модель, предложенная в работе [24], согласно которой процесс начинается с поглощения полимером тепловой энергии, поступающей с тепловым потоком извне. Под воздействием этой теплоты развиваются реакции деструкции, приводящие к разложению полимера на горючие жидкие и газообразные продукты, а также твердый остаток. Теплота, выделяющаяся в результате протекания таких реакций, не успевает отводиться наружу, разогревает полимер и еще более ускоряет деструкцию. Далее наступает экзотермическая стадия сгорания выделившихся жидких и, главным образом, газообразных продуктов.

Следует отметить, что недостатком схемы, изображенной на рисунке 1.4, является то, что она выделяет лишь общие особенности процесса

горения, не выявляя специфических явлений, характерных для горения полимеров.

Гораздо более полной представляется схема, предложенная в работе [24] (рисунок 1.2). Принципиальным её достоинством является детализация процесса, позволяющая предварительно обозначить пути снижения горючести: увеличение теплоты газификации; уменьшение теплового потока на полимер за счет повышения теплопотерь, уменьшения теплоты горения, понижения температуры пламени вследствие разбавления его негорючими продуктами.

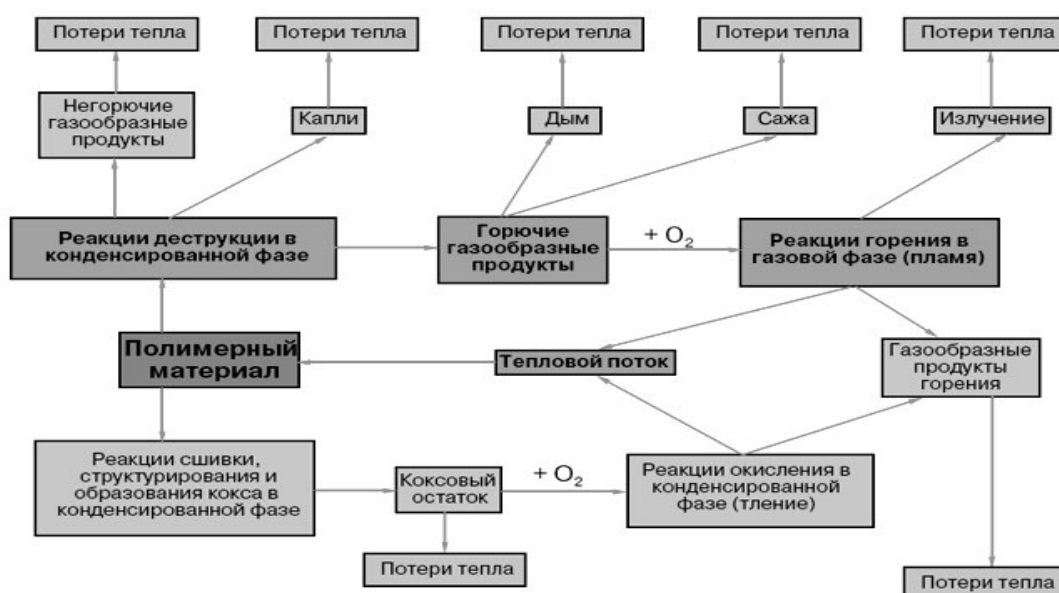


Рисунок 1.2 – Схема горения полимеров

Процесс горения полимеров возникает чаще всего в результате воспламенения летучих соединений в газовой фазе, хотя, как это следует из вышесказанного, он может начаться и вследствие гетерогенной реакции на поверхности раздела фаз. При этом возможны два основных режима зарождения горения: 1) самовоспламенение за счет протекания реакции во всем объеме полимера; 2) вынужденное воспламенение (зажигание) за счет протекания реакции в небольшом объеме полимера под действием внешнего источника с дальнейшим воспламенением всей системы [25]. Для полимеров

наиболее характерен режим зажигания. Поэтому критические условия воспламенения в значительной степени определяются источником зажигания и условиями окружающей газовой среды [26].

Все эти модели основаны на том, что из полимера при действии на него теплового потока выделяются летучие соединения со скоростью, пропорциональной мощности теплового потока; температура поверхности полимера определяется условиями пиролиза. При этом продукты пиролиза смешиваются с окислителем, и образуется предварительно перемешанная газовая смесь, которая по достижении критических условий воспламеняется. Время релаксации процессов в газовой фазе намного (почти на четыре порядка) меньше времени распределения теплоты в конденсированной фазе (К-фаза), а время задержки зажигания (от момента подвода внешнего источника до момента воспламенения в отсутствие последнего) определяется временем создания прогретого слоя в К-фазе [27].

Химические процессы, происходящие при деструкции полимеров, подразделяют на первичные и вторичные. К первым относят реакции отщепления и окисления. Ко вторым - процессы, происходящие под действием образовавшихся при деструкции активных химических частиц, процессы циклизации, конденсации и структурирования [28, 29, 30-33].

Полимеры разрушаются в зоне пиролиза за счёт реакций элиминирования (дегидратации, дегидрогалогенирования и др.) и деполимеризации.

В присутствии кислорода воздуха структурирование полимерных материалов ускоряется. При воздействии тепла скорости дегидрохлорирования и последующего сшивания, возрастают. При плавлении термопластов или продуктов деструкции скорость горения материала может увеличиваться. Однако в том случае, если при плавлении осуществляется значительный отвод тепла, то нагрев и деструкция уменьшаются, и это в свою очередь приводит к снижению горючести [30].

Разложение органического связующего в пластмассах сопровождается поглощением тепла, образованием газообразных продуктов разложения, формированием пористой сильно изрытой структуры поверхностного слоя. Стенки пор и внутренних каналов представляют собой спечённые и частично разрушенные волокна наполнителя, между которыми находятся твёрдые частички кокса - второго конечного продукта термического разложения органического связующего [20].

1.4.2 Особенности горения полимерных пленок и покрытий

Поскольку пленки и покрытия с точки зрения их химической природы являются органическими полимерными веществами, их пиролиз и горение в целом подчиняются всем общим закономерностям, характерным для высокомолекулярных соединений и описанным выше. В то же время для пленочного состояния полимеров существенна и своя собственная специфика, которая проявляется в основном в распространении пламени (РП) и особенностях предельных явлений при горении пленочных материалов. Распространение пламени по поверхности полимерного материала — наиболее частый вид горения чрезвычайно важный с точки зрения развития пожара. Обычно распространение пламени по поверхности разделяют на два случая. Первый, когда толщина пленки значительно больше толщины прогретого слоя, относится к термически толстым топливам. Обычно при ламинарном горении полимерные материалы рассматривают как термически толстые топлива при толщинах более 3 мм. Если толщина прогретого слоя соизмерима с толщиной образца, полимерные материалы относят к термически тонким. Следовательно, один и тот же полимер может представлять собой и термически тонкое, и термически толстое топливо, в зависимости от толщины образца, а также от условий горения, поскольку толщина прогретого слоя зависит от кинетики химических процессов в кромке пламени и тепломассопереноса.

Распространение пламени — сложный физико-химический процесс, который можно разбить на ряд стадий: 1) прогрев полимера, 2) газификация полимера; 3) экзотермическая реакция окисления летучих продуктов разложения (с образованием видимого пламени), 4) передача теплоты от топлива к полимеру. Все известные модели РП включают различные ограничения с целью упростить уравнения и получить аналитические решения.

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные теоретические модели РП. Одна из первых таких моделей была предложена де Рисом как для термически тонких. Так и для термически толстых полимерных топлив. Типичная схема распространения пламени (рис 1.3) включает следующие основные стадии.

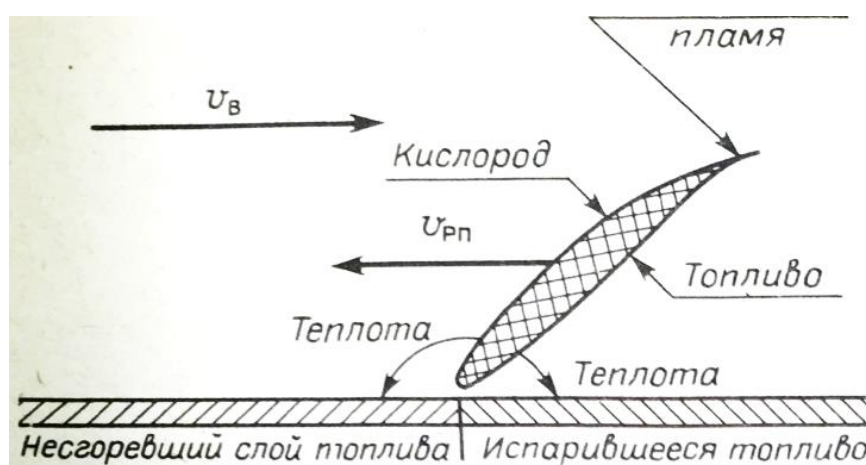


Рисунок 1.3 – Физическая модель распространения пламени

Теплота из пламени поступает к свежему полимеру. Когда определенная часть последнего достаточно прогреется, происходит его газификация. Получившееся газообразное топливо вступает в реакцию с окислителем в зоне пламени. Часть теплоты, выделившейся при сгорании, поступает к новому участку полимера, поддерживая тем самым горение, и т. д. Основная посылка де Риса заключается в том, что горение идет исключительно в газовой фазе и связано с диффузионным пламенем, которое очень

близко примыкает к поверхности топлива. В целом скорость горения контролируется только диффузией, а не скоростью химических реакций. Следовательно, лимитирующей стадией полагается тепломассоперенос, время которого намного больше, чем время химической реакции [18].

1.4.3 Особенности процессов деструкции при горении ПВХ-материалов

Одной из уникальных характеристик ПВХ является его огнестойкость. Есть два основных механизма, ответственных за присущую ПВХ огнестойкость. По первому из них при разложении ПВХ-полимеры, вызванного выделяющимся при горении теплом, образуется хлористых водород и помогает образованию угля в ПВХ-полимере. По второму механизму хлорсодержащие радикалы могут проникать во фронт пламени в процессе горения и выступать как поглотители свободных радикалов, уменьшая таким образом эффективность реакций горения [2]. Одной из главных причин изучения термического разложения полимеров является его влияние на сохранение полимерами эксплуатационных свойств при нагреве [12].

Для возникновения горения газы, выделяемые при термическом разложении, должны сгорать и затем возвращать достаточное количество тепла материалу для продолжения производства горючих газов или летучих веществ. Поэтому если материал продолжает гореть, мы имеем саморазвивающийся процесс до тех пор, пока тепло, передаваемое обратно к полимеру, вызывает дальнейшее термическое разложение (дальнейшее производство воспламеняемых летучих веществ). На следующей стадии эти продукты разложения экзотермически реагируют с кислородсодержащими частицами в атмосфере (обычно со свободными радикалами $\text{OH}\cdot$ или $\text{O}_2\text{H}\cdot$), окружающей конденсированную фазу полимера, для производства тепла. На последней стадии для завершения цикла часть тепла, произведенного горящими материалами, передается назад к полимеру и вызывает еще

большее термическое разложение. Горящие газообразные продукты обычно генерируют пламя (преимущественно с выделением света и сажи).

Полимер + Тепло → Продукты термического разложения.

Продукты термического разложения + Кислородсодержащие радикалы →
→ Продукты горения + Тепло.

Формирование летучих веществ из полимера — это сложный процесс, поскольку материал в конденсированной фазе практически нелетучий, и необходим химический распад на более мелкие молекулы, которые могут испаряться. В большинстве случаев твердый полимер разрушается на более мелкие молекулярные фрагменты, состоящие из нескольких химических частиц. Более легкие фрагменты испаряются медленно, в то время как более тяжелые молекулы некоторое время остаются конденсированными (в твердой или жидкой фазе). Частицы, остающиеся в конденсированной фазе, могут подвергаться дальнейшему термическому разложению на более легкие фрагменты, которые, в свою очередь, являются более легко испаряемыми. Немногие полимеры разлагаются полностью, так что фактически не остается никакого твердого остатка. Однако, большинство полимеров оставляют после себя твердый остаток, который может быть органическим (уголь), неорганическим (на основе гетероатомов (неуглеродных атомов) из исходной полимерной смолы или смеси) или их комбинацией. Коксующиеся материалы, такие как дерево или ПВХ, оставляют в остатке много исходного углерода, часто в виде пористого карбонизированного осадка [12].

Процесс горения полимеров и пластмасс на их основе во многом зависит от их строения. Термопласты, то есть пластмассы на основе линейных полимеров (ПЭ, ПВХ, полистирол и др.) под действием источника зажигания плавятся и растекаются, что способствует распространению горения и быстрому увеличению площади пожара [52]. Особенно опасно стекание горящих капель с конструкций из пластмасс или отделки помещений, поскольку это ведет не только к распространению пожара, но и значительно затрудняет его тушение. Растекание расплавленных полимеров

и пластмасс при горении указывает на то, что скорость их выгорания меньше скорости плавления. Пластмассы на основе термореактивных полимеров под действием источника зажигания не плавятся, а разлагаются с образованием паров и газов.

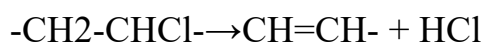
Другими особенностями горения полимеров и пластмасс являются: излучающие способности пламени, большая плотность дыма (количество твердых частиц в единице объема) и наличие в дыме токсичных продуктов [52, 53]. Общим токсичным компонентом продуктов горения полимеров является оксид углерода.

Дым представляет собой дисперсную систему, твердые частицы которой, как и ядовитые газы, вредны для человека. Зоны задымления при пожаре в зданиях (сооружениях), внутри помещений и на открытых пространствах имеют свои особенности. Внутри помещений объем (площадь) зоны зависит от условий распространения потоков продуктов горения и газообмена с внешней средой, а также от свойств горящих веществ и материалов. Продукты сгорания, поднимающиеся над зоной горения в виде конвективной (тепловой) струи, образуют в верхней зоне под перекрытием, слой дыма. При повышенном давлении в этой зоне газообразные нагретые продукты горения устремляются из горящего помещения через различные проемы и щели в атмосферу или в смежные и вышерасположенные помещения.

Кроме того, в них могут присутствовать хлористый водород, метан и другие углеводороды. Состав газообразных и жидких веществ, образующихся при разложении полимеров, зависит от температуры и наличия кислорода. Наиболее опасным периодом является период от начала термического разложения до температуры самовоспламенения поскольку выделяющиеся в это время вещества наиболее активны и концентрации их значительно выше предельно допустимых [13].

Существует несколько общих классов химических механизмов, важных для термического разложения полимеров: 1) случайное деление цепи, при

котором цепь делится в случайных местах; 2) Концевое разделение цепи, при котором отдельные мономерные звенья успешно удаляются с конца цепи; 3) расщепление цепи, при котором отщепляются атомы или группы, не являющиеся частью полимерной цепи (или основное цепи); 4) сшивание, при котором возникают связи между полимерными цепями. Термическое разложение ПВХ в основном происходит путем расщепления цепи, при котором выделяются частицы хлористого водорода (HCl), за чем часто следует некоторое сшивание. Расщепление цепи вызывает потерю малых молекул, обычно летучих (в случае ПВХ выделяемой молекулой является HCl), по реакциям, которые «отщепляют» боковые заместители от основной цепи и образуют небольшие молекулы. Как показано на схеме, остаток содержит значительно больше углерода, чем в исходном полимере. Однако, в то время как расщепление цепей ПВХ приводит к образованию гидрированного остатка:



Таким образом, расщепление цепей преимущественно вовлекает боковые цепи или группы, тогда как деление цепей в основном вовлекает атомы основной полимерной цепи. При термическом разложении ПВХ за расщеплением цепей часто следует сшивание, при котором образуются связи между смежными полимерными цепями. Этот процесс также увеличивает образование остатка, поскольку он генерирует более плотную не очень летучую структуру.

При термическом разложении ПВХ количественное выделение ПВХ происходит в диапазоне от 225 до 275 °C [12].

Исследована термическая деструкция ПВХ и проведено моделирование совместно протекающих при этом процессов дегидрохлорирования и сшивания макроцепей. Результатом дегидрохлорирования является формирование в макромолекулах набора полиеновых последовательностей различного строения и различной длины. Процесс структурирования ПВХ при термодеструкции обуславливают не взаимодействием полиеновых

блоков между собой, как предполагалось ранее [12], а взаимодействием полиенов с другими ненасыщенными группировками в макроцепях ПВХ. Показано, что такими группировками могут быть ненасыщенные концевые группы и внутренние р-хлораллильные группировки, образующиеся в процессе термодеструкции ПВХ при статистическом элиминировании HCl из нормальных звеньев макроцепи и трет-хлорных группировок. Описание реакции сшивания макроцепей при термодеструкции ПВХ как вторичной реакции, протекающей по механизму Дильса-Альдера, позволило авторам объяснить такие экспериментальные закономерности структурирования ПВХ, как: зависимость времени начала гелеобразования от содержания карбонилаллильных группировок в полимере, линейное накопление поперечных связей и линейный выход геля во времени деструкции.

1.5 Интумесцентные покрытия

Интумесцентные покрытия представляют собой сложные композиции, состоящие из полимерного связующего и целого ряда добавок для обеспечения вспенивания, необходимой вязкости и быстрой карбонизации при нагреве.

1.5.1 Механизм действия

Механизм действия вспучивающихся покрытий основан на поглощении большого количества тепла за счет разрушения (уноса массы) этих покрытий. Поглощаемое тепло идёт на нагрев материала, а также на различные фазовые и химические превращения, что приводит к снижению подходящего к защищаемой поверхности теплового потока.

Эти покрытия при воздействии огня образуют пористый пенококс, увеличивая свою толщину в десятки раз. Образующийся кокс имеет низкую

теплопроводность и какое-то время защищает основной материал или конструкцию от теплового потока.

Огнетеплозащитная эффективность покрытий вспучивающегося типа обусловлена различными факторами:

- эндотермическим отводом тепла, расходуемого на различные фазовые и химические превращения ингредиентов в процессе образования пенококсового слоя. Выделяющиеся при этом газообразные продукты, такие, как аммиак, углекислый газ, азот, пары воды, проходя через нагретые слои формирующегося пенококса, значительно охлаждают его, отводя тем самым значительную долю энергии;

- термическим сопротивлением образующегося пенококса, зависящим от его теплопроводности, термостабильности, толщины, строения, жесткости, кинетики и условий его получения;

- способностью отражения (поглощения) падающего теплового потока поверхностью образующегося пенококса. Вспененный кокс также ограничивает диффузию летучих продуктов деструкции полимера к пламени и, наоборот, кислорода воздуха к поверхности разлагающегося полимера. Увеличение выхода карбонизированных продуктов и толщины пенослоя уменьшает количество поступающих в зону горения летучих веществ, «снижает интенсивность теплового потока к нижележащим слоям покрытия». Увеличение термостойкости кокса приводит к росту температуры его поверхности и способствует повышению затрат на нагрев. Морфология кокса влияет на его теплопроводность, проницаемость, способность к выгоранию и тлению.

На начальной стадии процесса образования теплоизоляционного слоя (пенококса) происходит размягчение полимерного связующего с одновременным эндотермическим разложением газообразователей. Часть газа при этом расходуется на плавление антипиренов, что приводит к снижению скорости прогревания защищаемого материала до критических температур. Действие антипиренов основано на плавлении легкоплавких

веществ, входящих в состав материала, или на термическом разложении веществ, выделяющих газы, не поддерживающих горение.

На второй стадии процесса образования пенококса начинается объемное увеличение слоя огнезащитного покрытия, далее - постепенное обугливание верхних слоев образующейся пенной массы, которое приводит к образованию жесткой структуры. На этой стадии играет важную роль термостойкий наполнитель (меламин и т. п.), который при температуре выше 450 °С образует конденсированную структуру, повышая тем самым устойчивость вспененного угольного слоя к воздействию температур до 700 °С. Окончательная стадия процесса характеризуется постепенным выгоранием угольного слоя пены с последующим его механическим разрушением и превращением в пепел.

Таким образом, стабильный интумесцентный материал ограничивает образование газообразного топлива, распространение тепла и приводит к самозатуханию в стандартных условиях.

1.5.2 Основные компоненты огнетеплозащитного покрытия

Источник кислоты. Кислота должна быть способна дегидратировать углеродсодержащий полимер. Освобождение кислоты из ее источников должно происходить при относительно низких температурах, в частности, ниже температуры разложения источника углерода. Относительная эффективность компаундов с данной кислотой зависит, конечно, от кислотности.

Отмечено, что фосфорная кислота в огнезащитном применении более эффективна, чем серная и азотная. Несомненное отличие этих кислот заключается в их точке кипения. Азотная кислота легко летуча при термическом воздействии, температура кипения серной кислоты более высока, но давление паров фосфорной кислоты очень мало, особенно при температурах ниже 600 °С. Низкокипящие кислоты покидают систему при

низкой температуре и поэтому неэффективны. Использование органофосфорных продуктов целесообразно, если органические участки встраиваются в структуру пенококса, а их освобождающиеся радикалы, конечно, вносят меньший вклад в процессы вспучивания и коксообразования.

Распространенными кислотными составляющими также являются соли серной и борной кислот, в том числе сульфаты аммония, бораты щелочных металлов [15].

Источник углерода (углеводородное соединение). Важное условие формирования карбонизованной вспененной массы при контакте покрытия с огнем - наличие компонента, обуславливающего образование углеродного каркаса. Эту функцию должны выполнять пленкообразующие полимеры. Эффективность потенциальных углеродных источников зависит от содержания в них углерода и количества реакционноспособных групп. Количество углерода определяет массу золы, которая может быть получена, тогда как содержание гидроксильных групп определяет скорость дегидратации, а значит, и скорость образования пены. Эти два свойства потенциального материала являются, в общем, обратно пропорциональными, то есть чем выше содержание углерода, тем меньше количество реакционно-активных центров.

Следует отметить, что основными катализаторами процесса карбонизации выступают кислотные компоненты покрытий [15].

Вспенивающие агенты. Вспенивающие агенты должны разлагаться при надлежащей температуре и выделять достаточно большое количество газа. Эта температура зависит от системы, в которой используется агент.

Вспенивающимися агентами пенногенных покрытий могут быть азобисизобутиронитрил, неорганические и органические соли, разлагающиеся с выделением газообразных продуктов [15].

Следует отметить, что большинство используемых компонентов играют, по меньшей мере, две функции в системе.

В процессах вспенивания определенные реакции должны протекать в надлежащей последовательности [11, 15]. Кислая соль, разлагаясь, должна образовать дегидратированную кислоту, которая, в свою очередь, должна реагировать с источником углерода. Далее, углеродсодержащий полимер должен начать карбонизоваться синхронно с выделением газа из газообразующего агента. Если любая из этих реакций не произойдет в требуемое время, вспенивания не будет. Таким образом, температуры, при которых реакции имеют место, чрезвычайно важны.

Полимеры, выполняющие функцию связующего (пленкообразователя) во вспенивающихся огнезащитных составах, принимают самое активное участие в создании пенококса, как и низкомолекулярные углеводороды, с той лишь разницей, что для участия в создании пенококса они сначала должны быть фрагментированы в ходе термоокислительной и термической деструкции. По-видимому, большую роль играют процессы образования карбонильных соединений и гидропероксидов в процессе термоокислительной деструкции.

Подчеркнем также, что, кроме рассмотренных компонентов, принципиальное значение для формирования вспененного кокса имеют минеральные наполнители как зародышеобразователи, т. е. их природа, количество в единице объема и дисперсность. Наполнители могут выполнять три различных функции в огнезащитных вспенивающихся композициях: зародышеобразователя парогазовой дисперсной фазы (пены), газообразующего агента и элемента жесткого каркаса.

В огнезащитных составах широко используются расширяющиеся при нагревании компоненты. К ним выдвигается ряд требований: высокая степень расширения; вспучивание должно начинаться в температурной области, соответствующей интенсивной термодеструкции ОВК или при более низких температурах; эндотермичность протекающих процессов. Практически важное термохимическое требование к расширяющимся ингредиентам - их термоустойчивость, т.е. отсутствие потерь массы, формы,

выделения тепла при воздействии теплового потока и нагреве материала до температур, предшествующих окислению [25].

Большой интерес представляют расширяющиеся или интеркалированные графиты (ИГ). Они могут быть получены действием серной или азотной кислоты на кристаллический графит, произвольно в присутствии окислителя, например, перекиси водорода. Подобные графиты получают также электрохимическим методом [25]. ИГ недорог и доступен в диапазоне различных температур расширения. Он сохраняет также желательные характеристики теплостойкости твердого графита, и расширяется достаточно, чтобы быть использованным в ОВК вспучивающегося типа.

1.6 Способы придания огнестойкости полимерам и полимерным материалам

Существует несколько способов придания огнестойкости полимерам и полимерным материалам. Синтез огнестойких полимеров является сложной задачей из-за отсутствия четких принципов их создания, зависимости строения полимера и его огнестойкости. Основными направлениями являются следующие:

- 1) получение неорганических или элементоорганических полимеров, огнестойкость которых выше, чем огнестойкость органических;
- 2) получение огнестойких органических полимеров полимерными превращениями за счет проведения галогенирования, фосфорирования и других процессов, карбонизации, графитизации и т. д., в результате чего в цепи полимеров вводятся фрагменты, способствующие снижению горючести;
- 3) получение полимеров из мономеров, содержащих антипирены группы атомов.

Второй и третий способы получили развитие после накопления данных о влиянии антипиренов на огнестойкость полимерных материалов, получаемых из обычных органических полимеров. Второй способ осуществляют химически (полимер аналогичные превращения) или технологически (химически активные антипирлирующие добавки являются компонентами полимерного материала и изменяют состав и структуру полимера, часто и других компонентов в процессе переработки полимерного материала в изделия).

4) получение полимеров с минимальным содержанием водорода или вовсе без водорода.

Огнестойкие полимерные материалы получают из огнестойких или обычных (выпускаемых промышленностью в большом объеме) полимеров. Основными способами придания огнестойкости полимерным материалам являются следующие:

- использование огнестойких полимеров;
- введение антипиренов (особенно наноразмерных, инертных и химически активных антипирлирующих модификаторов) в процессе получения полимерного материала;
- введение наполнителей, в том числе выполняющих роль инертных антипиренов, особенно наноразмерных;
- огневая защита полимеров, полимерных материалов и изделий из полимерных материалов (огнезащитные, в том числе «вспучивающиеся» покрытия).

Последние три направления являются основными в получении огнестойких полимерных материалов и существенно преобладают над целенаправленным использованием огнестойких полимеров для получения полимерных материалов. Применение того или иного способа придания огнестойкости зависит от ряда требований, прежде всего определяющих изменение технологических и эксплуатационных свойств. Так, в одинаковой степени можно снизить горючесть полиэтилена его хлорированием,

введением антипиренов и антипирящих составов. Хотя первый способ более эффективен, из-за снижения электрической прочности хлорированного полиэтилена целесообразнее введение антипиренов. Для придания огнестойкости полимерным материалам часто используют несколько способов [34].

Чтобы найти подход к решению проблемы воспламеняемости и дымообразования, необходимо понять, как распространяется огонь. Есть несколько способов достижения желаемой скорости горения; простейшим путем показать это является треугольник распространения пламени (рис. 1.4). Все три стороны треугольника равны.



Рисунок 1.4 – Треугольник распространения пламени

При изменении любой из трех переменных, развитие пожара может быть прекращено в точке гашения. Чаще других встречаются следующие механизмы действия АП.

Паровая фаза. Антипиренами, активными в паровой фазе, являются те, которые разлагаются на поглотители свободных радикалов, уменьшая огнеопасность горючих газов. Такой механизм типичен для галогенсодержащих композиций, где бромистый водород или трехгалогидная сурьма мешают наиболее реакционно – способным элементам (обычно это радикалы ОН, атомы Н или атомный кислород), являющихся ключевым моментом стадий разветвления в химии огня. Другие источники таких галогенов, как йод и фтор, не столь эффективны, так как они либо слишком нестабильны, либо дороги (йод), либо слишком прочно связаны (фтор),

чтобы быть использованными в качестве парофазных антипиренов. Важную роль в эффекте парофазных антипиренов играет и физическое действие галогенных АП (действуют в качестве поглотителей тепла).

Твердая (конденсированная) фаза. Твердофазные пламегасители изменяют физические характеристики горения за счет образования изоляционного противопожарного барьера или за счет изменения морфологии поверхности, что создает помеху выделению или образованию горючих газов. Этот механизм обычно присущ АП на основе фтора.

Эндотермические. Эндотермические добавки при разложении могут рассеивать или поглощать тепло, вызывая разбавление источника горения инертными газами (обычно водой) и/или понижение температуры фронта пламени. Примерами таких веществ являются гидратированные минеральные наполнители, такие как тригидрат алюминия (ТГА) или гидроксид магния и меламин или его соли (фосфаты, цианогураты и т.д.). Часто огнегасящие системы используют сочетания этих механизмов для снижения шансов развития пожара.

1.7 Антипирирующие составы

Действие антипиренов основано на изоляции одного из источников пламени – тепла, горючего или кислорода. Для защиты изделий из пластмасс обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом. Опыт показывает, что самое опасное при пожаре – это густой дым и токсичные продукты горения, поэтому в последнее время разработки в области антипиренов направлены именно на предотвращение образования дыма и токсичных газов [9].

Антипирены должны удовлетворять следующим требованиям:

- совмещаться с материалом и не мигрировать на его поверхность;
- не ухудшать механические и другие физические характеристики материала;

- не разлагаться при переработке материала и эксплуатации изделия;
- быть нетоксичными, не выделять при горении токсичных продуктов и уменьшать дымообразование [18].

Антипирены делятся на 3 большие группы:

- добавки, химически взаимодействующие с полимером;
- интумесцентные добавки;
- добавки, механически смешиваемые с полимером.

Добавки первого типа применяются в основном для реактопластов (эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных и т.п. смол). В полиэфирных смолах чаще используется дибромнеопентил гликоль (DBNPG), а для эпоксидных смол лучшей системой признаны органические соединения фосфора. Эти соединения встраиваются в химическую сетку реактопластов и не ухудшают физико-механических свойств изделий.

Добавки второго типа останавливают горение полимера на ранней стадии, т. е. на стадии его термического распада, сопровождающегося выделением горючих газообразных продуктов. Интумесцентный процесс заключается в комбинации коксообразования и вспенивания поверхности горящего полимера. Образующийся вспененный ячеистый коксовый слой, плотность которого уменьшается с ростом температуры, предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени.

Добавки третьего типа применяются для термопластов, реактопластов и эластомеров. Существует несколько типов таких добавок, из которых наиболее распространены три: галогенсодержащие, фосфоросодержащие и гидроксиды металлов [9].

Желательно также, чтобы антипирены были бесцветными, атмосферостойкими, обладали высокими диэлектрическими показателями [35].

Ниже рассмотрим основные виды антипиренов.

1.7.1 Галогенсодержащие антипирены

Широко применяются в полимерных покрытиях галогенсодержащие замедлители горения. Действие галогенсодержащих антипиренов проявляется в основном в предпламенной зоне и, в меньшей степени, в К-фазе. При этом они играют существенную роль в химических процессах, протекающих как в газовой (ингибирование горения), так и в твердой (способствует процессам коксования) фазе [36]. Эффективность галогенсодержащих антипиренов возрастает в ряду $F < Cl < Br < I$. Чаще всего в качестве антипиренов применяются хлор- и бромсодержащие соединения, так как они обеспечивают наилучшее соотношение цена/качество. Номенклатура и объём использования бромсодержащих антипиренов больше, чем хлорсодержащих [18].

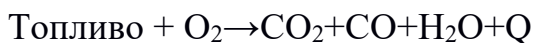
Алифатические соединения брома более активны, но менее стабильны при переработке, поэтому наиболее широко распространены ароматические бромсодержащие антипирены.

Хлорсодержащие антипирены относительно дешевы, обладают высокой светостабильностью, но требуется большое количество антипиренов данного типа для достижения желаемого класса пожаробезопасности. Они, в целом, менее термостабильны, по сравнению с бромсодержащими, и более склонны вызывать коррозию оборудования [37].

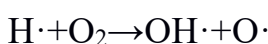
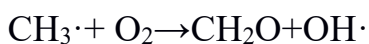
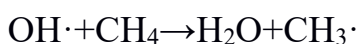
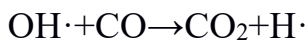
Механизм действия галогенсодержащих антипиренов

В результате термической деструкции полимеров выделяются летучие продукты распада, содержащие группы C-C и C-H, которые образуют свободные радикалы, вступающие в реакцию с кислородом. Полагают, что способность к возгоранию и скорость распространения пламени зависят от скорости образования радикалов $HO\cdot$. Реакции, приводящие к образованию CO_2 и H_2O сильно экзотермичны, т.е. проходят с выделением большого количества тепла. Это тепло создаёт условия для автоускорения реакций окисления и последующего горения. При высоких температурах антипирены

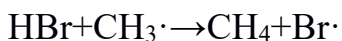
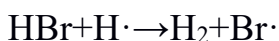
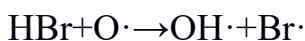
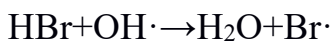
RX разлагаются с образованием галогенрадикалов, реагирующих преимущественно с очень активными радикалами HO•. Ниже приведена типичная схема химического механизма ингибирования на примере добавки HBr:



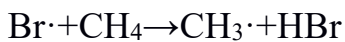
Реакция продолжения и разветвления цепи:



Ингибирование:



регенерация ингибитора:



Эффективность галогенсодержащих соединений определяется тем, насколько легко могут диссоциировать связи C–X. То есть, эффективность антипирена зависит не только от содержания галогена, но и от радикала, к которому он присоединён.

Однако образование достаточно плотного коксового слоя у галогенсодержащих полимерных материалов сильно затруднено из-за большого газовыделения, поэтому галогенсодержащие антипирены наиболее эффективны в газовой фазе. Существует два подхода, объясняющих действие галогенсодержащих добавок в пламенах — химический и физический.

Сущность химического механизма, длительное время считавшегося основным, заключается в замедлении или подавлении радикально-цепных реакций в пламени. Вначале при пиролизе образуются соединения типа RHA_l_n, HNA_l или HA_l₂, которые затем переходят в газовую фазу и участвуют

в пламенных реакциях горючих газов. Возможен целый ряд таких реакций, протекающих, например, по механизму ингибирования «ловушка для радикалов», с участием кислорода, иона HAI^+

Сущность физического механизма ингибирования горения полимерных материалов галогенсодержащими антипиренами заключается в простом инертном разбавлении ингибитором горящей системы и понижении температуры пламени. Так, минимальное количество ингибитора в предварительно переметанной смеси, необходимое для предотвращения распространения пламени, составляет 70 % независимо от типа ингибитора и топлива; при этом фтор-, хлор-, бром- и иодсодержащие соединения — равноэффективны. Аналогично проявляется влияние количества ингибиторов на КИ в применении к диффузионным пламенам: независимо от типа ингибитора (фтор-, хлор- или бромсодержащего) и топлива для срыва пламени необходимо одно и то же количество антипирена ($77 \pm 2 \%$). Отсюда следует, что галогены практически не различаются по эффективности, а механизм ингибирования одинаков как в предварительно перемешанных, так и в диффузионных пламенах [36].

Введение галогенсодержащих ингибиторов приводит к увеличению массы полимера, которую необходимо газифицировать, чтобы получить тот же поток топлива. Однако ряд исследований показывает, что невозможно объяснить действие ингибитора лишь инертным разбавлением, т. е. Снижением адиабатической температуры пламени [37].

1.7.2 Фосфорсодержащие антипирены

Фосфорсодержащие соединения могут быть органическими и неорганическими. В настоящее время только эфиры фосфорных кислот составляют более 15 % всех антипиренов-добавок. Они активны в газовой или конденсированной фазе, а иногда и в обоих. Введение фосфорсодержащих фрагментов в системы покрытий не только снижает

горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость. Фосфорсодержащие добавки являются практически единственным, предотвращающими тление [36]. Полагают, что соединения фосфора действуют в газовой фазе через образование радикалов $\text{PO}\cdot$, поглощающих активные радикалы $\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$, которые способствуют распространению пламени.

Действие в конденсированной фазе заключается в том, что при разложении антипирена образуются остатки фосфорной кислоты, которые действуют как дегидратирующий агент, способствуя образованию карбонизированных структур. При этом также может образовываться аэрозоль, способствующий дезактивации радикалов за счёт эффекта стенки.

Разложение фосфорсодержащих антипиренов на примере полифосфата аммония (рис. 1.5).

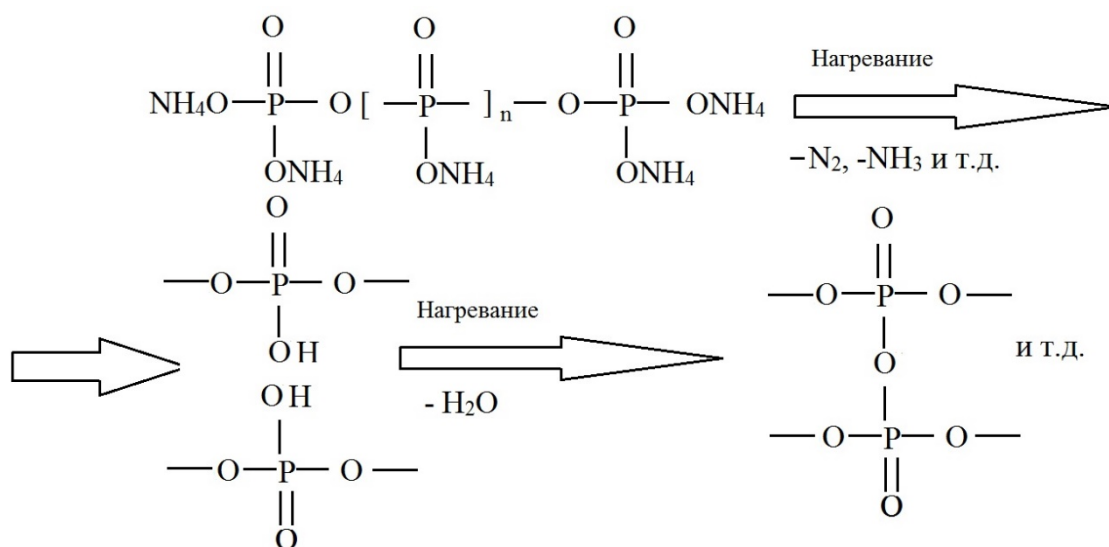


Рисунок 1.5 – Реакция разложения полифосфата аммония

В результате выделения воды, аммиака и азота происходит образование фосфорных кислот, легко конденсирующихся при высоких температурах в полифосфорные кислоты, которые образуют поверхностный стеклообразный слой.

Фосфорсодержащие антипирены можно разделить на 2 группы – галогенсодержащие и не содержащие галогенов.

Достоинство соединений, содержащих галоген и фосфор, заключается в том, что они, во-первых, отщепляя при разложении галогенрадикалы, дезактивируют по-обычному для галогенов механизму активные радикалы $\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$, и, во-вторых, способствуют образованию карбонизированных структур по описанному выше механизму.

Ко второй группе относятся красный фосфор, водорастворимые неорганические фосфаты, нерастворимый фосфат аммония и полифосфаты, органофосфаты и фосфонаты, а также фосфиноксиды [38, 29].

1.7.3 Гидроксиды металлов

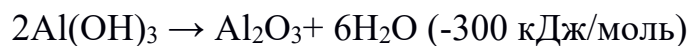
Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объёму применения (более 40 % всего объёма антипиренов). Это обусловлено их низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора. Неорганические гидроксиды легки в обращении и нетоксичны.

Правильно подобранная система на основе гидроксида металла позволяет получить дешёвый негорючий материал с небольшим количеством дыма, выделяющегося при разложении.

Гидроксиды металлов под воздействием высоких температур разлагаются с выделением воды. Реакция разложения является эндотермической, что приводит к охлаждению субстрата до температур ниже точки воспламенения. Образование воды способствует разбавлению горючих газов, выделяющихся при разложении, ослабляет действие кислорода и уменьшает скорость горения. Эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере.

Механизм действия гидроксидов металлов:

- гидроксида алюминия (разложение при 200 °C).



– гидроксида магния (разложение при 300 °С)



Эндотермическая реакция разложения, сопровождающаяся понижением температуры. Разложение сопровождается образованием воды, пары которой разбавляют горючие газы и экранируют поверхность полимера от воздействия кислорода. Образующиеся оксиды действуют как изолирующий защитный слой.

Гидроксиды металлов подходят для применения в областях, где от материала требуются стойкость к возгоранию и способность к самозатуханию. Более того, после разложения образуется теплоизолирующий слой, который также предотвращает выделение дыма [39].

1.7.4 Антипирены других классов

Меламин и его производные – небольшой, но довольно быстро развивающийся сегмент рынка. Включает в себя меламин, его гомологи и соли с органическими и неорганическими кислотами (борной, циануровой и фосфорной). Основной производитель добавок этого типа – компания DSM. Меламинсодержащие антипирены обладают комплексом ценных свойств – огнезащитное действие происходит и по физическому (эндотермическое разложение, интумесценция, разбавление горючих газов) и по химическому (поглощение радикалов и образование углеродистых структур) механизмам. Более того, меламинсодержащие соединения недороги, нетоксичны и не вызывают коррозии оборудования.

В настоящее время применяются в основном во вспененных и термопластичных полиуретанах, полиамидах. Также ведутся разработки меламинсодержащих антипиренов для полиолефинов и термопластичных полиэфиров.

Борат цинка может применяться для огнезащиты ПВХ, полиолефинов, полиамидов, эластомеров и эпоксидных смол. В галогенсодержащих системах используется совместно с оксидом сурьмы, а в безгалогенных – с гидроксидами металлов или красным фосфором. Борат цинка подавляет тлеющие уголи, так как он изменяет морфологию поверхности (образование обугленного вещества) зоны воздействия.

Кремнийорганические соединения образуют защитный слой на поверхности изделия. Модифицированные кремнийорганикой полиуретаны обладают лучшей огнестойкостью по сравнению с необработанными.

Наноккомпозиты – полимеры, наполненные слоистыми ультрамикродисперсными наполнителями, в основном, каолином. Были проведены исследования наноккомпозитов, показавшие, что скорость тепловыделения снижается на 63 % при введении 5 % ультрамикродисперсного каолина. При горении образуется слой, действующий как теплоизолятор и препятствующий выделению горючих газов.

Вспенивающийся графит. При нагревании слоя специального графита его толщина увеличивается примерно в 100 раз подобно интумесцентным добавкам. Слоистая структура графита позволяет внедрять другие молекулы между слоями, например, серную или азотную кислоту. Производители таких материалов заявляют, что при переработке антипиренов не выделяется кислоты, но, тем не менее, некоторые производители негорючих материалов используют эти добавки в сочетании с карбонатом кальция, поглощающим кислоты. Под воздействием тепла внедрённые в графит молекулы разлагаются с выделением газа, за счёт чего и происходит вспенивание.

Вспенивающийся графит может использоваться для защиты термо- и реактопластов. Обычно он используется в комбинации с фосфорсодержащими соединениями, оксидами сурьмы или гидроксидами металлов, которые создают подложку для слоя вспененного графита.

Недостатком графита является чёрный цвет и электропроводность, что ограничивает его применение [9].

1.7.5 Принципы подбора антипиренов

В настоящее время выбирают антипирены конкретно для каждого материала. Эффективность их действия оценивается эмпирическим путем по факторам, указывающим на снижение горючести материала [40]:

образование негорючих газов, которые уменьшают содержание горючих компонентов в газовой смеси, а также вероятность контакта кислорода воздуха с нагретой поверхностью материала;

- эндотермическое разложение самих веществ, замедляющих горение;

- деструкция антипиренов с образованием акцепторов свободных радикалов, которые взаимодействуют с продуктами цепных реакций в пламени;

- образование прочного кокса или оксидной пленки, или негорючего пенного слоя на поверхности материала, которые уменьшают перенос тепла от пламени к материалу и предотвращают воздействие активных частиц пламени и кислорода воздуха на полимерный материал;

- образование высокодисперсных частиц, которые уменьшают распространение пламени изменением направления химических реакций, приводит к образованию менее реакционноспособных радикалов.

1.7.6 Синергизм антипиренов

Для снижения горючести полимерного материала более эффективно применять антипирирующие составы из нескольких антипиренов. Антипирирующие составы содержат основные замедлители горения и синергисты – вещества, усиливающие их действие. Для того чтобы выяснить,

какой из антипирирующих составов является эффективным, необходимо знать природу синергизма. Различают три вероятных эффекта при действии смеси антипиренов на материал: 1) аддитивный, когда эффект действия антипирирующего состава равен сумме эффектов действия его компонентов; 2) синергический, когда суммарный эффект действия компонентов состава превышает аддитивный; 3) антагонистический, когда общий эффект действия компонентов состава ниже аддитивного [41].

Гидроксид алюминия, оксид алюминия и его соли можно использовать в качестве замедлителей горения и активных наполнителей в полимерных композициях. Эффективность их действия повышается в присутствии галогенсодержащих замедлителей горения.

К синергистам относят также гидроксиды ряда щелочноземельных металлов, органические соединения металлов.

Синергизм фосфоразотсодержащих соединений может быть объяснен следующим:

- присутствие азотсодержащих соединений в фосфорсодержащих полимерах облегчает образование полифосфорной кислоты, являющейся дегидратирующим, фосфорилирующим агентом и катализатором процессов коксования;
- азотсодержащие смеси или образовавшиеся в результате их деструкции соединения являются веществами, разлагающимися с выделением воды и углерода. Возможно образование летучих соединений азота, ингибирующих горение, не исключена вероятность появления на поверхности материала защитных термоустойчивых пленок из соединений фосфора и азота [42].

1.8 Разработка рецептур пластизоля

Основной задачей при разработке ПВХ-рецептур является поиск оптимального качественного и количественного состава смеси ингредиентов

и оптимальных условий переработки этой смеси в полуфабрикат или готовое изделие с определенными, иногда очень специфическими свойствами, охарактеризованными количественно. Необходимо учитывать не просто уровень показателей свойств, но и в каждом конкретном случае иметь возможность объективно оценивать значимость каждого показателя для данной сферы использования материала.

Принятый в настоящее время путь создания новых материалов на основе ПВХ и улучшения качества существующих материалов начинается обычно с разработки рецептур в лабораторных условиях, проходит через стадию полупромышленного эксперимента и заканчивается масштабным переносом и практической проверкой в промышленных условиях. Во многих случаях такой поиск основан на опыте и интуиции: удовлетворительное решение находится при использовании известных аналогий, догадок и предположений [2].

Рассмотрим известные в настоящий момент рецептуры пропиточных составов на основе ПВХ.

Изобретение [36] относится к легкой промышленности касается способа получения огнестойкого тентового материала с поливинилхлоридным покрытием. В антипиреирующий состав дополнительно вводят галогенсодержащий антипирен при следующем содержании компонентов, мас. %: 2,2-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-пропан 63-67, Sb_2O_3 24-26, эпоксид 9-11 при массовом соотношении поливинилхлорида и антипиреирующего состава, равном 100:5-100:30. В патенте [43] описан способ получения многослойного огнестойкого материала нанесением на тканую подложку двухслойного покрытия на основе пластифицированного поливинилхлорида, содержащего смесь трехокси сурьмы и галогенсодержащего антипирена, во внутренний слой покрытия вводят на 100 мас.ч. поливинилхлорида 1-20 мас.ч. трехокси сурьмы и 19-80 мас.ч. галогенсодержащего антипирена, а в наружный - 9-29 мас.ч. трехокси сурьмы и 1-10 мас.ч. галогенсодержащего антипирена. Недостатком

указанного способа является наличие миграции антипиренов на поверхность изделий, что способствует снижению содержания антипиренов в изделии, тем самым снижению огнестойкости материалов в процессе эксплуатации. Так же существует способ получения огнестойкого материала [44], заключающийся в том, что на материал наносят покрытие, содержащее 100 мас.ч. поливинилхлорида (ПВХ), 45-52 мас.ч. сложноэфирного пластификатора, 4-6 мас.ч. свинцового стабилизатора, 4-9 мас.ч. трехоксида сурьмы, 10-30 мас. ч. гидроксида алюминия, 3-5 мас.ч. аэросила и 2-4 мас.ч. эпоксидной смолы (ЭД-16, ЭД-20). Материал сохраняет свои свойства после выдержки при 1000С 7 суток. Недостатком указанного способа является пониженная огнестойкость материала из-за применения менее эффективных антипиренов.

Изобретение [45] относится к легкой промышленности, а именно к получению огнестойкого текстильного материала, и может быть использован для изготовления фильтрующих средств индивидуальной защиты. Огнестойкий текстильный материал представляет собой текстильное полотно с нанесенным на него дискретным покрытием на основе эмульсионного поливинилхлорида с веществами, придающими огнестойкость. Покрытие содержит на 100 мас.ч. поливинилхлорида 15-25 мас.ч. талька или мела и 40-60 мас.ч. трихлорэтилфосфата. Применение терморасширенного графита описано в патенте [46]. Изобретение относится к химической промышленности, а именно к производству огнестойких текстильных материалов. Состав для огнезащитного дискретного покрытия текстильного материала содержит в мас.ч.: 100 эмульсионного поливинилхлорида, 60-70 пластификатора, 1,5-2,5 стабилизатора, 5-10 азодикарбонамида, 10-20 терморасширенного графита, 2-4 оксида трехвалентного ванадия. Изобретение обеспечивает повышение огнестойкости и термозащитных свойств и отсутствие в составе токсичных веществ. Изобретение относится к химической промышленности, в частности к полимерным составам для огнезащитного дискретного покрытия материала.

В патенте [47] в качестве антипиренов используют фосфорсодержащие соединения. Описывается полимерная композиция, включающая суспензионный поливинилхлорид, пластификатор, стабилизатор, трехокись сурьмы, гидрат окиси алюминия, аэросил и дополнительные компоненты, отличающаяся тем, что в качестве пластификатора она содержит смесь диалкилфенилфосфата и диоктилфталата в соотношении 1:3, в качестве стабилизатора она содержит трехосновный сульфат свинца и двухосновный сульфат свинца в соотношении 2:1 (мас.ч.), в качестве дополнительных компонентов она содержит стеарат кальция, диоксид титана, хлорированный парафин, синтамид-полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов жирных кислот, а также в качестве красителя она содержит фталоцианиновый голубой при следующем соотношении компонентов, мас.ч: суспензионный ПВХ 100,00, стеарат кальция 0,5-1,5, пластификатор 35,5-45,5, стабилизатор 3,0-7,5, гидрат окиси алюминия 9,0-15,0, трехокись сурьмы 5,0-12,0, аэросил 2,0-8,0, диоксид титана 3,0-5,0, краситель 0,0001-0,0005, полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот 1,5-3,0, хлорированный парафин 2,0-10,0. Интумесцентные покрытия представлены в патенте [48]. Использование: в производстве огнезащищенных конструкций из металла и дерева и резинотехнических изделий. Сущность изобретения: огнезащитный материал выполнен из стеклоткани с покрытием из поливинилхлоридной вспучивающейся композиции, содержащей поливинилхлорид, диоктилфталат, пентаэритрит и диаммонийфосфат в массовом соотношении, соответственно, 1 : 1-1,8 : 1-1,7 : 1-1,7. Композиция может содержать дополнительно в качестве адгезива 1,5-5,0 мас. ч. эпоксидиановой смолы и 0,3-1,5 мас.ч. кремнекислого свинца на 100 мас.ч. поливинилхлорида.

Так в работах Д.Л.Фомина, Л.А.Мазина, Р.Я. Дебердеева изучено влияние бромсодержащих антипиренов на горючесть, физико-механические и технологические свойства ПВХ-пластиков. Показанно, что данные антипирены в сочетании с трехокисью сурьмы снижают горючесть и

дымообразование поливинилхлоридных пластиков [54]. А так же исследовано влияние гидроксидов алюминия и магния на физико-механические, технологические свойства и на термостабильность ПВХ-пластиков. Обнаружено проявление эффекта синергизма, по показателю «термостабильность», при использовании смеси гидроксидов алюминия и магния в присутствии стеариновой кислоты, или стеарата кальция [55].

Поливинилхлоридные пластизоли современный полимерный материал, покрытия на их основе должны обладать высокой долговечностью и стойкостью к воздействию окружающей среды. Пластизоли находят свое применение во многих областях, в частности, как огнестойкое покрытие в производстве огнезащитных штор и шахтных сетках. Одной из важных характеристик является возможность эксплуатации данных материалов в течении требуемого времени во время пожара, необходимое для проведения эвакуации людей.

Поиски путей, ограничивающих горючесть полимеров и уменьшающих выделение дыма и токсичных продуктов при горении, продолжаются во всем мире и на это тратятся значительные финансовые и интеллектуальные средства. Улучшение огнезащитных свойств ПВХ – очень актуальная тема, вследствие большой распространенности этого полимера.

1.9 Модификация минеральных наполнителей

Большое количество публикаций [75, 76], в том числе и работ сотрудников ФГУП «ВИАМ» [77-83], посвящено введению модификаторов в полимерные матрицы для усиления их термостойкости, что позволит значительно уменьшить производственные затраты, а также даст определенные преимущества с точки зрения более выгодного применения огнетеплозащитных композиционных материалов [84]. В настоящее время широко применяются для модификации наполнителей фосфорсодержащие соединения, обеспечивающие более надёжную теплозащиту за счёт усиления

процессов коксо- и порообразования как в области контакта с высокотемпературным газовым потоком. Введение фосфорсодержащих соединений приводит к ряду важных физикохимических превращений, в том числе, как было сказано, к интенсификации процесса коксообразования в материале. Это приводит не только к повышению выхода кокса, но и к образованию низкомолекулярных газов пиролиза, обладающих большей удельной теплоемкостью и повышающих, в связи с этим, эндотермический эффект вдува. Кроме того, в процессе пиролиза фосфорсодержащих соединений формируется термостойкие слои фосфатов. Все это ведет к образованию упрочненного кокса. Необходимо также отметить ингибирующую роль фосфорсодержащих соединений в процессе термодеструкции полимера, начиная со 125 оС вплоть до температуры пиролиза. Чрезвычайно важно, что фосфорсодержащие соединения образуют зародыши порообразования, на которых формируется мелкопористая структура кокса, обеспечивающая лучшие теплозащитные свойства. Важным эффектом при вводе фосфорсодержащих соединений является увеличение вспучивания пенококса, что улучшает теплозащитные свойства покрытий [6].

Процессы, происходящие в коксовом и минерализованном слоях, представляют важное значение для формирования теплозащитных свойств. Именно на эти слои приходится высокотемпературное воздействие. В случае введения фосфорсодержащих модификаторов, в том числе борсодержащих, в коксовом слое образуются неорганические соединения фосфора и бора (фосфиты, оксиды бора и т. д.), которые интенсифицируют процесс коксования. Следует отметить, что от введения фосфорсодержащих модификаторов существенно зависит и структура кокса – образуется микропористый кокс с меньшей теплопроводностью при высоких температурах. Это связано с уменьшением лучистого переноса тепла в мелких порах. Температурная зависимость лучистой теплопроводности в пористых средах аппроксимируется формулой 3: $\lambda = T^3 \cdot \Theta = 4f\delta\phi$, (3) где δ – характерный размер пор, f – параметр, связанный с оптикогеометрическим

характеристиками, принятой моделью поры и схемой расчета, ϕ – пористость. В наружном слое кокса интенсивно происходит минерализация за счёт пиролиза органической части материала (каучук, органические добавки) и протекания реакций между компонентами кокса. Широкий спектр применения фосфорсодержащих моно- и диметакрилатов был исследован в ФГБОУ ВО «ВолгГТУ» [81-84].

В работе Д.И. Малютин и Е.Г. Смирнов рассмотрена модификация минерального наполнителя нановолновой целлюлозой [85]. Модифицированный карбонат кальция повышает механическую прочность бумаги, снижает впитывающую способность, существенно увеличен ввод модифицированного наполнителя без ухудшения физико-механических показателей.

В работе же Баранова Н.В., Кленько А.В., Косточко А.В. представлена модификация наполнителей нитраминного типа нитрильными и уретановыми эластомерами [86]. Нанесение на поверхность наполнителей нитраминного типа модифицирующего покрытия способствует решению проблемы получения высоконаполненных нитрацеллюлозных композиций с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик.

В работе Крюковой Д.А. рассмотрена возможность апретирования фосфорорганическими соединениями [87]. Апретирование микроволокон приводит к уменьшению диаметра пор в коксовом слое (средний диаметр пор снижается с 320-470 мкм до 90-100 мкм) и образованию пор с более узким их распределением по размерам. Такое структурирование коксового слоя, а также его армирование минеральными микроволокнами способствует повышению теплозащитных характеристик ОТЗМ и стойкости кокса к эрозионному уносу (время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 оС увеличивается на 20-50 %, скорость линейного горения снижается в 2-4 раз, время начала отслаивания кокса повышается на 23 %).

1.10 Противопожарные шторы

Противопожарные шторы – один из инновационных видов строительных конструкций, применяемых при проектировании и строительстве современных зданий. В современной научной, нормативной и нормативно-технической литературе под термином «противопожарные шторы» понимаются конструкции, препятствующие распространению пожара по зданию и его опасных факторов, в том числе огнезащитные шторы, дымозащитные шторы и огнедымозащитные шторы.

В случае возникновения пожара с помощью огнезащитных штор можно локализовать очаг возгорания, предотвратить распространение огня, дыма и теплового излучения и тем самым дать возможность провести успешно эвакуацию людей, а также снизить возможный ущерб [49].

Противопожарные шторы являются относительно новым видом защиты от пожара. Они могут применяться не только при проектировании и строительстве новых сооружений, но и при реконструкции уже эксплуатируемых зданий. Такими средствами противопожарной защиты могут оборудоваться производственные и складские помещения, вокзалы, театры, музеи, торговые центры, крытые парковки автотранспорта и автозаправочные станции, подземные сооружения, гостиницы и офисные здания.

Противопожарные шторы могут устанавливаться на воротные и лифтовые проемы, на окна и в проемы высотой до 8 м и шириной до 40 м, что достигается за счет применения валов с двумя электродвигателями. Особенно эффективно применение противопожарных штор для разделения больших пространств и объемов любой конфигурации на противопожарные отсеки. Это не приводит к большим потерям с точки зрения дизайна помещений и не сокращает их полезный объем. Возможно также применение штор на фасадах соседних строений при их близком расположении друг к другу. В подобных случаях перекрытие световых проемов

противопожарными шторами может препятствовать переброске пожара на соседнее здание [49].

1.10.1 Конструкция противопожарных штор

Рулонные противопожарные шторы (рис. 1.8) представляют собой короб, внутри которого находится намотанное на вал полотно шторы. Внутри вала размещается (при необходимости) электропривод. В комплект автоматических противопожарных штор входит панель управления приводом. Управление автоматикой возможно, как с кнопочной панели, так и от централизованной системы пожарной сигнализации.

Основным элементом противопожарной шторы является полотно, изготавливаемое из тонкого металла, кремнеземной или стеклянной ткани. Кремнеземная ткань проходит предварительную термообработку с целью максимального уменьшения ее термоусадки в случае возникновения пожара. Она имеет термостойкость до 1100 °C [49].

Полотно шторы, намотанное на вал, остается не заметным до возникновения чрезвычайной ситуации. Эта особенность зачастую является важным практическим и эстетическим преимуществом по сравнению с противопожарными (откатными или распашными) воротами [49].

Производство противопожарных штор в России находится на достаточно высоком уровне. При этом одной из самых известных компаний на рынке систем пожарной защиты, имеющей представительства по всей стране, является компания «Фаертекникс» [50].

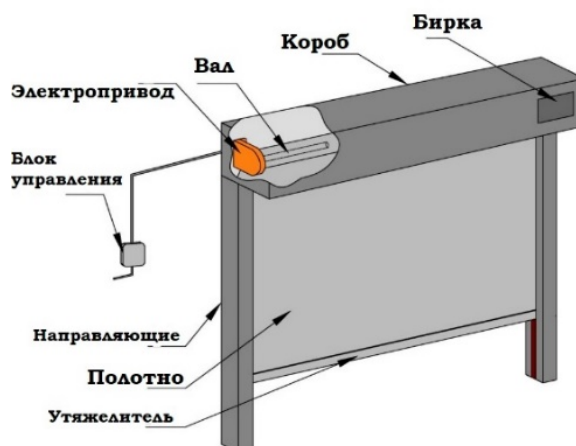


Рисунок 1.6 – Конструкция противопожарной шторы

Противопожарная штора фирмы «Фаертекникс» представляет собой многокомпонентное полотно, наружный слой представляют собой покрытие из стекловолоконной ткани, внутренний слой заполнен специальным термостойким составом, при нагревании который расширяется, общая толщина полотна 3 мм. Шторы изготавливаются из оцинкованной стали [51].

Противопожарные шторы по сравнению с другими огнезащитными конструкциями имеют следующие преимущества:

- технические возможности, которые нельзя реализовать с помощью обычных огнезащитных ворот (большие размеры, направление перекрытия проема и замыкание по уровню пола);
- соответствие архитектурным требованиям, внешний вид, не бросающаяся в глаза огнезащита;
- малая площадь, требуемая под монтаж (250 мм сверху и 100 мм по бокам);
- низкие требования к качеству стен (из-за незначительных сил деформации, возникающих в преграде при пожаре, стены не подвергаются большой нагрузке);
- экономическая выгода от их применения в сравнении с рулонными огнезащитными воротами;

- различные возможные варианты монтажа (на стену, к потолку, на фасад);
- небольшая масса и простота обслуживания (масса 1 м примерно 30 кг; использование сегментных конструкций для удобства встраивания) [49].

1.10.2 Виды противопожарных штор

1) Припотолочные

Наличие проемов в ступенчато расположенных крышах строений, не имеющих требуемой огнестойкости и расположенных в 5-метровой зоне от вертикальной стены, требует применения средств огнезащиты в виде противопожарных штор.

Преимуществами подобной системы являются:

- огнезащита строительных конструкций, находящихся в зоне потолочных проемов;
- отсутствие необходимости в использовании огнестойкого остекления;
- возможность монтажа на потолке или стене;
- возможность защиты от переброски пожара через световые купола, встроенные со стороны крыши, в течение 30 мин.

Пример использования противопожарных штор в потолочных проемах показаны на рисунке 1.7 [49].



Рисунок 1.7 – Пример использования противопожарной шторы в потолочном проеме

2) Фасадные противопожарные шторы

Противопожарное расстояние между зданиями указано в строительных нормах и составляет 3-5 м. Оно может быть уменьшено за счет применения огнезащитных штор в проемах здания. Перекрытие световых проемов должно быть соответствующим (не менее 3–5 м) и препятствовать распространению пожара за пределы горящего здания. Это требование становится особенно актуальным при строительстве автозаправочных станций в черте городов, что в случае возникновения на них пожара может привести к его распространению на соседние сооружения.

Достоинствами фасадных противопожарных штор является:

- хорошая встраиваемость в фасады;
- идеальное техническое решение при реставрации и ремонте старых строений;
- отсутствие ограничений в использовании существующих помещений;
- возможность применения открывающихся окон;
- допустимость использования неогнестойкого остекления.

Примеры использования фасадных огнестойких штор в зданиях показаны на рисунке 1.8 [49].



Рисунок 1.8 – Пример использования фасадных огнестойких штор

Передовые технологии и вновь создаваемые конструкции позволяют получать все более эффективные средства пожарной безопасности. Противопожарные шторы становятся популярны в строительстве благодаря их основным качествам: относительно низкая стоимость, компактность и малая масса, простота обслуживания, различные варианты монтажа, широкие технические возможности, соответствие архитектурным требованиям и внешнему виду.

На основании вышеизложенного можно сказать, что локализация и деление здания на пожарные отсеки является актуальным способом. Согласно ФЗ от 22.07.2008 г. №123 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», установлены виды противопожарных преград, среди которых противопожарные шторы, изготовленные из стеклянной ткани СТ-420. Для увеличения огнестойкости ткани необходима дополнительная обработка огнезащитным вспучивающимся покрытием на основе поливинилхлорида.

1.11 Заключение по обзору информационных источников

Анализ литературных данных показал, что для повышения огнестойких свойств ПВХ-пластизолей эффективно применение минеральных наполнителей, что в настоящее время немаловажно, выпускающихся в России. Поверхностная модификация минеральных наполнителей улучшает

их совместимость с полимерами, что повышает огнестойкость и дымоподавляющие свойства полимерных композиций, препятствуя их горению. В качестве таких модификаторов могут применяться фосфорсодержащие соединения. Преимуществом введения фосфорсодержащих соединений является проявление огнезащитного эффекта по двум механизмам. Первый из них заключается в том, что при воздействии открытого пламени на покрытие, а также во время его деструкции и окислении, образуется полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, в отсутствие которого процесс горения прекращается. В соответствии со вторым механизмом, в процессе горения протекают реакции циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции и образованию в результате этих процессов слоя кокса, который имеет пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям, и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

Объектом исследования являются композиции на основе эмульсионного поливинилхлорида марки ПВХ-Е-671 (таблица 2.1). Первичным пластификатором традиционно выступал диоктилфталат (ДОФ), вторичными же стали трихлорпропилфосфат (ТХПФ) и хлорпарафин, которые, в свою очередь, улучшали огнетеплостойкие свойства покрытия. В качестве активных наполнителей использовали борат цинка и гидроксид алюминия. В таблице 2.2 представлены основные характеристики используемых компонентов.

Таблица 2.1 – Рецепт контрольной композиции

Ингредиенты	Содержание компонентов, масс.ч.
ТХПФ	35
ДОФ	5
Хлорпарафин ХП-470	15
ПВХ	10
Борат цинка	13
Гидроксид алюминия	22

Таблица 2.2 – Ингредиенты композиции

Ингредиенты	НТД	Основные характеристики
ТХПФ	ГОСТ 5.1416-72	Полный эфир ортофосфорной кислоты и хлорпропилового спирта. Кислотное число, мг КОН/г, не более - 0,05, динамическая вязкость при 25 °С, МПа·сек – 68-74, массовая доля хлора, % - 30,3-33,2, массовая доля фосфора, % - 9,1-10,1.
ДОФ	ГОСТ 8728-	Диоктиловый эфир о-фталевой кислоты –

	88	бесцветная вязкая жидкость с молекулярной массой 390,56 г/моль. Температура замерзания - минус 54°C, температура кипения - 385°C, температура вспышки - 205°C.
Хлорпарафин ХП-470	ТУ 2493-379-05763441-2002	Прозрачная маслянистая жидкость от желтоватого до желтого цвета без механических примесей. Массовая доля хлора (Cl), %, в пределах – 45-49, массовая доля кислот в пересчете на HCl, %, не более - 0,0005.
ПВХ	ГОСТ 14039-78	Твердое вещество, порошок без запаха, стойкий к воздействию кислот, щелочей, технических масел, алифатических углеводородов, нерастворим в воде и органических растворителях, растворим в хлорированных углеводородах. Молекулярная масса - 40000-145000, температура самовоспламенения, °C – 1100, температура разложения, °C - 100-140.
Борат цинка	ТУ 113-07-015-91	Тонкодисперсный порошок белого цвета

В качестве минеральных наполнителей использовали гидроксид алюминия (ГА) и магния (ГМ). Характеристики представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики ГА и ГМ

Наполнитель	Удельный вес, г/см ³	Температура разложения, °C	Энергия разложения, Дж/г	Выделяющийся газ	Твердый продукт разложения
Al(OH) ₃	2,36	180	1100	35 % H ₂ O	Al ₂ O ₃
Mg(OH) ₂	2,36	330	1250	30 % H ₂ O	MgO

Исследуемые композиции наносили на стеклянную ткань и базальтовые сетки.

Ткань стеклянная СТ-420 (ТУ 5952-331-00149363-2010)

Ткань производства ООО «ВЗТМ», стеклоткани вырабатываются из нитей алюмоборсиликатного стекла.

Стеклоткани:

- невоспламеняемы;
- негорючи;
- не подвергаются коррозии;
- химически устойчивы;
- рабочий диапазон температур от -200°C до +300°C.

Основные свойства стеклянной ткани ВАТИ СТ-420 представлены в таблице 2.4[60].

Таблица 2.4 – Основные физико-химические свойства

Наименование	ВАТИ СТ-420
Поверхностная плотность, г/кв. м, не менее	420
Температура применения, °C	- 250 +300
Разрывная нагрузка по утку, не менее, Н	1500
Разрывная нагрузка по основе, не менее, Н	2800
Толщина, мм	0,5
Ширина, см	100
Количество нитей на 100 мм (по основе)	195
Количество нитей на 100 мм (по утку)	100

Сетка базальтовая шахтная СБШ СТО 80193846-072-2020.

Сетка производства ООО «ВЗТМ» вырабатывается из базальтового ровинга.

Основные свойства сетки базальтовой СБШ представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Геометрические размеры и физико-механические показатели сетки СШБ

Наименование показателя	Норма
1 Размер ячейки в осях, мм	50x50

2 Разрывная нагрузка: - по основе, кН/м, не менее - по утку, кН/м, не менее	40; 50; 80; 100; 150; 200; 400 ; 500; 600; 700; 800; 40; 50; 80; 100; 150; 200; 400; 500; 600; 700; 800;
3 Относительное удлинение, не более %	10

В качестве модификаторов использовались фосфорборсодержащий олигомер, диметилфосфит, карбамидформальдегидная смола Primere, фенолформальдегидная смола СФФ, фенольная смола СФП. Модификацию минеральных наполнителей проводили фосфорборсодержащим олигомером и амидофосфатом. Характеристики представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Характеристики модификаторов

Название/ Структурная формула	НТД	Исходные компоненты	Содержан ие активного элемента (теор.) (в %)
Фосфорборсод ержащий олигомер – борат метилфосфита (ФБО)	ТУ-40-461-806- 66-07	Продукт взаимодействия диметилфосфита и борной кислоты в соотношении 3:1	Р - 28,4 В - 10,2
Амидофосфат	ТУ 2499-001- 05091160–2012	Продукт взаимодействия дигидрофосфата аммония, фосфорной кислоты, карбамида	Р – 10-20
Диметилфосфи т	ТУ 6-00- 04691277-11-94	диметиловый эфир фосфористой кислоты. Продукт взаимодействия треххлористого фосфора с метанолом	Р – 27,8
Смола Primere	ТУ 2221-016- 72149825-2015	Продукт взаимодействия фенола (или карбамида) и формальдегида.	N – 4-5

Смола СФФ	ТУ 6-05751768-73-94	Продукт взаимодействия фенола, формальдегида и фосфорсодержащего компонента	P – 1,5-3,5
Смола СФП	ТУ 2257-005-05761778-2002	Продукт взаимодействия фенола, формальдегида и полифосфатов (или других фосфорсодержащих кислот)	P – 1,5-3,5

В качестве компонентов, способствующих коксообразованию в составе ПВХ-пластизолей исследовали пентаэритрит, меламин, микроуглеродные волокна (диаметром 3-15 микрон), базальтовые волокна MicSmart T(N25), алюмосиликатные микросферы (диаметром от 10 до 500 мкм (в среднем около 100 мкм), окисленный терморасширяющийся графит (степень терморасширения до 1100 %). Характеристики представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Характеристики компонентов

Ингредиенты	НТД	Основные характеристики
Пентаэритрит	ГОСТ 9286-2012	Представляет собой органическое соединение – четырехатомный спирт – 2,2-диметиол-1,3-пропандиол, кристаллическое белое вещество, с молекулярным весом 136,15. Пентаэритрит при воздействии температур выше 250 °С обеспечивает образование плотной карбоновой корки, обладающей низкой теплопроводностью, что в значительной степени снижает термическое воздействие на защищаемый материал или конструкцию [62].
Меламин	ГОСТ 7579-76	Представляет собой (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин), аминопроизводное симметричного триамина, тример цианамида или триамид циануровой кислоты, органическое основание, безгалогенный антипирен. В производстве огнезащитных вспучивающихся красок и покрытий меламин используется как вспенивающий агент, необходимый для формирования коксовой пены [63].
Алюмосиликатные	ТУ 23.99.19-001-	Представляет собой полые шарики с твердой непроницаемой поверхностью. Диаметр

микросферы	80298858-2016	микросфер составляет от 10 до 500 мкм (в среднем около 100 мкм). Алюмосиликатная микросфера не теряет своих свойств при нагревании до 980°C, плавится — при 1400—1500°C. Это кратно выше показателей наполнителей из синтетического стекла. При этом алюмосиликатная микросфера имеет низкую теплопроводность, что придает материалам высокие теплоизолирующие качества, позволяет создавать огнеупорные покрытия [64].
Углеродное микроволокно	ТУ 1916-001-96937987-2009	Состоит из тонких нитей диаметром 3-15 микрон, образованных преимущественно атомами углерода. Углеродные волокна характеризуются высокой силой натяжения, низким удельным весом, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью. Устойчивы к агрессивным химическим средам, однако окисляются при нагревании в присутствии кислорода. Их предельная температура эксплуатации в воздушной среде составляет 300-350 °C. Благодаря высокой химической стойкости углеродные волокна применяют для фильтрации агрессивных сред, очистки газов, изготовления защитных костюмов и др. Благодаря низкой плотности (1,7-1,9 г/см³) по удельному значению (отношение прочности и модуля к плотности) механических свойств лучшие углеродные волокна превосходят все известные жаростойкие волокнистые материалы [65].
Терморасширяющийся графит	ТУ 1910-109-094-2010	Является аллотропной модификацией углерода со специфической слоистой структурой. Представляет собой кристаллический маслянистый порошок свинцово-серого или черного цвета, с металлическим отблеском и без запаха. При тепловом ударе или при воздействии высокой температуры окисленный графит, в составе огнезащитного покрытия, вспучивается с образованием толстого слоя

		пены, которая в свою очередь предотвращает распространение огня и обеспечивает защиту металлическим или деревянными несущим конструкциям от перегрева и последующего разрушения. Степень терморасширения окисленного графита может достигать до 1100 % и это делает возможным наносить огнезащитное покрытие на защищаемую конструкцию тонким слоем (от 0,6 до 0,9 мм), что обеспечивает малый расход и вес огнезащитного покрытия и в конечном итоге эргономичность защищаемой конструкции [66].
Базальтовое волокно	ТУ 5952-002-13307094-08	Представляет собой искусственный материал, получаемый из горной базальтовой породы. Путем последующего преобразования получается материал, с характерными свойствами. Базальтовые волокна отличаются устойчивостью к воздействию щелочных и кислотных сред. Они способны выдерживать высокие температуры. К тому же, им свойственна высокая степень устойчивости к механическим повреждениям. Благодаря этим свойствам, продукция, изготовленная на основе базальтового волокна, уверенно занимает лидирующие позиции на рынке среди многочисленных материалов и изделий, изготовленных из стекловолокна [67].

2.2 Методы исследования

Композиции ПВХ-П получали на основе эмульсионного поливинилхлорида Е 671 путем последовательного смешения компонентов, полученная композиция тщательно гомогенизировалась, а затем выдерживалась в течение 24 часов для вызревания - происходило набухание частиц ПВХ под воздействием пластификаторов, что увеличивало вязкость пластизоля и облегчало процесс желирования. Для оценки эксплуатационных свойств, разработанных композиций, пластизоль наносили на подложку

(стеклянная ткань), с одной стороны, покрывали базальтовую сетку, методом окунания. Образцы ткани с нанесенным покрытием высушивали в течение 10-15 минут при температуре 150-165 °С. Толщина покрытия ткани составляла 0,65 мм.

Определение бензо- и маслостойкости (ГОСТ 9.030-74)

Стандартные образцы размером 10 x 10 мм взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, и помещают в широкогорлые банки с притертыми пробками, в которые налиты спирт, бензин или масло при температуре 20±2 °С. Образцы в банках не должны соприкасаться друг с другом. Через 24 ч образцы пинцетом вынимают из банок, вытирают досуха фильтровальной бумагой и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Время с момента извлечения образца из жидкости до момента взвешивания не должно превышать 5 мин. Изменение массы образца выражают в процентах.

В случае увеличения массы образца после испытания расчет ведут по формуле:

$$x = \frac{(b - a) \cdot 100}{a}, \quad (2.1)$$

где x — бензо- или маслостойкость, %;

a — масса образца до испытания, г;

b — масса образца после испытания, г.

Если масса образца после пребывания жидкости уменьшается, расчет ведут по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 100}{a}, \quad (2.2)$$

Производят три параллельных определения и выводят среднее арифметическое значение. Устойчивость к агрессивным средам определяют аналогично. После выдержки в кислоте или щелочи образец промывают, обтирают и взвешивают [68].

Метод определения адгезии (ГОСТ Р ИСО 2411-2014 «Ткани с резиновым или пластмассовым покрытием. Метод определения адгезии покрытия»)

Каждый образец для испытаний должен быть шириной не менее 75 мм и длиной не менее 200 мм.

Пять образцов для испытаний должны быть вырезаны по длине, расположенной в продольном направлении испытуемой ткани с покрытием, и пять образцов для испытаний по длине, расположенной в ее поперечном направлении.

Аккуратно отделяют подложку от ее покрытия на расстоянии, достаточном для того, чтобы получить возможность закрепить концы образца для испытаний в зажимах испытательной аппаратуры. Подрезают образец для испытаний на каждом крае до ширины (50 ± 5) мм, стараясь избежать разрушения продольных нитей подложки.

После кондиционирования помещают образец для испытаний в испытательную аппаратуру, закрепляя конец испытуемого образца в неподвижном зажиме, а нелипкий покрытый конец - в движущемся зажиме испытательной аппаратуры (рисунок 2.1).

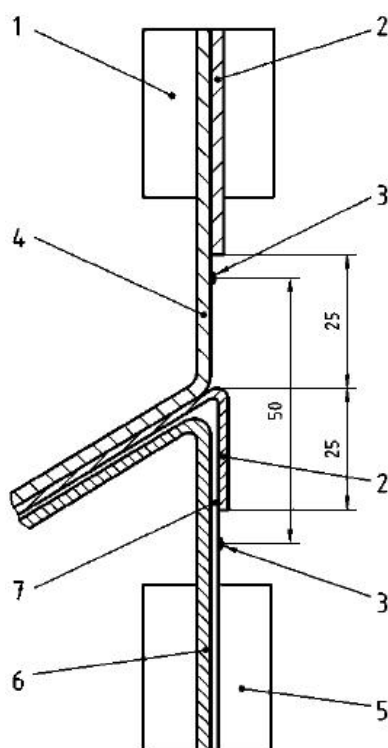


Рисунок 2.1 - Держатель тонких покрытий и покрытий с низкой прочностью адгезии (1 - неподвижный зажим; 2 - покрытие 1; 3 - контрольные метки; 4 - подложка 1; 5 - подвижный зажим; 6 - подложка 2; 7 - покрытие)

Процедура: настраивают разрывную испытательную машину таким образом, чтобы обеспечить скорость движения зажима (100 ± 10) мм/мин. Выбирают подходящий диапазон значений нагрузок

Закрепляют разделенные слои подготовленного образца для испытаний в зажимах машины в центральной позиции, без неуравновешенного натяжения или чрезмерного провисания испытуемого образца. На образец для испытаний наносят контрольные метки, отстоящие друг от друга на расстоянии 50 мм.

Приводят подвижный зажим в движение и получают запись колебания приложенной нагрузки в процессе разделения слоев. Следят за расстоянием между контрольными точками, на ленте самописца отмечают на кривой приложенной нагрузки момент, когда разделится 20 мм ткани с покрытием. Продолжают отделение на расстоянии приблизительно 100 мм так, чтобы контрольные отметки на образце для испытаний отдалились друг от друга

на расстояние не менее 200 мм по сравнению с тем положением, в котором они находились в начале испытания, т.е. ткань с покрытием должна быть разделена на участке длиной 100 мм.

Выражают это значение как значение средней точки в Н/50 мм ширины до ближайшего ньютона [69].

Определение коксового остатка и потери массы при пиролизе (ГОСТ 2642.2-86)

Предварительно взвешенные модифицированные образцы помещались в керамические тигли и далее в муфельную печь, предварительно нагретую до необходимой температуры. Исследования проводились при температуре муфельной печи 300, 500 и 750°C. Время выдержки образцов составляло 30 и 45 минут. Далее, образцы извлекались из муфеля, охлаждались в эксикаторе и повторно взвешивались. Стойкость к термоокислительной деструкции образцов оценивали по величине коксового остатка, которую определяли по формуле:

$$\text{П.М.} = ((M_1 - M_2) / M_1) \cdot 100 \% \quad (2.3)$$

$$\text{К.О.} = 100 \% - \text{П.М.} \quad (2.4)$$

где M_1 – масса образца до опыта, г;

M_2 – масса образца после опыта, г [70].

Изготовление материала на установке «Siltex»

Пропиточный состав готовили на установке «KreisDissolver» (рис. 2.2), последовательно вводили сначала жидкие компоненты, затем сыпучие. При приготовлении раствор перемешивается с постоянной скоростью 200 об/мин. После загрузки всех компонентов приготовленный раствор перемешивают в течение 30 минут.



Рисунок 2.2 – Установка «Kreis Dissolver»

Относительная влажность в рабочем помещении должна быть не ниже 65 %.

При нанесении покрытия устанавливали необходимую скорость движения линии с любого пульта управления в пределах от 1,5 до 5 м/мин и запускали машину. ПВХ пропитку наносили вручную на ткань перед кромкой ножа, разравнивая его лопаткой из цветного металла. Ширину промазки ткани регулировали кронштейнами (щечками), перемещающимися вдоль ножа. Материал проходил под ножом, а затем поступал в печь, где равномерная циркуляция горячего воздуха обеспечивала оптимальную сушку материала. Во время движения происходит процесс желирования и полимеризации, и на поверхности ткани образовывалась тонкая пленка защитного покрытия. Далее материал поступал на установленные последовательно охлаждающие валы, а затем на намотчике готовый материал сматывался в виде рулона.

Работа проводится при включенной вытяжной вентиляции.

Изготовление материала на установке «Karl Mayer»

Пропиточный состав готовили на установке «Kreis Dissolver» (рис. 2.2), последовательно вводили сначала жидкие компоненты, затем сыпучие. При

приготовлении раствор перемешивается с постоянной скоростью 200 об/мин. После загрузки всех компонентов приготовленный раствор перемешивают в течение 30 минут.

Относительная влажность в рабочем помещении должна быть не ниже 65 %.

Пропитка сеток производится методом погружения, при заправке машины (рис. 2.3), сетка проходит через ванну, заполненную ПВХ-пропиткой. Нанос покрытия регулируется прижимными валами (размер и вес, прижимного вала) или их отсутствием. Материал после пропитки и отжима поступает в печь, где работают 6-8 зон нагрева (в зависимости от класса машины).



Рисунок 2.3 – Установка «Karl Mayer»

Во время движения происходит процесс желирования и полимеризации, и на поверхности сетки образовывалась тонкая пленка защитного покрытия. Далее готовый материал поступает на намотчик, где разрезается и сматывается в виде рулона.

Работа проводится при включенной вытяжной вентиляции.

Определение водопоглощения (ГОСТ 4650-80)

Образцы для испытаний в виде квадратов 10 x 10 мм и толщиной 2 мм изготавливают прессованием или литьем под давлением. Образцы взвешивают с точностью до 0,001 грамма и помещают в дистиллированную воду при 20 ± 2 °С. Через 24 часа образцы вынимают из воды, вытирают досуха фильтровальной бумагой и немедленно взвешивают.

Водопоглощение материала рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(b - a) \cdot 100}{a}, \quad (2.5)$$

где a — масса образца до испытания, г

b — масса образца после испытания, г

Делают три параллельных определения и выводят среднее значение [71].

Определение коэффициента вспучивания (ГОСТ Р 59637-2021)

Коэффициент вспучивания $K_{\text{вс}}$ рассчитывают, как отношение толщины вспученного слоя h к исходной толщине покрытия h_0 . (2.6)

$$K_{\text{вс}} = \frac{h}{h_0}.$$

Коэффициент вспучивания покрытия определяют, как среднее арифметическое значение трех измерений для данного образца огнезащитного покрытия с последующим усреднением результатов, для всех испытанных образцов [72].

Для оценки огнетеплозащитной эффективности разработанных покрытий проведены испытания методами фиксации температуры на необогреваемой стороне, следуя международным стандартам ISO 11925-2 и EN 13823 и методике МТИ-17.

В данной методике определяется время прогрева $t_{\text{пр}}$ и толщина вспученного слоя материала δ при воздействии пламени горелки Бунзена.

Образцы для измерений имеют следующие размеры: длина — 100 мм, ширина — 100 мм. Перед измерениями покрытые образцы высушиваются при

комнатной температуре не менее двух суток. Подготовленный к испытанию образец закрепляют в штативе строго вертикально.

Принцип работы следующий:

Горелку Бунзена зажигают и в горизонтальном положении на расстоянии не менее от 100 мм от образца пламя направляют точно в центр закрепленного образца и засекают время начала испытания. Температуру необогреваемой поверхности образца определяют с помощью пирометра марки С–300.3.

Характеристики пирометра представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Характеристики пирометра

Свойства	Значение
Диапазон измерения температуры, °С	От минус 20 до плюс 60 °С
Предел допускаемой абсолютной погрешности, °С диапазоне от –20 до 0 °С диапазоне от 0 до 100 °С в диапазоне свыше 100°С	Плюс 2 °С Плюс 1,5 °С Плюс 1,5 °С
Разрешение прибора, °С	0,1
Показатель визирования	1:100
Диапазон установки поправочного коэффициента (теплового излучения)	0,01...2,5
Время установления показаний при измерениях, с	2
Спектральный диапазон, мкм	8-14

В ходе испытаний определяют время прогрева необогреваемой стороны образца до температуры 100 °С в течение 60 секунд. На рисунке 2.4 представлена установка.

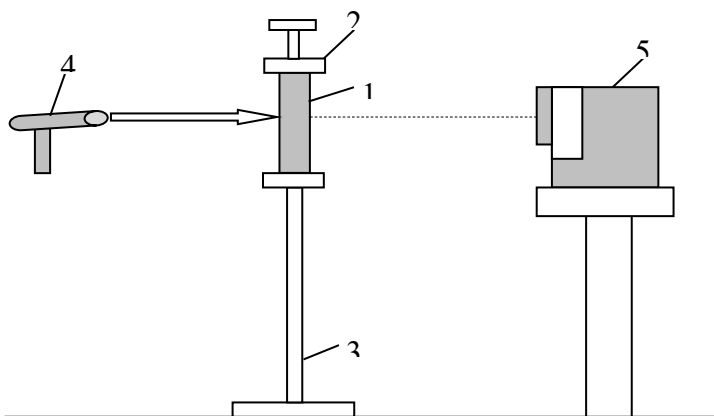


Рисунок 2.4 – Установка для оценки огнестойких свойств материала: 1- образец, 2 – зажим, 3 – штатив, 4 – горелка Бунзена, 5 – пирометр.

Определение потери массы базальтовых сеток с покрытием (ГОСТ 17088-71)

Образец материала фиксированного размера (обычно $150 \times 35 \times 1$ мм) помещают в вертикальную металлическую трубку («метод огневой трубы»). Нижний конец образца подвергают стандартизированному тепловому воздействию или пламени в течение заданного времени. Измеряется потеря массы образца (Δm) в процессе горения или тления под воздействием пламени и восходящего потока газов.

Определение токсичности продуктов горения (ГОСТ 12.1.044)

Показатель токсичности продуктов горения - отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50 % подопытных животных.

Кислородный индекс (ГОСТ 12.1.044)

Сущность метода определения кислородного индекса заключается в нахождении минимальной концентрации кислорода в потоке кислородно-азотной смеси, при которой наблюдается самостоятельное горение вертикально расположенного образца, зажигаемого сверху.

ДГА (ГОСТ Р 57931-2017)

Сущность метода заключается в фиксировании изменения массы при нагреве исследуемого образца в определенной атмосфере. Постоянно регистрируется масса образца (ДГА) вследствие изменения температуры.

Газоаналитическая хроматография (ГОСТ Р 57915-2017)

Основная суть метода - разделение смеси летучих веществ на отдельные компоненты по времени удерживания в газовой колонне, образец попадает в колоно-устройство, где при помощи носителя газа и заданной температурной программы разделяется на компоненты. Детектор фиксирует сигнал по каждому компоненту (пик на хроматограмме), по которому определяют концентрации. Испытания проводились на хроматографе – Хроматэк-Кристалл 5000 2252538.

Электронная микроскопия (ГОСТ Р 57800-2017)

Метод визуализации структур полимеров на нано- и микромасштабе с использованием электронного луча, основная цель исследования увидеть морфологию (форму и размер частиц, волокон, пленок), фазовую сегрегацию, упаковку наполнителей, кристалличность и дефекты, понять распределение композитных наполнителей, увеличение 8000х.

Условная вязкость (ГОСТ 8420-2022)

Определяли время непрерывного истечения, измеряемое в секундах, определенного количества лакокрасочного материала из вискозиметра с калиброванным соплом.

Вискозиметр закрепляют на штативе и устанавливают с помощью уровня в горизонтальном положении. Под сопло вискозиметра ставят сосуд. Отверстие сопла вискозиметра закрывают пальцем. Испытуемый материал наливают в вискозиметр с избытком таким образом, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Наполняют вискозиметр медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Избыток материала и образовавшиеся пузырьки удаляют при помощи стеклянной пластинки, или шпателя, или алюминиевого диска, сдвигаемых по верхнему

краю воронки в горизонтальном направлении таким образом, чтобы не образовалось воздушной прослойки.

Открывают отверстие сопла и одновременно с появлением испытуемого материала из сопла включают секундомер. В момент первого прерывания струи испытуемого материала секундомер останавливают и отсчитывают время его истечения.

Результат измерения записывают с точностью до 1 с.

Проводят не менее двух измерений. Повторное измерение проводят сразу после окончания предыдущего (без очистки вискозиметра) путем заполнения вискозиметра новой порцией испытуемого материала.

Определяли при $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ по вискозиметру ВЗ-246 (сопло диаметром 6 мм).

Твердость по Шору А (ГОСТ 263-75)

Испытуемый образец помещают на гладкую горизонтальную поверхность. Твердомер устанавливают на образец без толчков и ударов в перпендикулярном положении так, чтобы опорная поверхность площадки соприкасалась с образцом.

Твердомер устанавливают в специальное приспособление, позволяющее создавать прижимное усилие от 10,0 до 12,5 Н, или на него монтируют центрированный по оси индентора груз массой от 1,00 до 1,25 кг.

Отсчет значения твердости производят по шкале прибора по истечении 3 с от момента прижатия прибора к образцу.

Для образцов, у которых наблюдается дальнейшее отчетливое погружение индентора, показатель отсчитывают по истечении (15 ± 1) с, что оговаривают в нормативно-технической документации на резины, резиновые изделия и методы их испытаний.

Твердость измеряют не менее чем в трех точках в разных местах образца.

3 Основные полученные результаты и их обсуждения

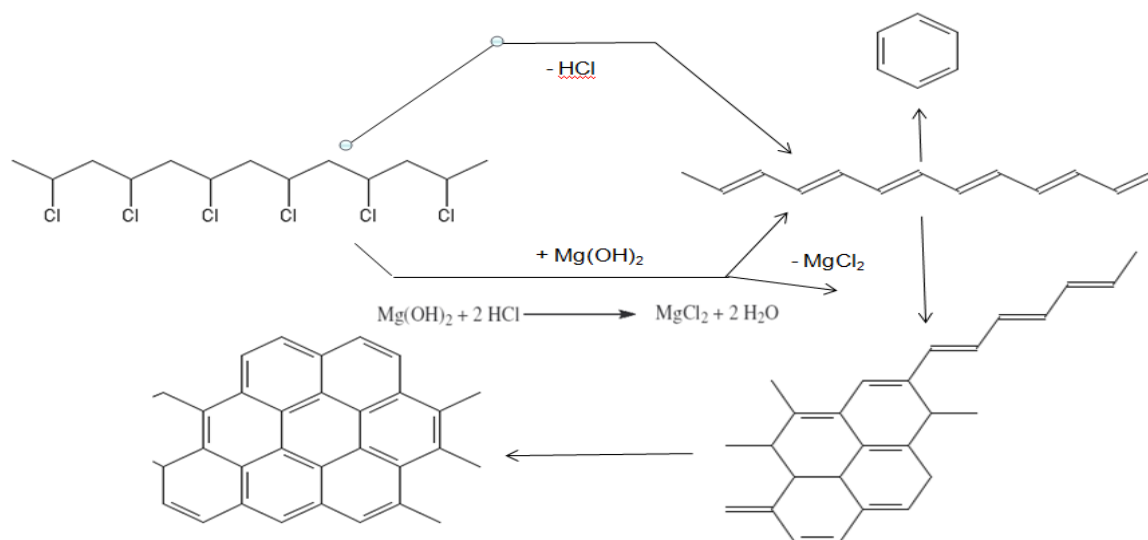
3.1 Исследование влияния модификации гидроксидов металлов на огнетеплозащитные и физико-механические свойства ПВХ-пластизоля

3.1.1 Термодинамическое обоснование выбора объектов исследования

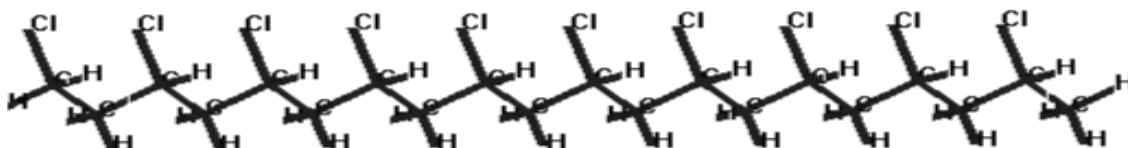
ПВХ, образующийся при радикальной полимеризации винилхлорида в процессе эксплуатации, содержит множество дефектных структур и является атактическим полимером. Анализ литературных источников дает понять, что основными группировками, ускоряющими деструкцию полимера, являются карбонилаллильные, хлораллильные, полиеновые в т.ч. сопряженные диеновые группировки и третичные атомы углерода. Они вызывают элиминирование хлористого водорода, который в свою очередь, вызывает автокатализ реакции дегидрохлорирования и деструкции ПВХ. Такой процесс протекает при увеличении температуры, а окраска полимера изменяется от белого, желтого, коричневого до черного цвета. Это связано с интенсивностью поглощения электромагнитных волн видимой части спектра в зависимости от количества ненасыщенных групп. Одновременно с образованием ненасыщенных групп протекают процессы циклизации и деструкции полимера, с образованием олигомерных и низкомолекулярных продуктов. Нерегулярность строения макромолекул полимера, наличие ряда «дефектных» звеньев уменьшает вероятность образования графитовых структур в сторону коксового остатка.

Для уменьшения деструкции полимера, предлагается использовать акцептор(ы) хлористого водорода, в частности $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, а также оценить их влияния на процессы циклизации и образования графитоподобных структур, являющихся более термически и огнестойких по сравнению с нерегулярными и олигомерными структурами.

Схема брутто превращений с образованием ненасыщенных и циклических графитоподобных структур представлена ниже:



Элиминирование хлористого водорода в ПВХ начинается уже при 70°C с образованием ненасыщенных звеньев в линейных макромолекулах. Рассмотрим, как гидроокись магния способствует увеличению вероятности протекания этих процессов, циклизации и графитизации продуктов реакции. Для этого сравним колебательные спектры реагентов и продуктов реакции и их влияние на вероятность взаимных превращений. Поскольку расчеты высокомолекулярных соединений сопряжены со значительными затратами времени, для упрощения воспользуемся моделями с ограниченным числом звеньев (10) и изотактическим строением (для большей достоверности можно провести расчет для синдиотактических и атактических структур).



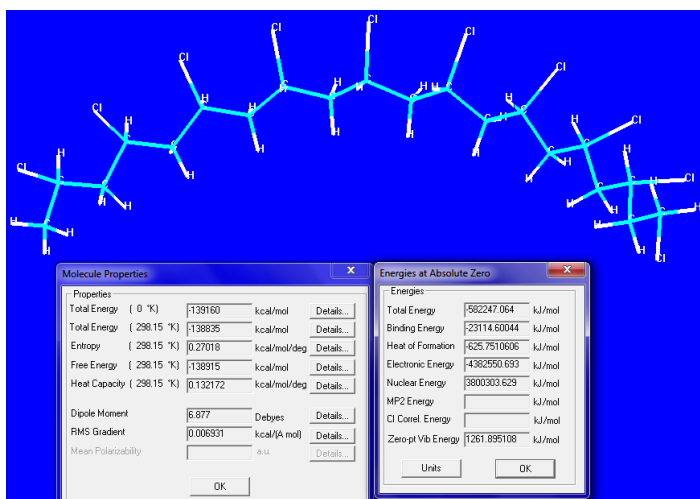
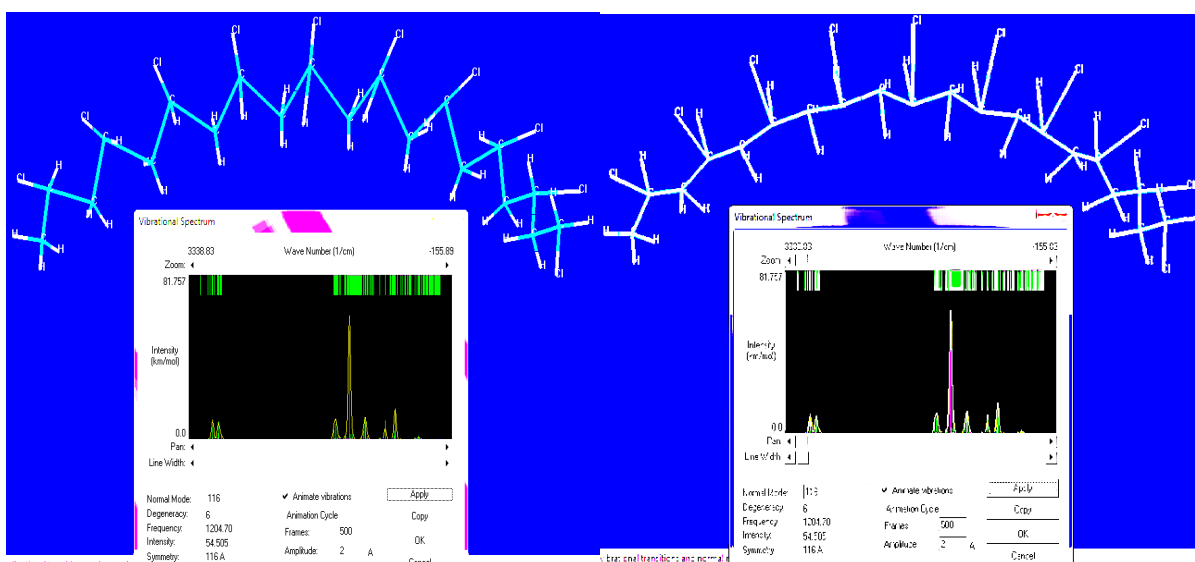


Рисунок 3.1 — Термодинамические свойства оптимизированной модели изотактического ПВХ

Расчет проведен полуимперическим методом PM3 для $T=298 - 3000$ К.

Анимационные изображения колебательных спектров при волновых числах в области 1200 см^{-1} и интенсивности колебаний 50 km/mol показывают, что при этих частотах наиболее интенсивно протекают процессы элиминирования HCl и деформация C-C связей. Температура при этом будет составлять $T=0,51 \cdot 1204=614\text{ К}$ или 341 °C . Подобное поведение наблюдается и при частотах $>700\text{ см}^{-1}$.



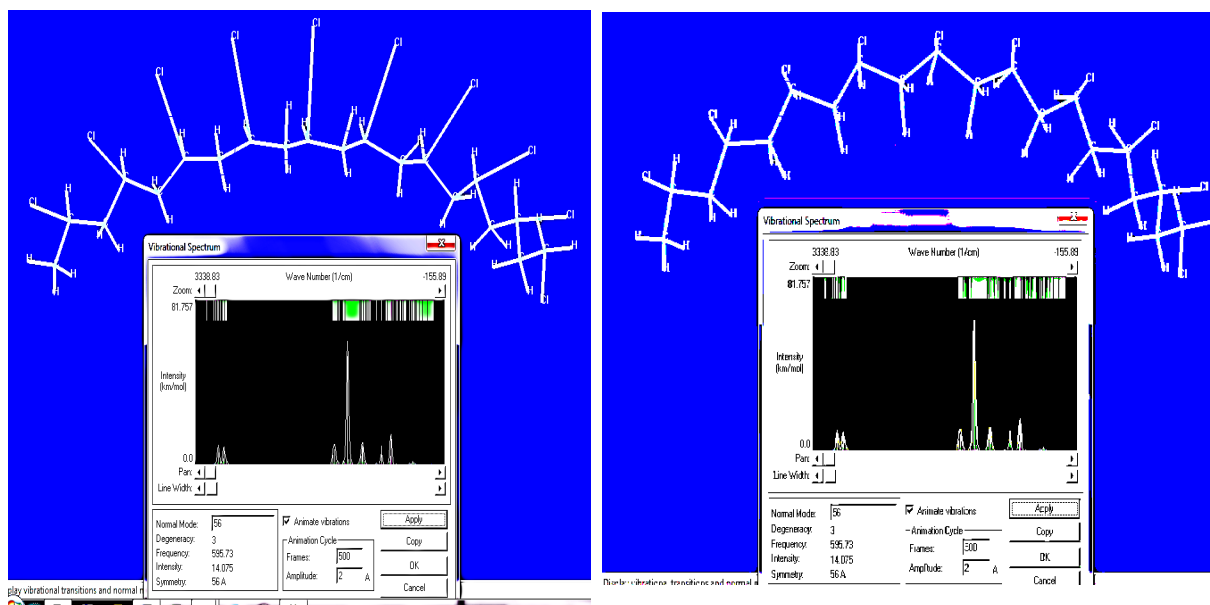


Рисунок 3.2 - Анимационные изображения колебательных спектров при волновых числах в области 1200 см^{-1} и интенсивности колебаний 50 km/mol

Однако тепловое воздействие будет приводить не только к интенсивному элиминированию HCl, но и к деструкции полимера по C-C связям. Увеличение длин связей C-Cl при незначительной деформации C-C связей проявляется при моде в области волновых чисел 596 см^{-1} и интенсивности $<10\text{ km/mol}$. Температура для проведения такого элиминирования не превышает 30 °C .

Поэтому для увеличения локализации энергии на связях C-Cl для образования ненасыщенных структур без разрушения C-C связей процесс следует проводить в присутствии веществ (катализаторов), способных индуцировать при нагреве и излучать электромагнитные волны с этой частотой колебаний $\approx 600\text{ см}^{-1}$.

Результаты расчета колебательных спектров ряда веществ, для установления их соответствия высказанному условию резонансного переноса энергии возбуждения от веществ к C-Cl связям приведен в табл. 3.1.

Расчет колебательного спектра фрагмента полиена–поливинилена, состоящего из 10 звеньев, и анализ анимационных изображений колебаний при различных частотах (волновых чисел) показывает, что частота 1822 см^{-1} ,

соответствует колебаниям двойных связей в модели молекулы. Гармоника этой частоты также присутствует в колебательном спектре модели поливинилена (920 см^{-1}), а частота 600 см^{-1} также наблюдается в молекуле ПВХ (C-Cl связь). $\text{Mg}(\text{OH})_2$ имеет в своём колебательном спектре область частот, близкую к частоте-гармонике стабилизации $\text{C}=\text{C}$ связи и поэтому по отношению к ПВХ является «кондуктором» при его переходе в поливинилен из возбужденного состояния. Таким образом, для дальнейших исследований и модификации были рассмотрены минеральные наполнители – гидроксид алюминия и гидроксид магния.

Таблица 3.1. Основные частоты в колебательных спектрах веществ

Вещество	Волновое число см^{-1}	Инте- н- сивн ость km/mol	Волн овое число см^{-1}	Инте- н- сивн ость km/mol	Волн овое Число см^{-1}	Инте- н- сивн ость km/mol	Волн овое Число см^{-1}	Инте- н- сивн ость km/mol	Соответ- ствию I и II
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	357	103	936	95	966	13	1350	98	-
$\text{Al}(\text{OH})_3$	208	28	414	110	790	71	1027	84	-
MgCl_2	105 120	17 103	324 417	0 0	601 814	138 150			MNDOd Ab Initio(-)
AlCl_3	115 168 170	4 23 4.9	170 220 226	24 109 11	274 408 461	0 0 0	387 758 204	82 160 86	Pm3 Ab initio AM1 (-)
ФБО	441	54	598	18	682	143	1600	387	+
АмФ КМ	436	92	614	7	1033	153	1464	622	-
ФБО n_3 +2Mg (OH) $_2$	440	64	601	59	827	406	1613	704	+
ФБО $_3$ +Mg(OH) $_2$ цикл	601	32	705	356	1323	408	1676	483	- (шумы)
ФБО $_3$ + 2Al(OH) $_3$									
ФБО $_3$ +Al(O H) $_3$ цикл	600	54	693	270	994	505	1652	829	- (шумы)
АмФ $_3$ +2Mg (OH) $_2$ замещение	344 (графити- зация)	76	639	241	760	136	1453	786	+
АмФ n_3 +Mg (OH) $_2$ Цикл	381	14	615	83	812	238	1283	551	+
АмФ n_3 +Al(	335	7	617	12	853	179	1437	561	+

ОН) ₃									
АмФn ₃ +Al(ОН) ₃ цикл своб ОН	377	177	596	5.5	778	170	1477	473	-
графит	586	6	621	19	949	57	1303	10	
ПВХ	595	14	730	8.3	986	20	1197	20	
Поливинил ен	612	2.6	<u>922</u>	<u>90</u>	<u>1848</u> <u>(=)</u>	<u>0.3</u>	3032	80	
HfO ₂			613	12	681	0.7			+
ZrO ₂	296	4			901	17.7	924	7.7	+
HfO ₂ :ZrO ₂ 1:10	452	68	608	163	687	45	718	69	
Полифосфо рная кислота	433	357	773	497	910	616	1069	296	

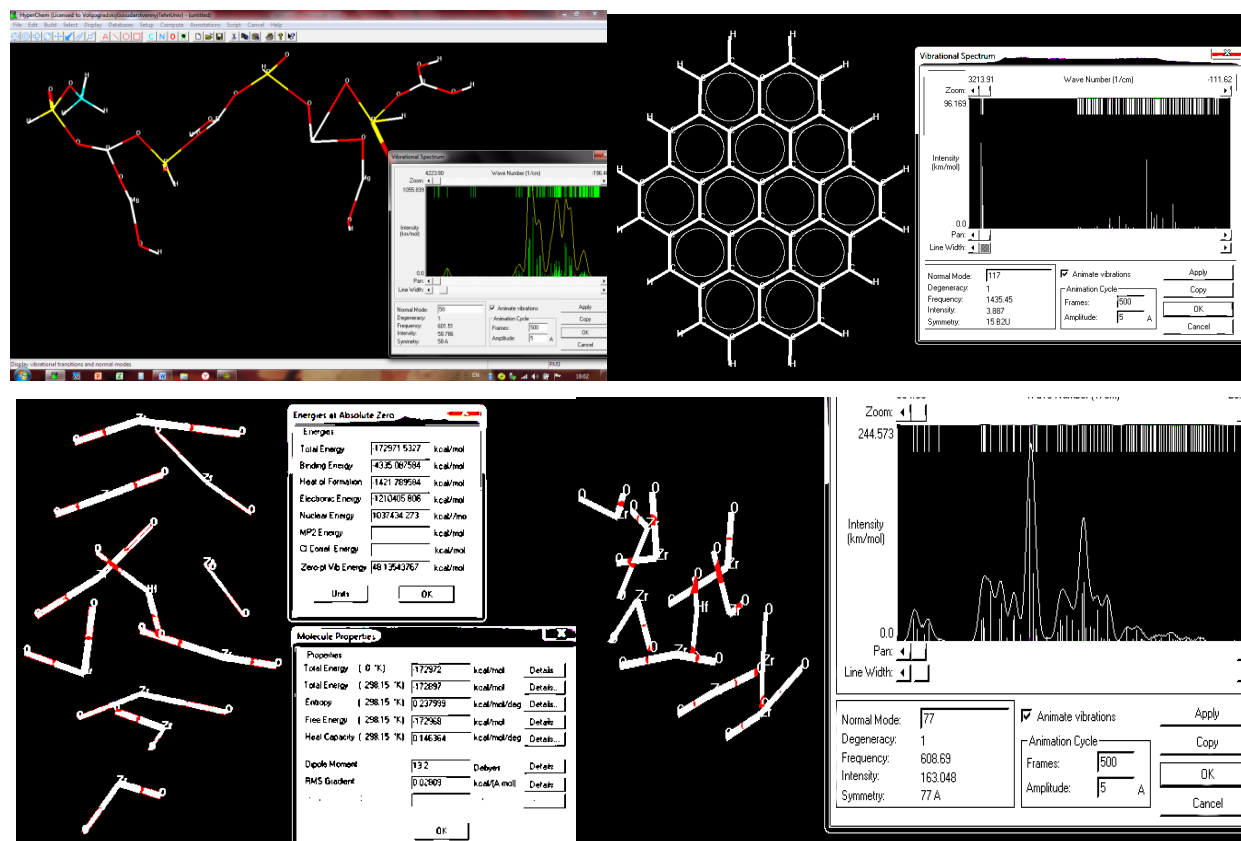


Рисунок 3.3 - Анимационные изображения колебаний при различных частотах (волновых чисел)

Анализ результатов расчета колебательных спектров веществ указывает, что ФБО и АмФ КМ выступают как реагенты, способствующие «мягкому» без разрушения С-С связей дегидрохлорированию ПВХ, но интенсивность излучения от них мала (18, 7). Кроме этого выделяющийся HCl будет

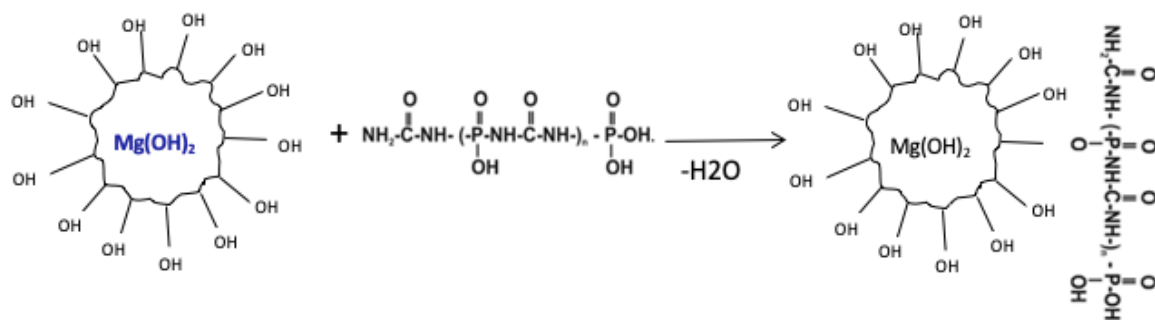
взаимодействовать с гидроксидами металлов, и замедлять автокатализ. Процессы дегидрохлорирования при низких температурах будут катализироваться смесью окислов циркония и гафния в соотношении 1:10 (моль).

3.1.2 Исследование влияния модификации гидроксидов металлов на огнетеплозащитные и физико-механические свойства ПВХ-пластизоля

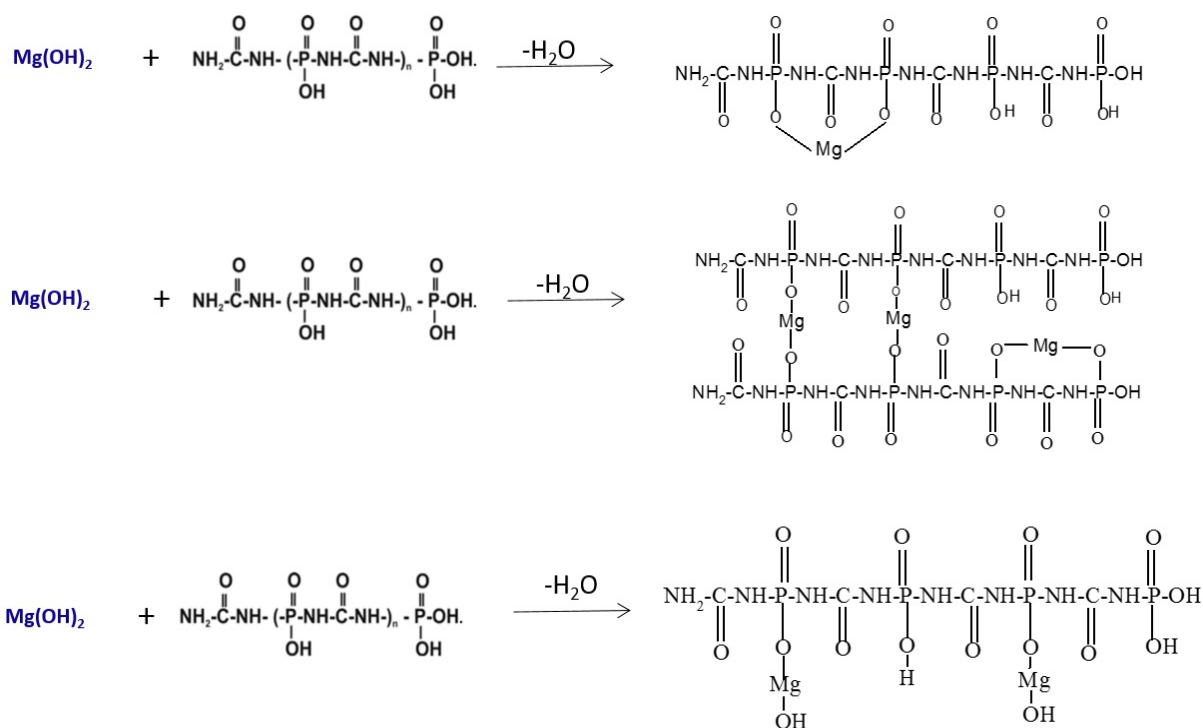
Гидроксиды металлов зарекомендовали себя как экологически-чистый вид антипиренов, однако они имеют плохую совместимость с полимерной матрицей ввиду высокой гидрофильности. Модификация поверхности гидроксидов металлов может улучшить совместимость поливинилхлорида с наполнителями, что в свою очередь, повысит их огнезащитные свойства.

Модификацию гидроксидов алюминия и магния амидофосфатом и ФБО проводили путем обработки 20% водными растворами амидофосфата и 50 % ФБО. Перемешивание проводилось в течение 30 минут, после чего полученную суспензию высушивали при 100 °С до постоянной массы.

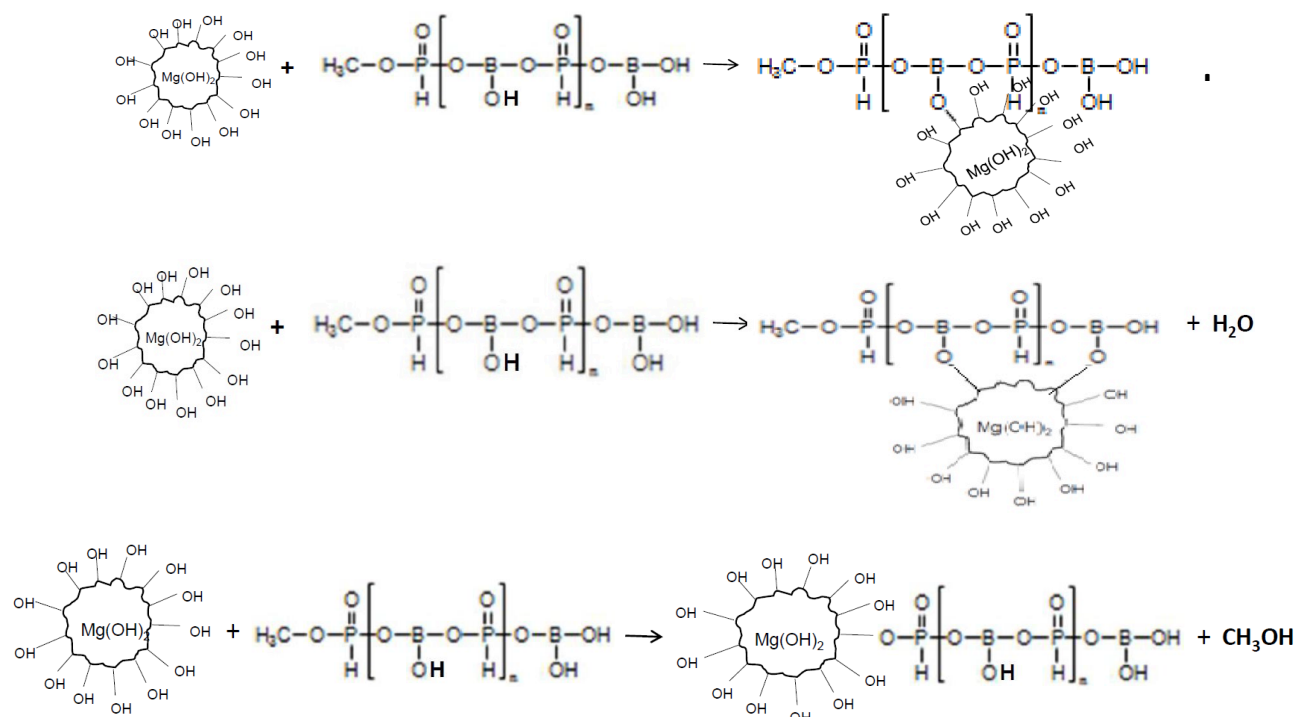
Предполагаемая схема модификации гидроксида магния амидофосфатом:

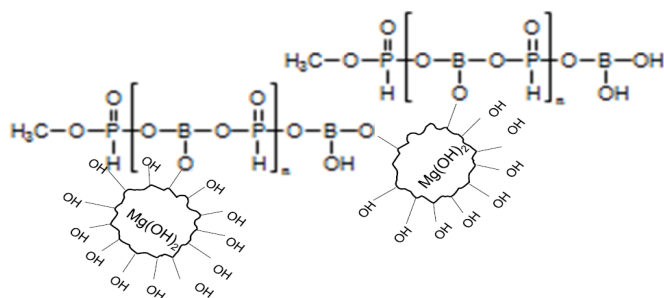


Наличие указанных структур подтверждается появлением полос поглощения в области 1000 - 1200 cm^{-1} , характерных для фосфатных групп (метод ИК-Фурье спектроскопии), фиксируется появление пиков валентных колебаний связей P-O и P-O-Mg.



В случае ФБО возможно взаимодействие с несколькими активными центрами на поверхности частиц гидроксида магния, что также обуславливает вероятность формирования из частиц гидроксида магния мицеллярных структур с переходными мостиками ФБО.





Наличие химически связанного фосфора в продуктах модификации подтверждается элементным анализом желатинизированного пластизоля (рис. 3.8-3.11).

В табл. 3.2 представлены рецептуры исследуемых композиций на основе ПВХ-П. Дозировки всех компонентов в рецептуре композиций являются наиболее оптимальными и определены проведенными предварительно исследованиями.

Таблица 3.2 - Рецептуры ПВХ-П

Ингредиенты	Шифр композиции				
	1	2	3	4	5
	Содержание компонентов, масс.ч.				
ПВХ	10	10	10	10	10
ДОФ	5	5	5	5	5
Хлорпарафин ХП-470	15	15	15	15	15
Трихлорпропилфосфат	35	35	35	35	35
Борат цинка	13	13	13	13	13
Гидроксид алюминия	22	-	-	-	-
Гидроксид магния	-	22	-	-	-
Гидроксид алюминия, модифицированный амидофосфатом	-	-	22	-	-
Гидроксид магния, модифицированный амидофосфатом	-	-	-	22	-
Гидроксид магния, модифицированный	-	-	-	-	22

ФБО					
-----	--	--	--	--	--

Ранее, было установлено, что при меньшем содержании (22 масс.ч.) минеральных наполнителей не достигается улучшений огнетеплозащитных свойств, при увеличении их содержания наблюдается рост вязкости пластизоля, что затрудняет процесс переработки.

При исследовании полученных поливинилхлоридных пластизолой методом электронной микроскопии (рисунки 3.4-3.7) было установлено, что при модификации амидофосфатом гидроксида алюминия и магния наблюдается уменьшение агломерирования частиц наполнителя, что способствует его лучшему распределению в матрице полимера и получению более стабильного пластизоля.

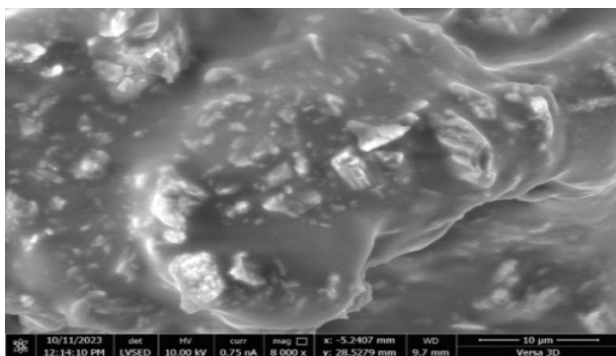


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображение образца желатинизированного ПВХ-П, содержащего немодифицированным гидроксид алюминия

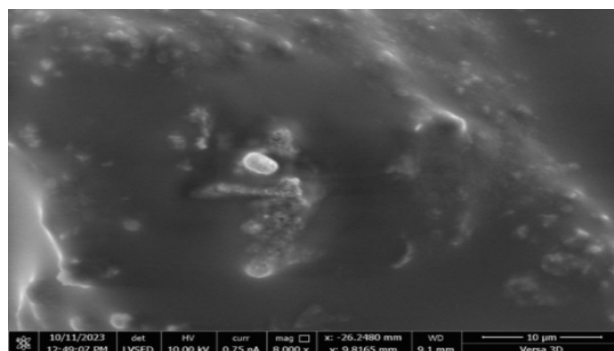


Рисунок 3.5 - СЭМ-изображение образца желатинизированного ПВХ-П, содержащего модифицированный амидофосфатом гидроксид алюминия

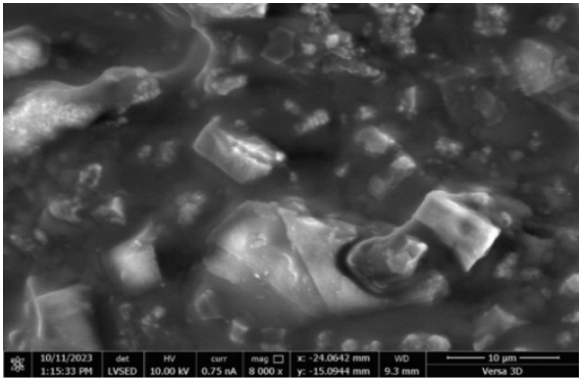


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображение образца желатинизированного ПВХ-П, содержащего немодифицированный гидроксид магния

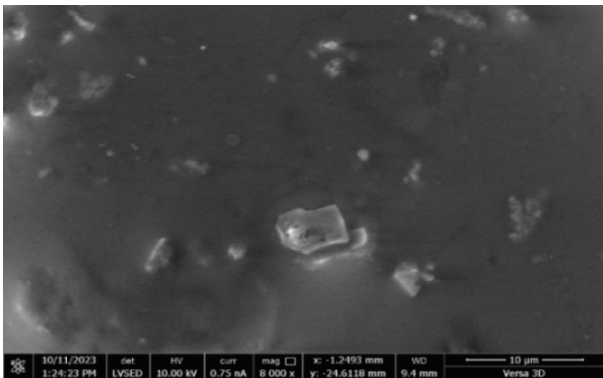


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображение образца желатинизированного ПВХ-П, содержащего модифицированный амидофосфатом гидроксидом магния.

На рисунках 3.8-3.11 представлены результаты элементного анализа образцов желатинизированных ПВХ-П. Так, по увеличению пика фосфора на всех рисунках можно сделать вывод о присутствии фосфора на поверхности частиц наполнителя – гидроксида алюминия и магния, что свидетельствует о проведенной поверхностной модификации наполнителей. На этом основании, можно прогнозировать повышение огнетеплостойкости ПВХ-П.

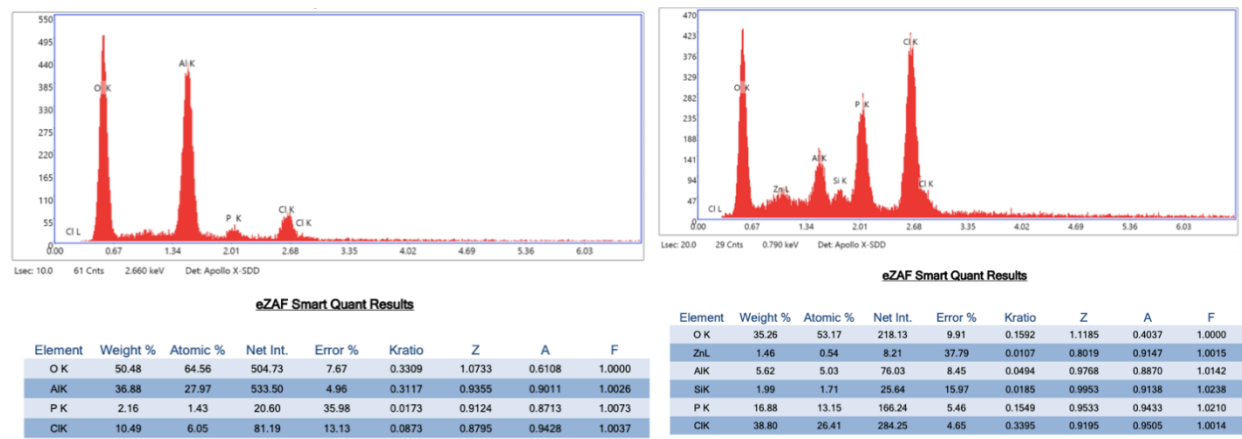
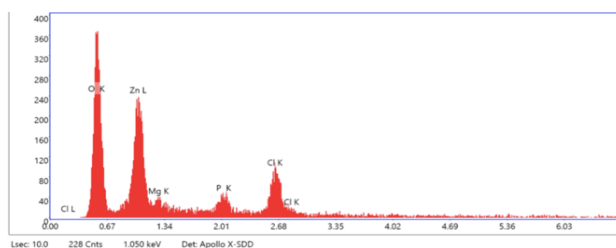


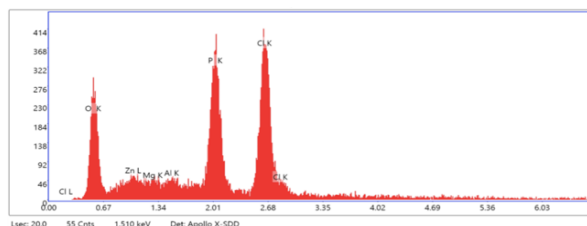
Рисунок 3.8 – Результаты элементного анализа ПВХ-П композиция 1

Рисунок 3.9 – Результаты элементного анализа ПВХ-П композиция 3



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	45.22	71.46	378.86	8.59	0.2889	1.1507	0.5550	1.0000
Zn L	34.20	13.23	180.18	7.23	0.2458	0.8263	0.8699	0.9997
Mg K	0.82	0.86	8.13	89.13	0.0051	1.0492	0.5939	1.0014
P K	3.63	2.96	32.18	26.17	0.0313	0.9845	0.8704	1.0074
Cl K	16.12	11.50	115.92	11.73	0.1445	0.9507	0.9389	1.0039



eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	28.49	45.66	142.30	11.00	0.1200	1.1343	0.3713	1.0000
Zn L	1.68	0.66	8.44	50.56	0.0127	0.8134	0.9298	1.0018
Mg K	0.84	0.88	10.15	62.97	0.0071	1.0323	0.8140	1.0098
Al K	0.85	0.80	10.09	61.12	0.0076	0.9910	0.8868	1.0182
P K	25.97	21.50	229.35	4.90	0.2471	0.9673	0.9643	1.0200
Cl K	42.18	30.50	269.01	4.84	0.3715	0.9332	0.9427	1.0011

Рисунок	3.10	—	Результаты	Рисунок	3.11	—	Результаты
элементного	анализа		ПВХ-П	элементного	анализа		ПВХ-П
композиция 2				композиция 4			

В таблице 3.3 представлены данные по определению температуры образцов покрытий на основе ПВХ-П на ткани СТ-420 измеренной со стороны необогреваемой поверхности при воздействии пламени горелки (температура 1200 °C).

Таблица 3.3 - Влияние рецептуры композиции на основе ПВХ-П на температуру с необогреваемой стороны

Шифр композиции	Температура с необогреваемой стороны, °C, после		Время достижения 135 °C (Температура начала разложения ПВХ)
	30 с	60 с	
Ткань СТ-420 без покрытия	340	350	5
1	178	229	15
2	190	239	11
3	158	204	19
4	158	199	19
5	151	199	18

Образцы, содержащие модифицированные амидофосфатом частицы гидроксида алюминия и магния, характеризуются снижением температуры с необогреваемой стороны на 25 °C и на 40 °C, соответственно. В свою очередь, образцы, содержащие частицы ГМ, модифицированные ФБО,

отличаются лучшим эффектом огнетеплозащиты. Температура образца с необогреваемой стороны после 60 секундного воздействия снижается на 40 °С. Соответственно наблюдается увеличение времени достижения температуры начала разложения ПВХ - 135 °С на 8 с.

Модифицированные фосфорсодержащими соединениями гидроксид алюминия и магния, за счет наличия на своей поверхности функциональных групп, содержащих фосфор, обладают более высокими антипирующими свойствами, что способствует росту вспучивания покрытия при высокотемпературном воздействии в их присутствии в составе покрытия.

Для определения стойкости к термоокислительной деструкции исследуемые образцы выдерживали при температурах 500 °С и 750 °С в муфельной печи в течение 30 и 45 минут (табл.3.4).

Модифицированные гидроксиды алюминия и магния препятствуют деструкции огнетеплозащитного покрытия при воздействии высокой температуры за счет образования на поверхности более прочного защитного коксового слоя. Кроме того, осуществляется непосредственная доставка функциональных групп, содержащих фосфор в зону термического воздействия и коксообразования, где происходит ингибирование радикально-цепных процессов окисления.

Таблица 3.4 – Влияние рецептуры композиции на стойкость к термоокислительной деструкции

Номер композиции	Коксовое число, %			
	500 °С		750 °С	
	30 мин	45 мин	30 мин	45 мин
1	33	32	33	30
2	35	34	30	30
3	45	38	40	36
4	45	38	40	36
5	50	39	43	37

Вышесказанное так же подтверждают данные о снижении потери массы исследуемых желатинизированных пластизоль, нанесенных на базальтовую сетку, в ходе огневого воздействия. Испытания проведены по методу «огневой трубы». Установлено, что при введении модифицированных наполнителей в ПВХ-П потеря массы покрытий снижается более чем на 60%, что дополнительно сопровождается отсутствием самостоятельного горения (рис.3.12).

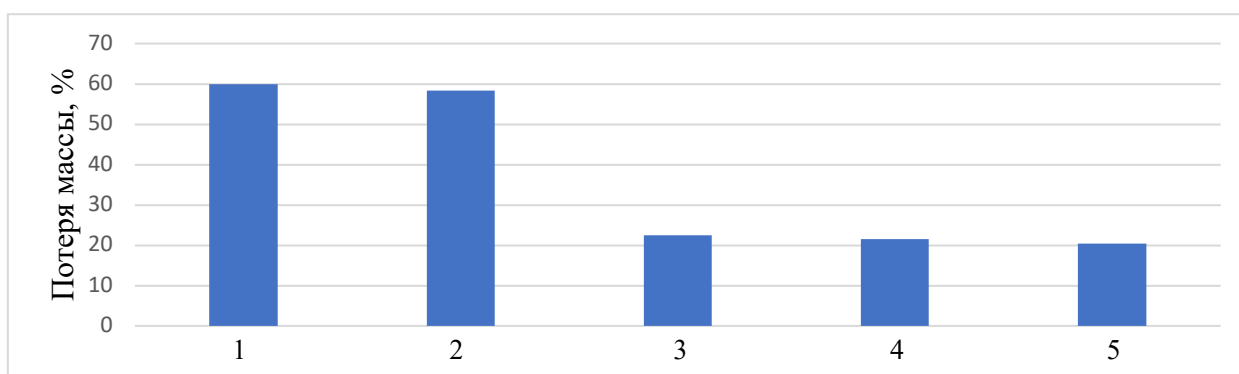


Рисунок 3.12 – Влияние рецептуры ПВХ-П на потерю массы методом «огневой трубы»: 1 –гидроксид алюминия немодифицированный, 2- гидроксид магния немодифицированный, 3- гидроксид алюминия модифицированный амидофосфатом, 4- гидроксид магния модифицированный амидофосфатом, 5- гидроксид магния модифицированный ФБО.

Оценка стойкости к горению ПВХ-П, содержащих модифицированные наполнители, методом КИ представлена в таблице 3.5. Установлено, что модификация наполнителей переводит покрытие на основе ПВХ-П из категории «самозатухающих» в категорию «трудногорючих».

Таблица 3.5 – Результаты определения КИ образцов ПВХ-П

Номер композиции	КИ, об. %	Классификация, согласно значению КИ по ГОСТ 12.1.044-2018
1	30	Самозатухающие
2	30	Самозатухающие

3	33	Трудногорючие
4	32	Трудногорючие
5	35	Трудногорючие

Интенсивность коксообразования огнетеплозащитного покрытия напрямую влияет на его стойкость к высокотемпературному воздействию. Зависимость коэффициента вспучивания от содержания модифицированных наполнителей в составе ПВХ-П представлена на рис. 3.13. При воздействии открытого пламени горелки на ПВХ-П идет интенсивный процесс коксообразования, коэффициент вспучивания увеличивается в 11 раз при добавлении модифицированного гидроксида алюминия, и в 10 раз при добавлении модифицированного гидроксида магния, по сравнению с исходным материалом.

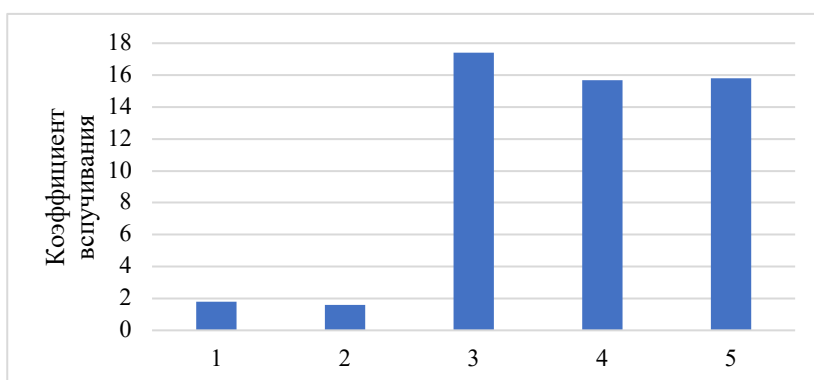


Рисунок 3.13 – Влияние рецептуры композиции на коэффициент вспучивания: 1 – гидроксид алюминия немодифицированный,

2- гидроксид магния немодифицированный, 3- гидроксид алюминия модифицированный амидофосфатом, 4- гидроксид магния модифицированный амидофосфатом, 5- гидроксид магния модифицированный ФБО.

На фотографиях, представленных на рисунке 3.14, показано образование коксовой шапки на образцах покрытий на основе ПВХ-П, содержащих модифицированные гидроксид алюминия и магния после огневого воздействия.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.14 - Фотографии образцов ПВХ-П после испытаний при $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) 1, б) 3, в) 4, г) 5

Результаты ДГА (табл.3.6) показали увеличение температуры начала разложения и снижение потери массы у образцов ПВХ-П, содержащих гидроксид магния модифицированный амидофосфатом (4) и ФБО (5) по сравнению с ПВХ-П содержащим немодифицированный гидроксид магния (2).

Анализ выделяющихся газов, выявленный методом газоаналитической хроматографии, демонстрирует резкое снижение выделения хлороводорода и увеличение в продуктах пиролиза фосфорсодержащих групп, выступающих замедлителями горения у образцов, содержащих модифицированный гидроксид магния амидофосфатом и ФБО (табл.3.6).

Таблица 3.6 - Результаты ДГА и газоаналитической хроматографии

Номер композиции	Температура начала разложения, °С	% потери массы	Содержание HCl, %	Количество фосфорсодержащих продуктов пиролиза, %
2	135	67	33	34
4	152	50	3	51
5	166	54	6	56

На рисунке 3.15 представлены результаты по определению адгезионной прочности покрытия к стеклянной ткани.

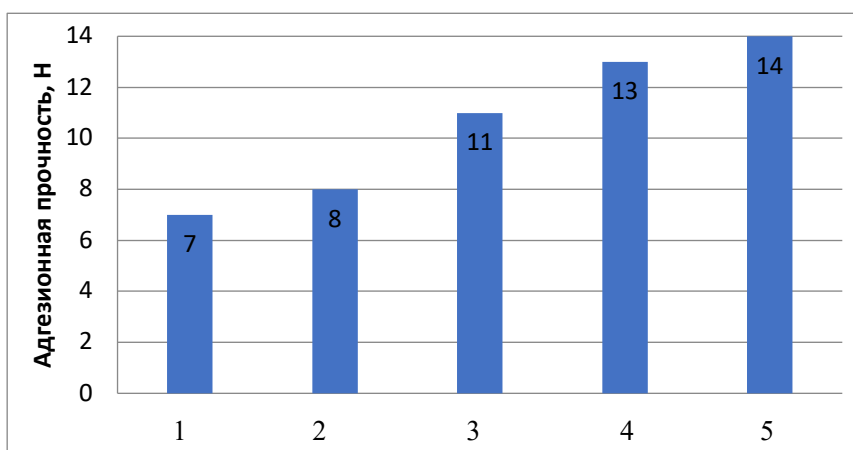


Рисунок 3.15 - Изменение адгезионной прочности покрытий на основе ПВХ-П к стеклоткани

Наличие в композиции модифицированного амидофосфатом гидроксида алюминия (рис. 3.15) повышает адгезионную прочность покрытия на основе ПВХ-П к стеклоткани в 1,5 раза, модифицированного амидофосфатом гидроксида магния – в 1,6 раз, а модифицированного ФБО гидроксида магния – в 1,8 раз. Во всех случаях разрушение носило адгезионно-когезионный характер.

Противопожарные шторы эксплуатируются в водной среде, так как предусматривают в своей конструкции водоорошающие элементы, таким образом, необходимым условием их работоспособности является достаточный уровень стойкости к различным средам, таким как вода, масло и

бензин. Результаты испытаний физико-механических показателей и стойкости к агрессивным средам представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты физико-механических показателей и стойкости к агрессивным средам исследуемых ПВХ-П

Шифр композиции	Водопоглощение, %	Маслостойкость, %	Бензостойкость, %	Условная вязкость, с	Твердость
1	6	8	24	106	30
2	6	7	26	105	30
3	5	6	23	101	30
4	5	6	22	100	30
5	5	6	23	100	30

Анализ полученных результатов показывает, что модификация гидроксидов металлов существенно не влияет на физико-механические характеристики, такие как вязкость и твердость, сохранение этих свойств не усложняет процесс переработки. Эксплуатационные характеристики остаются на уровне, незначительно превышающем контрольный образец.

В ходе проведенных исследований установлено, что наилучшими показателями обладает композиция, содержащая гидроксид магния, модифицированный ФБО (композиция 5). Данная композиция обладает оптимальными физико-механическими и огнетеплозащитными показателями. Так коэффициент вспучивания составляет 15,8, при этом происходит снижение температуры с необогреваемой стороны образца, при высокотемпературном воздействии, на 40 °С. Увеличение адгезионной прочности к защищаемому материалу (стеклоткани) на 80% делает данное покрытие более долговечным.

3.2 Исследование влияние модификаторов на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П

В экстремальных условиях эксплуатации – при температурах вблизи и выше температуры работоспособности защитного покрытия – функционально-активные модификаторы могут играть стабилизирующую роль при его терморазрушении. Задача огнетеплозащитных модификаторов увеличить время работоспособности материала, в том числе, времени прогрева материала до критических температур и начала деструкции полимерной матрицы. Наиболее эффективным способом для повышения огнетеплостойкости полимерных материалов являются введение в их состав фосфорбор и азотсодержащих соединений, а также других интумесцентных добавок.

В работе исследовано влияние ряда модификаторов - фосфорборсодержащего олигомера, диметилфосфита, карбамидформальдегидной смолы Primere, фенолформальдегидной смолы СФФ, фенольной смолы СФП на огнетеплозащитные и физико-механические показатели ПВХ-П.

Рецептура исследуемых покрытий на основе ПВХ-П представлена в таблице 3.8.

В таблице 3.8 представлены наиболее оптимальные содержания модификаторов, которые были определены проведенными ранее исследованиями.

Таблица 3.8 – Состав рецептур покрытий на основе ПВХ-П

Ингредиент	Контрольный (К)	Шифр композиции				
		1	2	3	4	5
		Содержание компонентов, масс.ч.				
ПВХ	10	35	35	35	35	35
ДОФ	5	5	5	5	5	5
Хлорпарафин ХП-470	15	15	15	15	15	15

ТХПФ	35	10	10	10	10	10
Борат цинка	13	13	13	13	13	13
Гидроксид алюминия	22	22	22	22	22	22
ФБО	-	3	-	-	-	-
Диметилфосфит	-	-	4	-	-	-
Карбамидформальдегидная смола Primere	-	-	-	20	-	-
Фенолформальдегидная смола СФФ	-	-	-	-	20	-
Фенольная смола СФП	-	-	-	-	-	20

В таблице 3.9 представлены данные по определению температуры образцов покрытий на основе ПВХ-П со стороны необогреваемой поверхности при воздействии пламени горелки (температура 1200 °С).

Присутствие диметилфосфита и ФБО в составе ПВХ-П улучшает огнетеплостойкие свойства материала. Температура с необогреваемой стороны после воздействия пламени горелки в течение 1 минуты снижается на 7% в композициях, содержащих ФБО.

Преимуществом применяемого фосфорборсодержащего олигомера является проявление огнетеплозащитного эффекта по двум механизмам. Первый из них заключается в том, что при воздействии открытого пламени на покрытие, входящий в состав рецептуры фосфорборсодержащий олигомер образует полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, в отсутствие которого процесс горения прекращается. В соответствии со вторым механизмом, фосфорборсодержащий олигомер в процессе горения способствует протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции. В результате этих процессов образуется слоя кокса, который

имеет пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям, и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе.

Таблица 3.9 - Влияние природы модификаторов на температуру с необогреваемой стороны покрытия при огневом воздействии

Шифр композиции	Температура с необогреваемой стороны, °С, после		Время достижения 135 °С (температура начала разложения ПВХ)
	30 с	60 с	
Контрольный	178	229	15
1	172	214	17
2	178	228	15
3	176	219	18
4	179	239	15
5	179	241	16

Введение в состав покрытия на основе ПВХ-П фенольных и фенолформальдегидных смол позволяет улучшить его огнетеплостойкие свойства, за счет образования устойчивого углеродистого слоя на поверхности материала, который действует как теплоизоляционная защита, изолируя покрытие от кислорода и дальнейшего нагрева, замедляя процесс горения. При термическом разложении смолы происходит деградация связующих молекул, что и приводит к образованию стабильной углеродной пленки. Так же еще одним механизмом огнезащитного действия фенолформальдегидной смолы является выделение газов, которые вытесняют кислород в зоне горения и влияют на кинетические процессы горения полимера. Так же при добавлении смол в состав исходной поливинилхлоридной композиции проявляется синергический эффект с уже имеющимися фосфорсодержащими добавками, что приводит к ещё большему улучшению огнетеплостойкости.

Указанное подтверждается результатами испытаний, представленных в таблице 3.9, присутствие карбамидформальдегидной смолы Primere позволяет снизить температуру прогрева ПВХ-П более чем на 10 °С при высокотемпературном воздействии.

При оценке огнестойкости покрытий установлено, что время самостоятельного горения составило у контрольного образца – 3 с, а у образцов, содержащих модификаторы – 0 с.

Данные по потере массы образцов сетки с покрытием коррелируют с предыдущими результатами. Образец, содержащий в своем составе ФБО, обладает наилучшими показателями, наблюдается снижение потери массы на 50%.

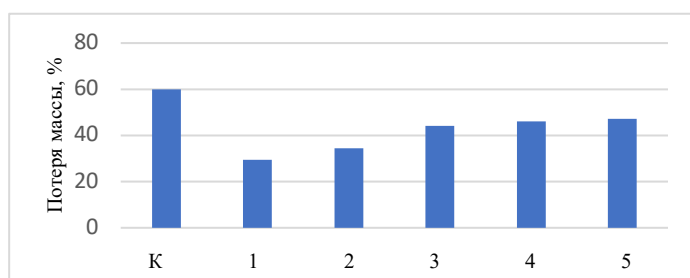


Рис. 3.16 - Влияние модификатора в составе ПВХ-П на потерю массы при огневом воздействии

Важным обстоятельством, влияющим на все стадии горения полимеров, является образование кокса при воздействии пламени на полимер. Добавление ФБО приводит не только к повышению выхода кокса, но и к образованию низкомолекулярных газов пиролиза, обладающих большей удельной теплоемкостью и повышающих, в связи с этим, эндотермический эффект вдува. Кроме того, в процессе пиролиза в присутствии фосфорсодержащих соединений формируется термостойкие слои фосфатов. Все это ведет к образованию упрочненного кокса. Необходимо также отметить ингибирующую роль фосфорсодержащих соединений в процессе термодеструкции полимера, начиная со 125 °С вплоть до температуры пиролиза. Важно, что фосфорсодержащие соединения образуют зародыши порообразования, на которых формируется

мелкопористая структура кокса, обеспечивающая лучшие теплозащитные свойства. Важным эффектом при вводе фосфорборсодержащих соединений является увеличение вспучивания пенококса, что улучшает теплозащитные свойства покрытия. Так, коэффициент вспучивания увеличивается в 1,4 раза и 1,2 при добавлении ФБО и ДМФ соответственно.

Фенолформальдегидная смола, как термореактивный полимер может образовывать прочные связи с поливинилхлоридом, улучшая его физико-механические и огнетеплостойкие свойства, предположительно образуя прочные сетчатые структуры. Так, коэффициент вспучивания увеличивается в 1,1 раз при добавлении смол.

Коксовое число увеличивается на 15 %, что коррелирует с результатами испытаний по воздействию пламени горелки. Наблюдается улучшение показателя КИ со значения 30% для исходной композиции и до 33% при добавлении ФБО.

Для защитных покрытий, необходимым условием является достаточно высокий показатель адгезии к защищаемому материалу, это определяют долговечность и эксплуатационные характеристики покрытого материала. Так же долговечность покрытия характеризует стойкость материала в агрессивных средах и воде. Для производства противопожарных штор – это один из важнейших показателей, т.к. предусмотрена конструкция полотна с орошением водой. Так же важным показателем является адгезионная прочность к защищаемому материалу, которая усиливается вследствие упрочнения структуры готового покрытия, за счет образования дополнительных связей. Наличие смол улучшает адгезионную прочность покрытия на основе пластизоля со стеклотканью в 1,4 раза (табл.3.10).

Таблица 3.10 - Влияние природы модификатора на адгезионную прочность, водопоглощение, масло- бензостойкость, коксовое число.

Шифр Композиции	Адгезия, Н	Водопоглощение, %	Маслостойкость, %	Бензостойкость, %	Коксовое число, 500 °С, 45 мин.
К	7	6	8	24	32
1	11	6	7	23	38
2	9	7	8	26	34
3	10	6	8	24	37
4	10	7	7	25	32
5	10	6	7	23	31

Модификация пластизоля ФБО улучшает адгезионную прочность на 57 %. Уменьшение водопоглощения связано с меньшей пористостью материала. Лучшими показателями масло- и бензостойкости, а также вязкостью нежелатинизированного ПВХ-П обладает композиция с содержанием ФБО, чем обусловлен выбор этой композиции для дальнейшего исследования.

3.3. Исследование влияние компонентов, способствующие коксообразованию на огнетеплозащитные и физико-механические свойства покрытия на основе ПВХ-П

На сегодняшний день, одним из эффективных способов повышения огнетеплостойкости полимерных композиций является применение в их составе компонентов, способствующих коксообразованию. В качестве таких компонентов в составе ПВХ-П исследовали пентаэритрит (ПЭ), меламин (МЛ), микроуглеродные (МУВ) и базальтовые волокна (БВ), алюмосиликатные микросферы (МСФ) и окисленный терморасширяющийся графит (ТРГ).

3.3.1 Исследование влияния пентаэритрита на огнетеплозащитные и

эксплуатационные свойства ПВХ-П

Пентаэритрит является агентом карбонизации, а также выступает основным гидроксилсодержащим компонентом в огнезащитных вспучивающихся композициях.

Рецептура исследуемых ПВХ-П представлена в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Состав рецептур ПВХ-П

Ингредиенты	Шифр композиции								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	Содержание компонентов, масс.ч.								
ТХПФ	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ДОФ	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Гидроксид алюминия	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ПВХ	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Борат цинка	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Хлорпарафин ХП-470	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ФБО	-	3	3	3	3	3	3	3	3
Пентаэритрит	-	1	2	3	4	5	6	7	8

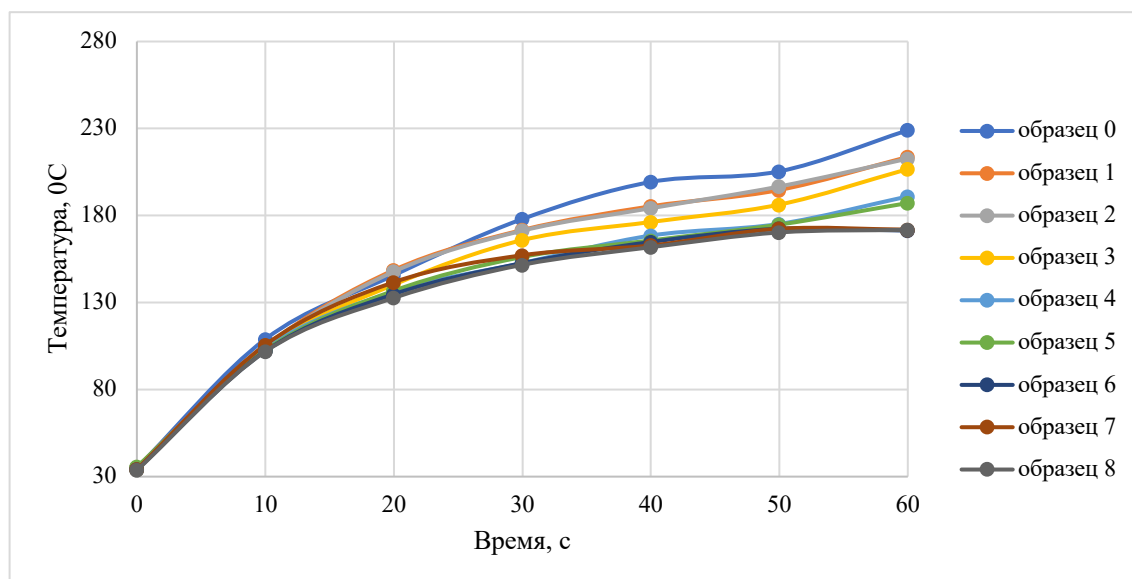


Рисунок 3.17 – Зависимость температуры с необогреваемой стороны образца от времени воздействия пламени: контрольного (0) ПВХ-П и содержащего пентаэритрит в количествах, согласно табл. 3.11

В присутствии пентаэритрита образуется защитный слой пенококса снижающий теплопроводность и сдерживающий скорость нагревания или начало горения защищаемой поверхности. Как видно на рисунке 3.17 происходит повышение огнетеплозащитных функций ПВХ-П при увеличении содержания пентаэритрита. При максимальном содержании пентаэритрита (8 масс. ч.) температура с необогреваемой стороны после воздействия пламени горелки в течение 1 минуты снижается на 57 °C.

Пентаэритрит в интумесцентных системах рассматривается как продукт, образующий поли- и олигоэфиры с фосфорными кислотами. В диапазоне температур 200–260 °C он начинает разлагаться с образованием газообразных муравьиного и уксусного альдегидов, под их «давлением» вокруг частиц пентаэритрита образуется полость - зарождается ячейка и, как следствие, кокс. Наилучшими показателями обладает образец, содержащий 8 масс.ч. пентаэритрита. Кокс, образующийся при воздействие открытого огня, имеет крупнопористую структуру.

Таблица 3.12 – Влияние содержания пентаэритрита на стойкость к термоокислительной деструкции, %

Содержание компонента, масс.ч.	30 мин			45 мин		
	300 °C	500 °C	750 °C	300 °C	500 °C	750 °C
0	41	33	33	36	32	30
1	44	38	29	45	35	32
2	49	39	30	45	35	33
3	50	39	31	45	35	34
4	52	40	31	45	36	34
5	52	41	32	45	36	35
6	53	41	32	46	36	35
7	53	42	33	46	37	35
8	53	43	33	48	38	36



Рисунок 3.18 – Фотографии образцов ПВХ-П после пиролиза при 750 °C в течение 45 минут

Коэффициент вспучивания, согласно рис. 3.19 увеличивается в 3 раза при добавлении пентаэритрита.

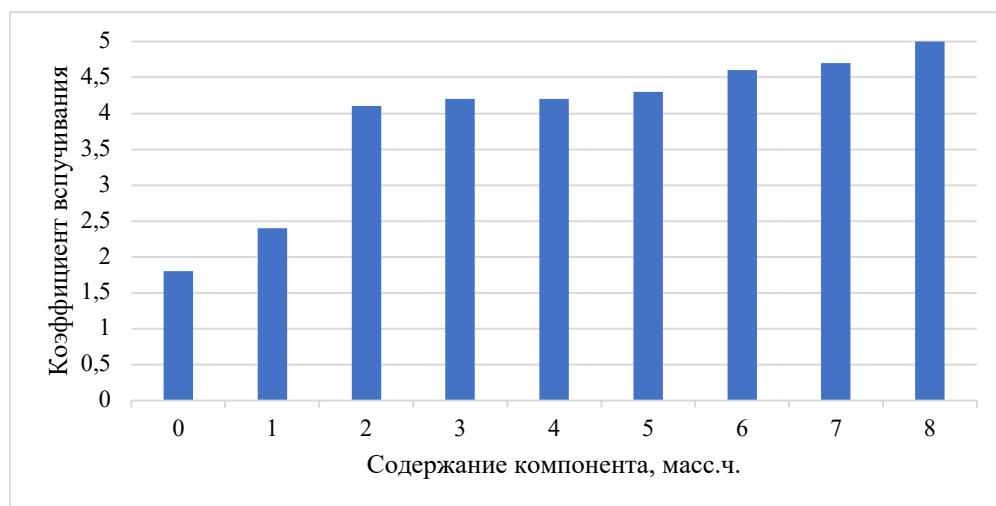


Рисунок 3.19 – Зависимость коэффициента вспучивания от содержания пентаэритрита: контрольного (0) ПВХ-П и содержащего пентаэритрит в количествах, согласно табл. 3.11

Для оценки долговечности ПВХ-П были исследованы эксплуатационные показатели. Результаты испытаний представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Влияние содержания пентаэритрита на адгезионную прочность, водопоглощение, масло- бензостойкость

Содержание пентаэритрита, масс.ч.	Адгезия, Н	Водопоглощение	Маслостойкость	Бензостойкость
0	7	6	8	24
1	7	6	8	24
2	8	5	9	25
3	8	5	9	26
4	8	4	9	24
5	11	3	9	23
6	11	3	8	21
7	11	3	8	21
8	12	3	7	21

Содержание в покрытии на основе ПВХ-П пентаэритрита улучшает адгезионную прочность на 1,7 раз. Композиция, содержащая пентаэритрит,

имеет более низкое водопоглощение, что обусловлено меньшей пористостью материала. Так же наблюдается сохранение значений маслостойкости и бензостойкости по сравнению с контрольным образцом.

3.3.2 Исследование влияния меламина на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П

Рецептура исследуемых ПВХ-П представлена в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Состав рецептур ПВХ-П

Ингредиенты	Шифр композиции								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	Содержание компонентов, масс.ч.								
ПВХ	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ДОФ	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Гидроксид алюминия	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ТХПФ	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Борат цинка	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Хлорпарафин ХП-470	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ФБО	-	3	3	3	3	3	3	3	3
Меламин	-	1	2	3	4	5	6	7	8

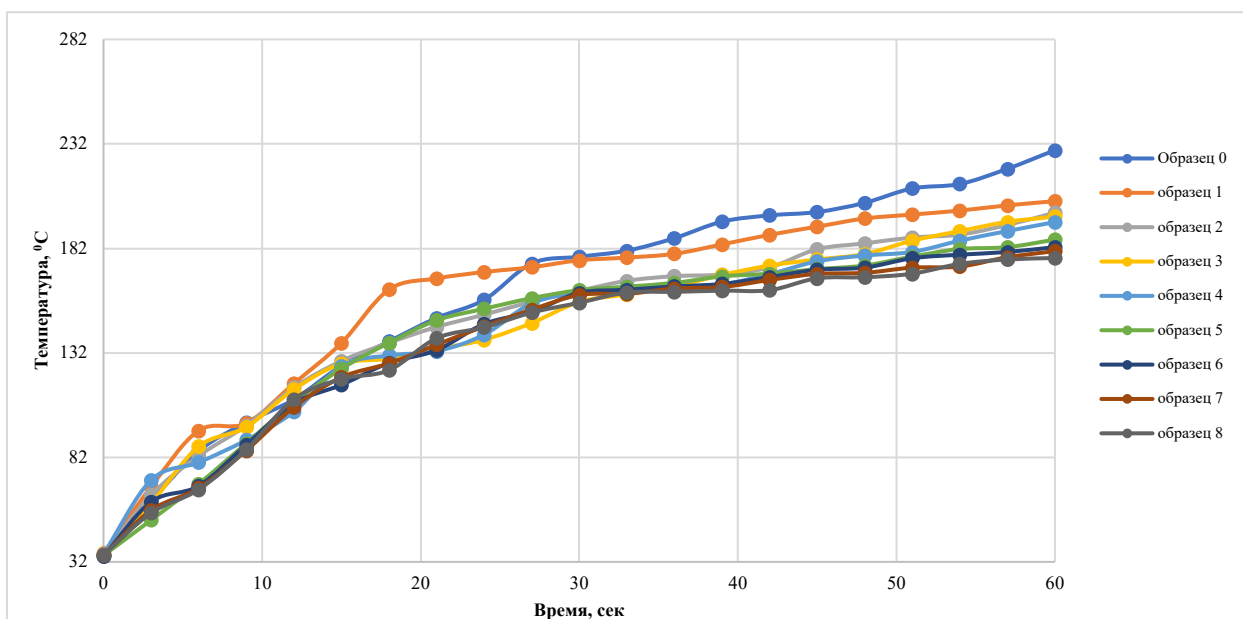


Рисунок 3.20 – Зависимость температуры с необогреваемой стороны образца от времени воздействия пламени: контрольного ПВХ-П и содержащего меламин в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5), 6 масс.ч. (6), 7 масс.ч. (7), 8 масс.ч. (8)

Меламин относится к классу циклических цианамидов и обладает комплексом свойств, которые выступают следствием энергетической стабильности триазиновых ядер. К ним относятся тепло-, свето- и химическая стойкость, а также способность образовывать полифункциональные реакционноспособные химические соединения. Исходя из молекулярного строения меламин, очевидно, что он остается кристаллическим продуктом.

Как видно на рисунке 3.20 происходит повышение огнезащитных функций ПВХ-П при увеличении содержания меламин. При максимальном содержании меламин (8 масс. ч.) температура с необогреваемой стороны после воздействия пламени горелки в течение 1 минуты снижается на 22 %.

Таблица 3.15 – Влияние содержания меламина на стойкость к термоокислительной деструкции, %

№ пробы	30 мин			45 мин		
	300 °С	500 °С	750 °С	300 °С	500 °С	750 °С
0	41	33	33	36	32	30
1	42	36	29	39	36	30
2	49	38	30	44	36	32
3	50	38	30	45	36	32
4	50	39	31	45	36	32
5	52	39	32	47	36	33
6	52	40	32	47	37	33
7	53	41	33	47	37	34
8	53	41	33	47	37	34

В диапазоне температур 300-380 °С происходит эндотермическое разложение меламина, сопровождающееся образованием высокопористого пенококса.



Рисунок 3.21 – Фотографии образцов ПВХ-П после пиролиза при 750 °С в течение 45 минут

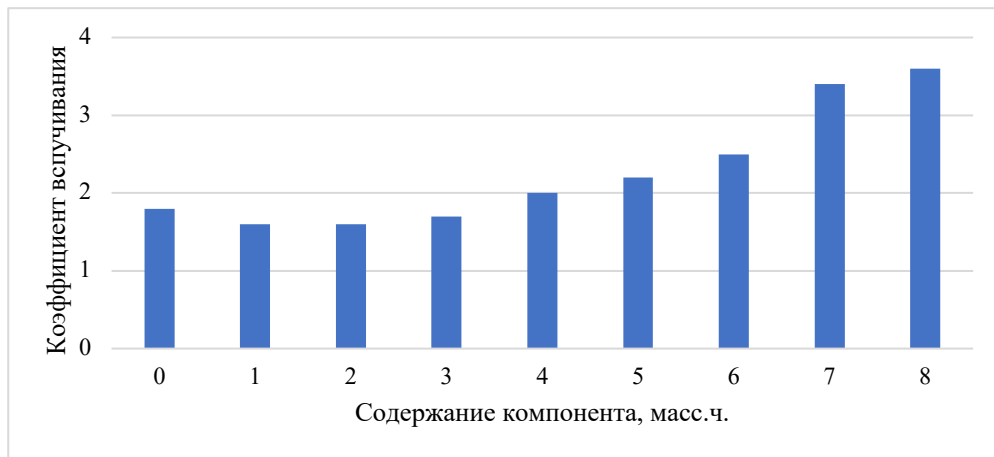


Рисунок 3.22 – Зависимость коэффициента вспучивания от содержания меламина: исходного композита и содержащего меламина в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5), 6 масс.ч. (6), 7 масс.ч. (7), 8 масс.ч. (8)

Согласно рисунку, можно сделать вывод о положительном влиянии меламина на коэффициент вспучивания, который увеличивается в 2 раза при добавлении 8 масс.ч. меламина.

Таблица 3.16 – Влияние содержания меламина на адгезионную прочность, водопоглощение, масло- бензостойкость

Содержани е меламина, масс.ч.	Адгезия , Н	Водопоглощени е	Маслостойкост ь	Бензовстойкост ь
0	7	6	8	24
1	8	6	6	22
2	8	7	6	23
3	10	8	4	24
4	10	9	4	24
5	10	9	2	24
6	9	8	2	24
7	10	7	2	24
8	10	6	2	23

Добавление меламина в состав ПВХ-П улучшает адгезионную прочность на 43 %, бензостойкость, водопоглощение остается на уровне

контрольного образца. Наблюдается улучшение маслостойкости по сравнению с контрольным образцом.

3.3.3 Исследование влияния терморасширяющегося графита (ТРГ) огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П

ТРГ, который обладает уникальными антикоррозионными, теплоизоляционными огнеупорными свойствами, высокой температурой сублимации, высокой теплотой испарения, наибольшей удельной прочностью при высоких температурах.

Рецептура исследуемых ПВХ-П представлена в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Состав рецептур ПВХ-П

Ингредиенты	Шифр композиции					
	0	1	2	3	4	5
	Содержание компонентов, масс.ч.					
ПВХ	10	10	10	10	10	10
ДОФ	5	5	5	5	5	5
Гидроксид алюминия	22	22	22	22	22	22
ТХПФ	35	35	35	35	35	35
Борат цинка	13	13	13	13	13	13
Хлорпарафин ХП-470	15	15	15	15	15	15
ФБО	-	3	3	3	3	3
ТРГ	-	1	2	3	4	5

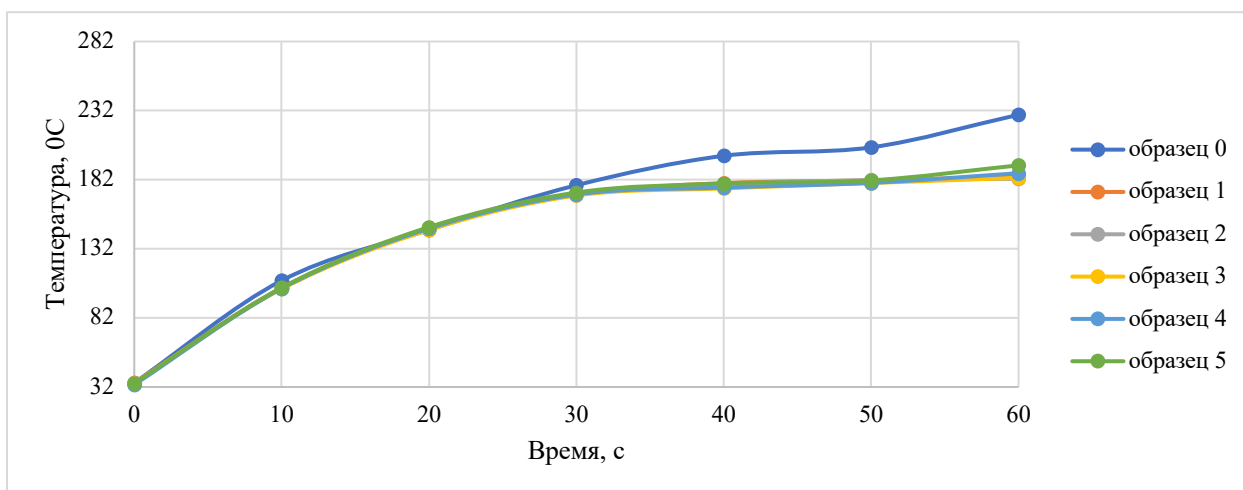


Рисунок 3.23 – Зависимость температуры с необогреваемой стороны образца от времени воздействия пламени: контрольного ПВХ-П и содержащего ТРГ в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5)

Введение ТРГ приводит к снижению температуры прогрева образца на 19 %, но только после воздействия пламени в течение 1 минуты, что видимо, связано с началом интенсивного вспучивания ТРГ.

Таблица 3.18 – Влияние содержания ТРГ на стойкость к термоокислительной деструкции, %

Содержание компонента	30 мин			45 мин		
	300 °C	500 °C	750 °C	300 °C	500 °C	750 °C
0	41	33	33	36	32	30
1	43	37	30	45	34	33
2	49	39	31	49	37	33
3	53	41	31	50	39	34
4	53	45	33	50	40	34
5	54	46	33	52	41	34

Ниже представлен результат образца, содержащего 5 масс.ч. ТРГ после пиролиза при температуры экспозиции – 750 °C и времени 45 минут.



Рисунок 3.24 – Фотографии образцов ПВХ-П после пиролиза при 750 °С в течение 45 минут

На рисунке видно, что кокс у образца, содержащего и ТРГ, имеет рыхлую структуру. При воздействии высокой температуры графит, вспучивается с образованием толстого слоя пены, которая в свою очередь предотвращает распространение огня и обеспечивает защиту подложки.

Так же была исследована зависимость содержания ТРГ на коэффициент вспучивания. Результаты представлены на рисунке 3.25.

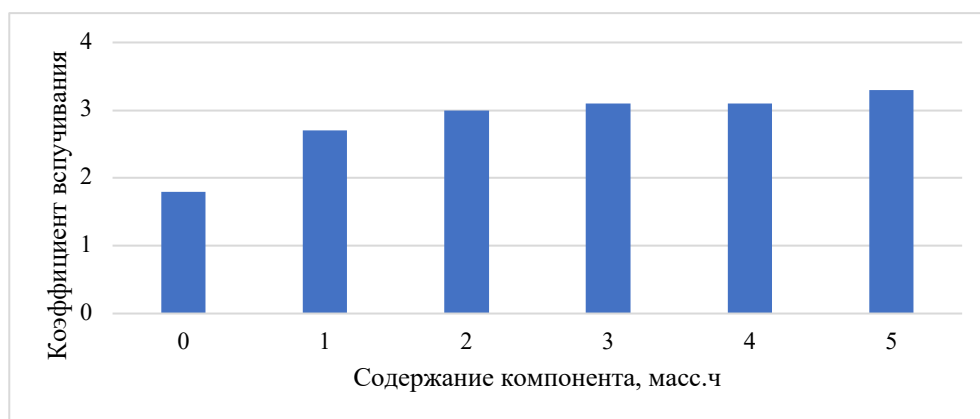


Рисунок 3.25 – Зависимость коэффициента вспучивания от содержания ТРГ: исходного композита и содержащего ТРГ в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5)

Содержание компонента, масс.ч.	Адгезия, Н	Водопоглощение, %	Маслостойкость, %	Бензовстойкость, %
0	7	6	8	24
1	9	6	12	18
2	10	7	17	17
3	10	8	14	14
4	10	8	13	11
5	10	9	11	9

3.3.4 Исследование влияния МСФ на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П

Рецептура исследуемых ПВХ-П представлена в таблице 3.20.

[illegible]

ДОФ	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Гидроксид алюминия	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ТХПФ	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Борат цинка	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Хлорпарафин ХП-470	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ФБО	-	3	3	3	3	3	3	3	3
МСФ	-	1	2	3	4	5	6	7	8

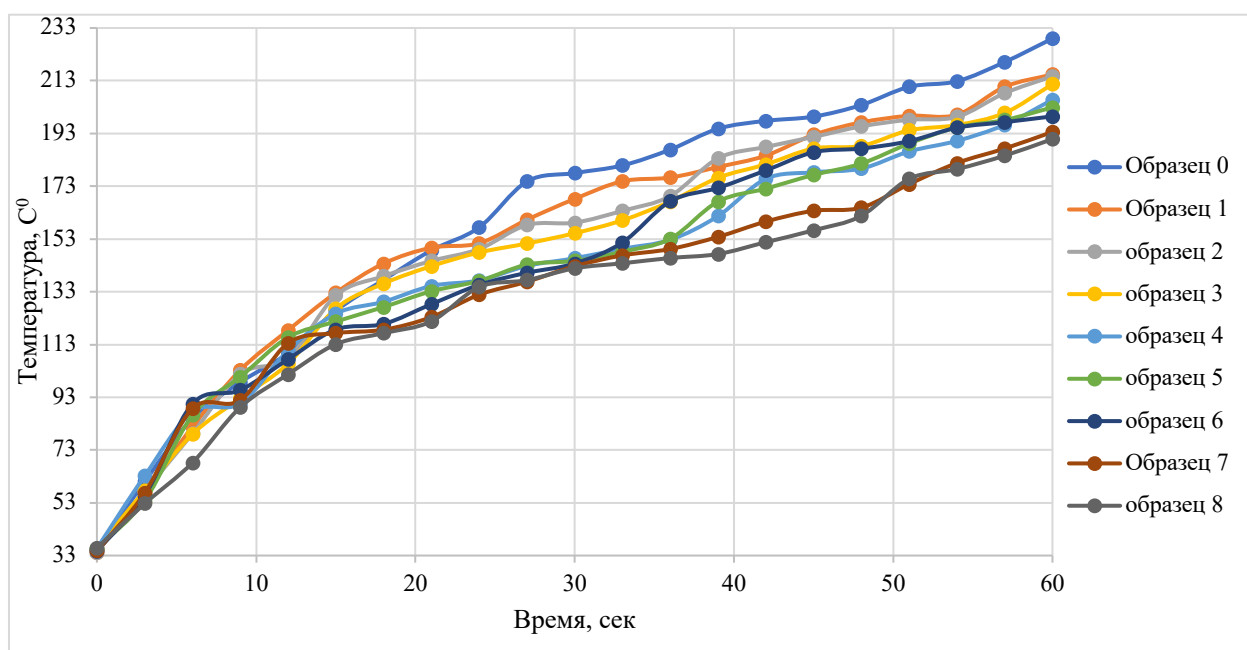


Рисунок 3.26 – Зависимость температуры с необогреваемой стороны образца от времени воздействия пламени: контрольного ПВХ-П и содержащего МСФ в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5), 6 масс.ч. (6), 7 масс.ч. (7), 8 масс.ч. (8)

Повышение огнестойкости полимерных материалов, содержащих микросферы можно объяснить тем, что оболочки микросфер затрудняют непосредственный контакт полимерной матрицы с воздухом. При введении в полимерную композицию микросфер образуется продольная слоистая структура в виде пленок, разделенных тончайшими воздушными зазорами,

т.е. формируется эластичное многослойное лабиринтное теплоотражающее покрытие.

Как видно на рисунке 3.26 происходит повышение огнезащитных функций ПВХ-П при увеличении содержания МСФ. При максимальном содержании микросфер (8 масс. ч.) температура с необогреваемой стороны после воздействия пламени горелки в течение 1 минуты снижается на 17 %.

Таблица 3.21 – Влияние содержания МСФ на стойкость к термоокислительной деструкции, %

№ пробы	30 мин			45 мин		
	300 °С	500 °С	750 °С	300 °С	500 °С	750 °С
0	41	33	33	36	32	30
1	47	38	30	42	37	33
2	49	39	31	44	37	33
3	54	39	31	45	38	34
4	58	40	32	45	39	34
5	59	40	32	46	39	35
6	60	41	33	46	39	35
7	61	41	33	47	40	36
8	63	41	34	47	40	36

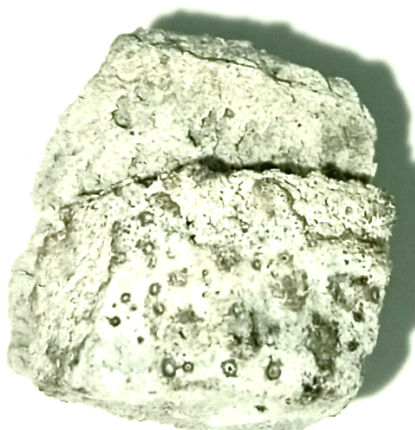


Рисунок 3.27 – Фотографии образцов ПВХ-П после пиролиза при 750 °С в течение 45 минут

На рисунке 3.27 видно, что кокс у образца более плотную и мелкопористую, т.к. стенки МСФ сплошные непористые и при температуре

750 °С не плавятся, что обуславливает дополнительные армирующие свойства.

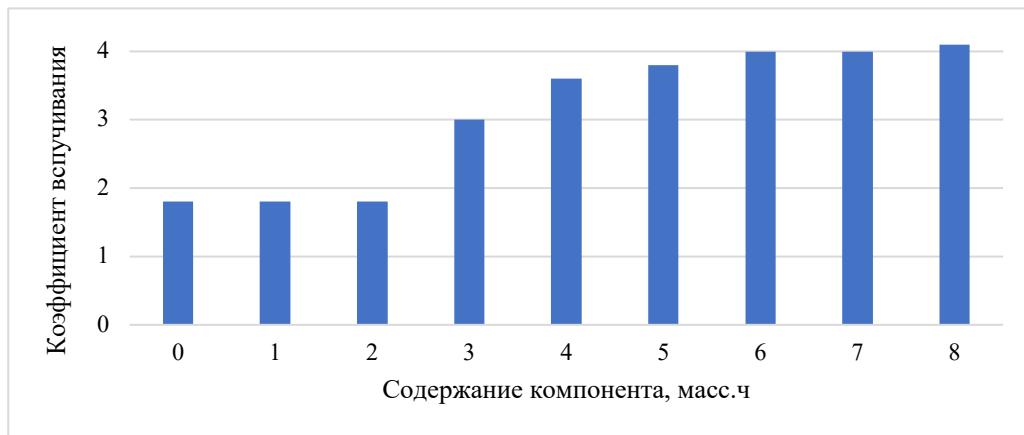


Рисунок 3.28 – Зависимость коэффициента вспучивания от содержания микросфер: исходного композита и содержащего микросферы в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5), 6 масс.ч. (6), 7 масс.ч. (7), 8 масс.ч. (8)

Образовавшаяся коксовая шапка сдерживает тепловой поток внутри себя, задерживая проникновение тепла вглубь материала, препятствуя полной деструкции. Согласно рисунку, можно сделать вывод о положительном влиянии микросфер на коэффициент вспучивания, который увеличивается в 2,2 раза при добавлении 8 масс.ч. микросфер.

Таблица 3.22 – Влияние содержания МСФ на адгезионную прочность, водопоглощение, масло- бензостойкость

Содержани е компонента , масс.ч.	Адгезия , Н	Водопоглощени е	Маслостойкост ь	Бензовстойкост ь
0	7	6	8	24
1	10	3	8	20
2	10	4	9	22
3	11	4	8	23
4	13	4	7	24
5	12	5	7	26

6	12	5	5	25
7	13	4	5	25
8	15	3	3	23

Добавление микросферами улучшает адгезионную прочность в 2 раза.

3.3.5 Исследование влияния МУВ на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П

Высокие механические свойства МУВ позволяют применять их в качестве одного из основных видов армирующих.

Рецептура исследуемых ПВХ-П представлена в таблице 3.23

Таблица 3.23 – Состав рецептур ПВХ-П

Ингредиенты	Шифр композиции								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	Содержание компонентов, масс.ч.								
ПВХ	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ДОФ	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Гидроксид алюминия	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ТХПФ	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Борат цинка	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Хлорпарафин ХП-470	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ФБО	-	3	3	3	3	3	3	3	3
Микроуглеродные волокна	-	1	2	3	4	5	6	7	8

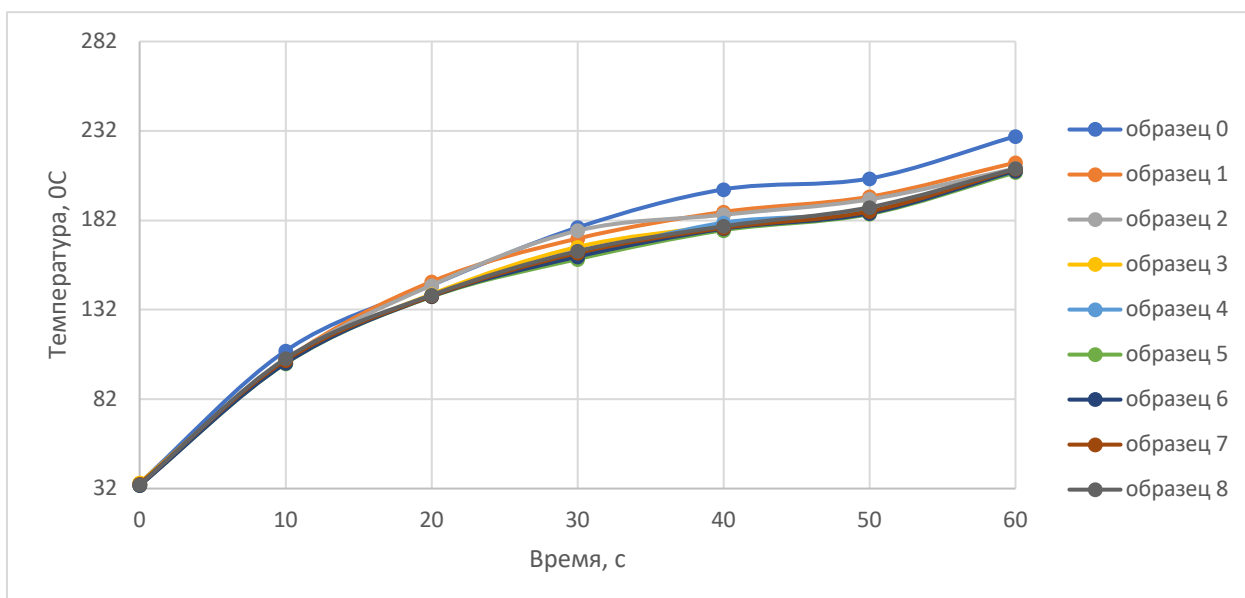


Рисунок 3.29 – Зависимость температуры с необогреваемой стороны образца от времени воздействия пламени: контрольного ПВХ-П и содержащего МУВ в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5), 6 масс.ч. (6), 7 масс.ч. (7), 8 масс.ч. (8)

Как видно на рисунке 3.29 происходит повышение огнетеплозащитных функций ПВХ-П при увеличении содержания МУВ. При максимальном содержании МУВ (8 масс. ч.) температура с необогреваемой стороны после воздействия пламени горелки в течение 1 минуты снижается на 8 %.

Таблица 3.24 – Влияние содержания МУВ на стойкость к термоокислительной деструкции, %

№ пробы	30 мин			45 мин		
	300 °C	500 °C	750 °C	300 °C	500 °C	750 °C
0	41	33	33	36	32	30
1	47	40	30	45	36	33
2	49	41	31	46	37	33
3	50	42	31	46	37	34
4	54	43	32	47	38	34
5	60	43	32	47	38	35
6	61	44	33	47	39	35
7	63	45	33	48	40	36
8	63	45	33	48	40	36



Рисунок 3.30 – Фотографии образцов ПВХ-П после пиролиза при 750 °С в течение 45 минут

Так же была исследована зависимость содержания МУВ на коэффициент вспучивания. Добавление МУВ упрочняет коксовую шапку, за счет проявления армирующего эффекта. Результаты представлены на рисунке 3.31.

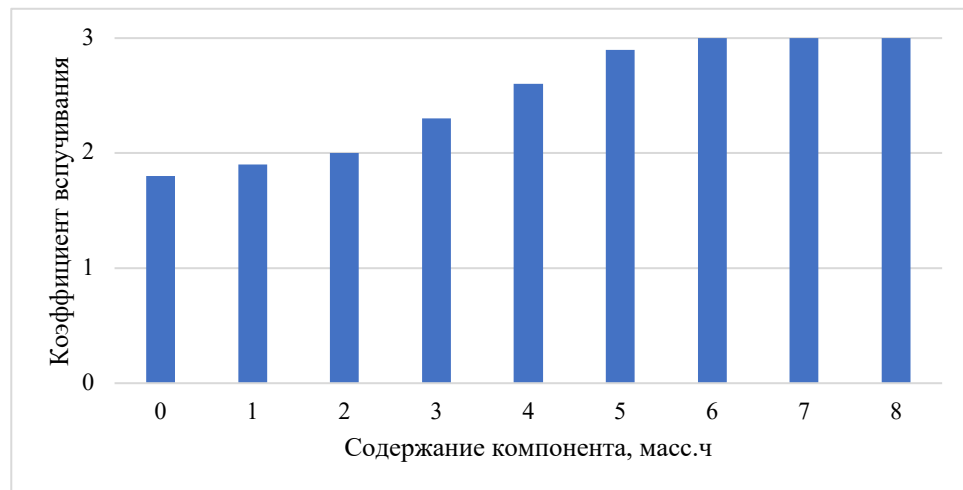


Рисунок 3.31 – Зависимость коэффициента вспучивания: контрольного ПВХ-П и содержащего МУВ в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5), 6 масс.ч. (6), 7 масс.ч. (7), 8 масс.ч. (8)

Согласно рисунку 3.31 можно сделать вывод о положительном влиянии МУВ на коэффициент вспучивания, который увеличивается в 1,7 раза при добавлении 8 масс.ч. МУВ.

Таблица 3.25 – Влияние содержания МУВ на адгезионную прочность, водопоглощение, масло- бензостойкость

Содержани е компонента , масс.ч.	Адгезия , Н	Водопоглощени е	Маслостойкост ь	Бензовстойкост ь
0	7	6	8	24
1	11	7	8	20
2	12	7	9	20
3	13	7	10	20
4	11	9	10	21
5	13	10	10	20
6	12	10	8	20
7	11	10	7	20
8	13	10	6	20

Добавление МУВ улучшает адгезионную прочность почти в 2 раза. Бензостойкость и маслостойкость меняются незначительно.

3.3.6 Исследование влияния БВ на огнетеплозащитные и эксплуатационные свойства ПВХ-П

БВ являются негорючими и огнетеплостойкими, при пожаре выдерживают воздействие пламени и температур + 900 - + 1000 °С, отличаются устойчивостью к воздействию щелочных и кислотных сред.

Рецептура исследуемых ПВХ-П представлена в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Состав рецептур ПВХ-П

Ингредиенты	Шифр композиции								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	Содержание компонентов, масс.ч.								
ПВХ	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ДОФ	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Гидроксид алюминия	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ТХПФ	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Борат цинка	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Хлорпарафин ХП-470	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ФБО	-	3	3	3	3	3	3	3	3
Базальтовые волокна	-	1	2	3	4	5	6	7	8

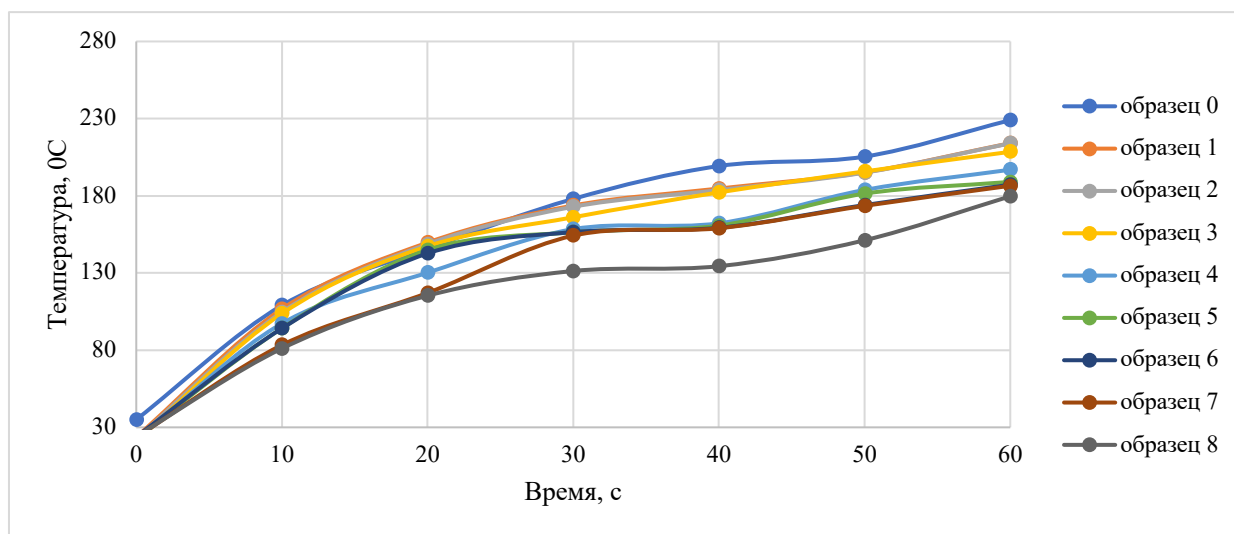


Рисунок 3.32 – Зависимость температуры с необогреваемой стороны образца от времени воздействия пламени: контрольного ПВХ-П и содержащего БВ в количестве: 1 масс.ч.(1), 2 масс.ч. (2), 3 масс.ч. (3), 4 масс.ч. (4), 5 масс.ч. (5), 6 масс.ч. (6), 7 масс.ч. (7), 8 масс.ч. (8)

Как видно из рисунка 3.32 по мере увеличения содержания БВ в составе ПВХ-П улучшаются огнезащитные свойства материала. При максимальном содержании базальтовых волокон (8 масс. ч.) температура с

необогреваемой стороны после воздействия пламени горелки в течение 1 минуты снижается на 21 %.

Таблица 3.27 – Влияние содержания БВ на стойкость к термоокислительной деструкции, %

№ пробы	30 мин			45 мин		
	300 °С	500 °С	750 °С	300 °С	500 °С	750 °С
0	41	33	33	36	32	30
1	43	40	30	37	36	33
2	43	42	30	40	37	34
3	44	42	30	41	37	34
4	45	44	31	43	38	35
5	45	44	31	44	38	35
6	49	44	32	46	39	35
7	49	45	33	47	39	35
8	49	45	33	48	40	36

Добавление в состав ПВХ-П БВ способствует созданию более прочной структуры.

Так же было выявлено (рис. 3.33), что кокс у образца, содержащего БВ, имеет плотную и мелкопористую структуру, вследствие армирования структуры кокса БВ.

Так при содержании 8 масс. ч. коксовое число увеличивается на 20 %, что коррелирует с результатами испытаний по воздействию пламени горелки. Внешний вид образца после испытаний при 750 °С в течение 45 минут представлен на рисунке 3.33.

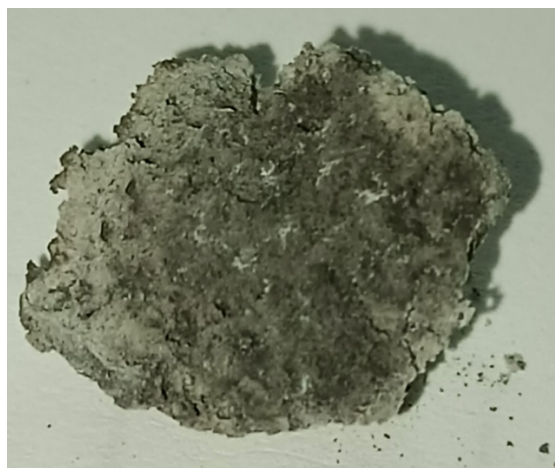


Рисунок 3.33 – Образец после испытания при 750 °С в течение 45 минут

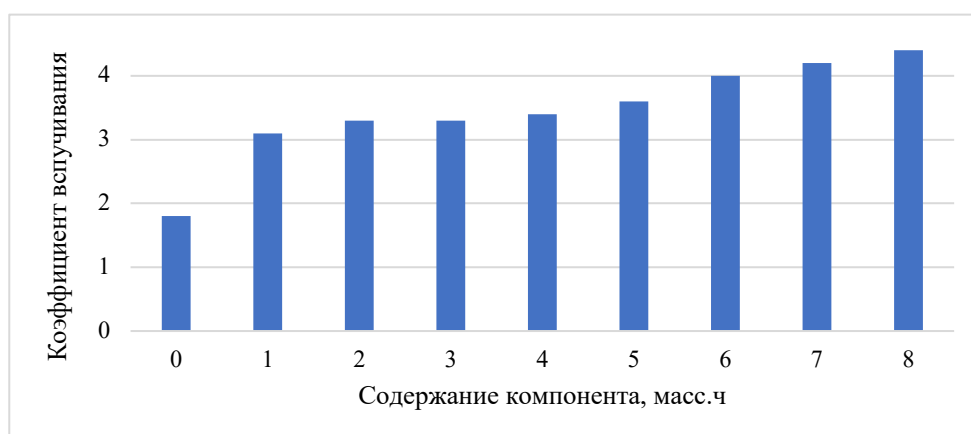


Рисунок 3.34 – Влияние содержания БВ на коэффициент вспучивания

Из рисунка 3.34 видно, что коэффициент вспучивания увеличивается в 2,4 раза, в случае добавки базальтовых волокон.

Так же было исследовано влияние содержания базальтовых волокон в составе ПВХ-П на эксплуатационные свойства. Данные представлены в таблице 3.28

Таблица 3.28 – Влияние содержания БВ на адгезионную прочность, водопоглощение, масло- бензостойкость

Содержание базальтовых волокон,	Адгезия, Н	Водопоглощение	Маслостойкость	Бензостойкость

масс.ч.				
0	7	6	8	24
1	10	7	9	19
2	7	7	10	19
3	12	8	10	19
4	12	9	10	19
5	12	9	9	19
6	10	10	10	19
7	9	10	11	20
8	7	11	13	20

Добавление в ПВХ-П БВ улучшает адгезионную прочность на 70 %.

Наличие коксообразующих компонентов в составе ПВХ-П ведёт к ожидаемому снижению времени самостоятельного горения у образцов, содержащих коксообразующие компоненты – 0 с, в то время как у контрольного образца – 3 с. Содержание в исследуемой композиции коксообразующих компонентов позволяет снизить потерю массы на 6- 20%, в зависимости от природы компонентов.

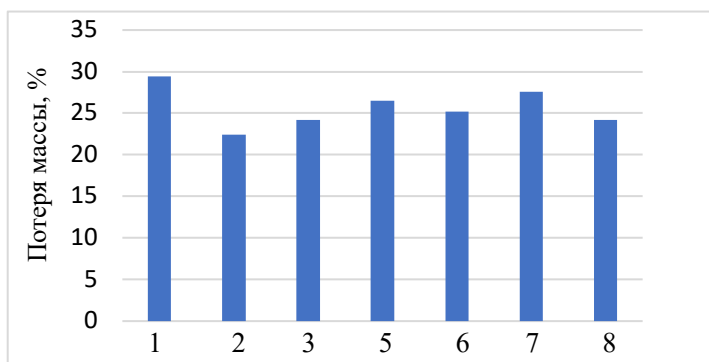


Рис. 3.35 - Влияние природы компонентов в составе ПВХ-П на потерю массы: 1 – ФБО, 2 – пентаэритрит, 3 – меламин, 4 – алюмосиликатные

микросферы, 5 – ТРГ, 6 – МУВ, 7 – базальтовые волокна.

В целом, введение в состав ПВХ-П интумесцентных добавок позволило увеличить их огнезащитные функции, что благоприятным образом отразилось на показателе адгезионной прочности защитных покрытий.

Наилучшими результатами по комплексу всех исследуемых свойств обладают образцы, содержащие пентаэритрит.

В таблице 3.29 представлена сравнительная характеристика исследуемых покрытий на основе ПВХ-П содержащих коксообразующие компоненты, модифицированные амидофосфатом и ФБО по основным огнетеплозащитным и эксплуатационным свойствам. Композиция 1 – ПВХ-П, содержащий немодифицированный гидроксид алюминия, 2 - ПВХ-П, содержащий ФБО, 3 - ПВХ-П, содержащий пентаэритрит, 4 - ПВХ-П, содержащий базальтовые волокна, 5 - ПВХ-П, содержащий модифицированный амидофосфатом гидроксид алюминия, 6 - ПВХ-П, содержащий модифицированный амидофосфатом гидроксид магния, 7 - ПВХ-П, содержащий модифицированный ФБО гидроксид магния, 8 - ПВХ-П, содержащий модифицированный ФБО гидроксид магния и пентаэритрит.

Таблица 3.29 – Сравнительная характеристика покрытий на основе ПВХ-П содержащих коксообразующие компоненты, модифицированные амидофосфатом и ФБО.

Шифр композиции	Температура с необогреваемой стороны после 60 с воздействия газовой горелкой, °С	Потеря массы базальтовых сеток с покрытием, %	Коэффициент вспучивания	Адгезионная прочность, Н
1	229	60	2	7
2	214	29	2	11
3	172	22	5	12
4	180	24	4,4	12
5	204	23	17	11
6	199	22	16	13
7	199	20	16	14
8	165	18	18	14

Важным показателем огнетеплозащитных покрытий является время сохранения целостности защищаемого материала, что показывает эффективность применения таких материалов, так как характеризует время необходимое для эвакуации людей и локализации очага возгорания.

Были проведены длительные огневые испытания (в течение 10 минут), на образец стеклоткани воздействовали газовой горелкой. Результаты зависимости температуры с необогреваемой стороны представлены в таблице 3.30.

Таблица 3.30 - Влияние природы коксообразующих компонентов на температуру с необогреваемой стороны покрытия при длительном огневом воздействии

Шифр композиции	Температура с необогреваемой стороны, °С, после									
	Время воздействия, мин									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	229	253	308	320	325	330	330	-	-	-
7	199	200	210	215	220	226	228	227	230	230
8	165	175	184	191	200	204	206	210	209	213

Контрольный образец разрушился на 7 минуте испытаний. Образцы 7 и 8 сохранили свою целостность, температура с необогреваемой стороны на 8-10 минуте практически не изменялась, испытание завершили.

Таким образом, наибольшую огнетеплозащитную эффективность показало покрытие на основе ПВХ-П, содержащее модифицированный ФБО гидроксид магния совместно с пентаэритритом за счет протекания комплекса процессов - подавление распространения пламени, образование прочного коксового слоя, блокирующего доступ кислорода, снижение интенсивности теплового потока к защищаемому материалу.

3.4 Испытания огнетеплозащитных покрытий на основе ПВХ-П «ОгНет», «ОгНет-М» и «ОгНет-МП» для производства противопожарных штор и шахтных сеток

Разработанные рецептуры покрытий на основе ПВХ-П «ОгНет» (содержащий модификатор ФБО), «ОгНет-М» (содержащий гидроксид

магния модифицированный ФБО) «ОгНет-МП» (содержащий гидроксид магния модифицированный ФБО и пентаэритрит) прошли промышленную апробацию на базе ООО «Волжский завод текстильных материалов», где были изготовлены опытные партии ПВХ-П «ОгНет», «ОгНет-М» и «ОгНет-МП» по 300 кг, а также противопожарные шторы – 70 м² и шахтные сетки – 1000 м² с пластизолом на промышленных линиях Siltex и Karl Mayer. По результатам испытаний получены Акты промышленной апробации, подтверждающие высокую эффективность покрытий на основе ПВХ-П «ОгНет», «ОгНет-М», «ОгНет-МП».

Лабораторные испытания проводились на стеклянной ткани и базальтовых сетках. В качестве объекта сравнения был выбран пластизол ПШС производства ООО «Триалхим» (г.Дзержинск), данные представлены в таблице 3.31.

Таблица 3.31 – Результаты промышленной апробации разработанных покрытий на основе ПВХ-П

Наименование показателей	Значение ПВХ-П «ОгНет»	Значение ПВХ-П «ОгНет-М»	Значение ПВХ-П «ОгНет-МП»	Значение ПШС
Температура на необогреваемой стороне, °С	207	195	167	260
Адгезионная прочность, Н	12	14	14	7
Потеря массы, %	29	24	19	51
Время самостоятельного горения образца, с	0	0	0	5
Токсичность продуктов горения	-	259	250	127

В табл. 3.32 представлена сравнительная стоимостная характеристика разработанных составов покрытий на основе ПВХ-П с существующими аналогами.

Таблица 3.32 – Стоимость аналогов ПВХ-П

Марка	Страна-производитель	Стоимость, руб/кг
ПВХ-П ПВХ марок ПШС ООО «Триалхим»	Россия	350
ПВХ-пластизоль ООО «Химтэк»	Россия	200
Follman Folco SOL K-ST	Германия	400
ПВХ-П «ОгНет»	опытный продукт	153
ПВХ-П «ОгНет-М»	опытный продукт	160
ПВХ-П «ОгНет-МП»	опытный продукт	170

Установлено, что разработанные составы покрытий на основе ПВХ-П «ОгНет», «ОгНет-М» и «ОгНет-МП» значительно превосходят по огнетеплозащитным, адгезионным свойствам и по стоимости пластизоль марки ПШС, производства ООО «Триалхим».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показана возможность применения гидроксида алюминия и гидроксида магния модифицированных амидофосфатом и боратом метилфосфита в составе покрытий на основе ПВХ-П в качестве антипиреующих добавок, способствующих повышению огнетеплозащитных свойств за счет усиления вспучивания и коксообразования покрытия при воздействии пламени, а также роста адгезионных свойств покрытия к стеклянной ткани.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны новые рецептуры покрытий на основе ПВХ-П, содержащие минеральные наполнители, модифицированные фосфорсодержащими соединениями, компоненты, повышающие коксообразование, обеспечивающие улучшение комплекса огнетеплозащитных и адгезионных свойств при сохранении физико-механических показателей, выявлено действие каждого компонента сложных рецептур и их взаимного влияния на огнетеплозащитную эффективность разработанных покрытий на основе ПВХ-П.

2. Определены интервалы количественного соотношения добавок и антипиренов с различными механизмами действия, обеспечивающие комплекс оптимальных технологических, эксплуатационных свойств и огнетеплостойкости ПВХ -П.

3. Установлено, что модификация гидроксидов магния и алюминия амидофосфатом и ФБО способствует их лучшему распределению в поливинилхлориде и как следствие структурированию полимерной композиции на основе ПВХ-П.

4. Выявлено, что использовании модифицированных $Al(OH)_3$ или $Mg(OH)_2$ в качестве антипиренов повышается кислородный индекс ПВХ-П

до 35, температура с необогреваемой стороны понижается более чем на 40 °С, коэффициент вспучивания увеличивается в 11 раз, адгезионная прочность повышается в более чем в 1,8 раза.

5. Исследовано влияние компонентов, способствующие коксообразованию на огнетеплозащитные и физико-механические свойства ПВХ-П. Наилучшими результатами по комплексу свойств обладают образцы, содержащие пентаэритрит.

6. Выявлено, что совместное использование $Mg(OH)_2$ модифицированного ФБО и пентаэритрита в качестве антипиренов значительно повышает огнетеплозащитные свойства покрытий на основе ПВХ-П. При этом антипирены, действуя по различным механизмам и проявляя синергический эффект оказывают комплексное воздействие на огнетеплостойкость и основные физико-механические свойства ПВХ-П - температура с необогреваемой стороны понижается более чем на 70 °С, коэффициент вспучивания увеличивается в 11 раз, адгезионная прочность повышается в 1,8 раз.

7. На основе разработанных рецептов на базе ООО «ВЗТМ» проведена апробация опытной партии разработанных покрытий на основе ПВХ П. «ОгНет», «ОгНет-М», «ОгНет-МП» для изготовления противопожарных штор и шахтных сеток на промышленных линиях Siltex и Karl Mayer. Результаты испытаний подтвердили высокую эффективность разработанных рецептов покрытий «ОгНет», «ОгНет-М», «ОгНет-МП» превосходящую по огнетеплозащитным показателям в 1,3 раза пластизоль ПШС (ООО «Триалхим»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саломатина, И.О. Особая роль химической промышленности в развитии Волгоградской области // Молодой ученый. – 2013. №3. – С. 267-269.
2. Гроссман, Ф.Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ/ Ф.Ф. Гроссман. – М.: Издательство «Научные основы и технологии», 2009. – 608 с.
3. Ульянов, В.М. Поливинилхлорид / В.М. Ульянов, Э.П. Рыбкин, А.Д. Гуткович, Г.А. Пишин – М.: Химия, 1992. – 288 с.
4. Российская государственная библиотека [Электронный ресурс] / Центр информ. технологий РГБ; ред. Власенко Т. В.; Web-мастер Козлова Н. В. – Электрон. Дан. – М. : Рос. Г
5. Производство ПВХ в России – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chemcomplex.ru/> (Дата обращения 25.03.2025)
6. Рынок ПВХ в России в 2020 году – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.oknamedia.ru/> (Дата обращения: 27.03.2025)
7. Насколько вырос рынок ПВХ в России в 2021 году – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.oknamedia.ru/> (Дата обращения: 27.03.2025)
8. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кириллович, Ю.Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
9. Пахомов, С.И. Поливинилхлоридные композиции / С.И. Пахомов, и.П. Трифонова, В.А. Бурмистров // Учебное пособие; Иван.гос.хим.-технол.ун-т. – Иваново, 2010. – 104 с.
10. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А.Ф. Николаев. – М.: Химия, 1966. – 569 с.
11. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кириллович, Ю.Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.

12. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. (ред.). Пер с англ. под ред. Г.Е. Заикова // Справочник. – СПб: ЦОП «Профессия», 2012 г. – 728 с.
13. Страхов В.Л., Крутов А.М., Давыдкин Н.Ф. Огнезащита строительных конструкций / Под ред. Ю.А. Кошмарова. М.: Информационно-издательский центр «Тимр». – 2000. – С. 443.
14. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гуревич, И.П. Маслова. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
15. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования. - М.: Издательство стандартов. 1992. - 78 с.
16. Кимстач, И.Ф. Пожарная тактика / И.Ф. Кимстач, П.П. Девлишев, Н.М. Евтюшкин, // Учебное пособие – М.: Стройиздат. 1984. – 590 с.
17. Повзик, Я.С. Пожарная тактика / Я.С. Повзик, П.П. Ключ, А.М. Матвейкин, – М., 1990.
18. Берлин, А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. -1996. - № 9. - С. 57-63.
19. Таубкин, С.И. Пожар и взрыв, особенности их экспертизы. - М.: Изд-во ВНИИПО МВД России. 1999. - 600 с.
20. Кодолов, В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. - М.: Химия. 1976. - 160 с.
21. Копылов, В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В.В. Копылов и др.. Под ред. Праведникова А.Н. - М.: Химия. 1986. -224 с.
22. Алексащенко, А.А., Тепломассоперенос при пожаре / А.А. Алексащенко, Ю.А. Кошмаров, И.С. Молчадский, - М.: Стройиздат. 1982. - 175 с.
23. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. - М.: Химия. 1981.- 280 с.
24. Bostic I. E., Yen K.-N., Barner R. H. J. Appl. Polym. Sci. 1973. -V. 17. -

N- 2. - P. 471-482.

25. Асеева, Р.М. Горение древесины и ее пожароопасные свойства / Р.М. Асеева, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков, – М.: Академия ГПС МЧС России. 2010. - 262 с.

26. Щеглов, П.П. Пожароопасность полимерных материалов / П.П. Щеглов, В.Л. Иванников, – М.: Стройиздат. 1992. - 110 с.

27. Брык, М.Т. Деструкция наполненных полимеров. — М.: Химия. 1989. - 192 с.

28. Страхов, В.Л. Огнезащита строительных конструкций / В.Л. Страхов, А.М. Крутов, Н.Ф. Давыдкин. Под ред. Ю.А. Кошмарова. М.: Информационно-издательский центр «Тимр». – 2000. –С. 443.

29. Ненахов, С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. Литературный обзор/С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – №8. – С. 11-58.

30. Lewin, M.; Weil, E.D. Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers. In Fire Retardant Materials: Horrocks. A.R., Price D., Eds.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK. - 2004; Chapter 2. - P. 61-68.

31. A.K. Geim, A.H. MacDonald. Graphene: Exploring Carbon Flatland. Physics Today. August 2007. - Vol. 60. - pages 35-41.

32. Яковлева, Р.А. Влияние коинтеркалированных соединений графита и показатели огнезащитных свойств вспучивающихся огнезащитных композиций / Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина, Ю.В. Попов [и др.] // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, – 2010. – Вип. 59. – С. 259-263.

33. Сорокина, Н.В. Интеркалированные соединения графита с кислотами: синтез, свойства, применение: автореф. дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук: спец. 02.00.01 «Неорганическая химия» // Н.В. Сорокина. – Москва, 2007. – 46 с.

34. Суханов, А.В. Полимерные композиты – перспективные

строительные материалы XXI века / А.В. Суханов, А.В. Асеев, В.И. Сисаури // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2003. - №12. - С.20–22

35. Добавки в пластпереработке: антипирены [Электронный ресурс] - Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2714 (Дата обращения: 30.03.2025)

36. Пат. 2148116 Российская Федерация, D06N3/00, D06N3/06, B32B27/30 Способ получения огнестойкого тентового материала с поливинилхлоридным покрытием (варианты) / Буцких А.Д., Боцман А.С., Мухин Ю.Ф., Очнева В.А., патентообладатель: Открытое акционерное общество «ИСКОЖ». - №99112766/04 заявл. 24.06.1999, опубл. 27.04.2000.

37. Халтуринский, Н.А., Горение полимеров и механизм действия антипиренов / Н.А. Халтуринский, Т.В. Попова, А.А. Берлин // Успехи химии. - 1984. - Т. 53. - № 2. - С. 326-346.

38. Балакин, В.М. Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на горючесть и физико-механические свойства эпоксидных компаундов [Текст] / В. М. Балакин, П. В. Кулезнев, Е. Ю. Полищук // Пластические массы. - 2008. - N 3. - С. 36-37

39. Аблеев, Р.И. Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии / Р.И. Аблеев // КАБЕЛЬ – news – 2009 - № 6-7 – С. 64 – 69.

40. Петрова, Г.Н. Самозатухающие термоэластопласты [Текст] / Г. Н. Петрова [и др.] // Пластические массы. - 2013. - № 2. - С. 5-7.

41. Наумова, Ю.А. Синергизм и синергические эффекты в технологии переработки полимеров // Вестник МИТХТ – 2013 – т.8 - № 3. - С. 76-86

42. Кодолов, В.И. Замедлители горения полимерных материалов. / В.И. Кодолов, - М.: Химия, 1980 - 274 с.

43. Пат. 963886 СССР, B32B27/18, B06N3/06, C08L27/06 Способ получения многослойного огнестойкого материала / Коршунова Т.А., Журко А.В., Иванова Л.С., Пайкечев Ю.С., патентообладатель: Ивановский научно-

исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения. - №2989322/23-05 заявл. 03.10.80, опубл. 07.10.82.

44. Пат. 2034874 Российская Федерация, C08L27/06, C08K13/02, C09K21/02, C08K13/02, C08K3/22, C08K3/24, C08K3/36, C08K5/10 Огнестойкая полимерная композиция / Китайгора Е.А., Чувашева Л.Ю., Елагина А.Н., Беляев Л.И., Китайгора Б.П., Барашков О.К., Кононов С.А., Дикерман Д.Н., патентообладатель: Товарищество с ограниченной ответственностью Фирма «КБК». - №5064725/05 заявл. 30.06.1992, опубл. 10.05.1995.

45. Пат. 2294411 Российская Федерация D06M15/244, D06M13/298, C09K21/14, C09D127/06, D06M101/04, D06M101/12, D06M101/32, C09K21/12 Огнестойкий текстильный материал / Журко А.В., Хелевин Р.Н., Уткин Г.В., Никитаев С.П., Шаталов Э.В., Алимов О.Н., патентообладатель: Научно-производственное объединение «Конверсипол». - №2005113668/04 заявл. 04.05.2005, опубл. 27.02.2007.

46. Пат. 2393281 Российская Федерация D06M15/248, D06M11/47, D06M13/432 Состав огнезащитного дискретного покрытия текстильного материала / Хелевина О.Г., Тимофеева С.В., Чеснокова Л.Н., патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ). - №2008146952/04 заявл. 27.11.2008, опубл. 27.06.2010.

47. Пат. 2152410 Российская Федерация C08K27/06, C08K13/02, C08K13/02, C08K3/20, C08K3/22, C08K5/02, C08K5/098 Огнестойкая полимерная композиция / Юрцев Л.Н., патентообладатель: Морозов А.Г., Морозова Л.С. - №98104540/04 заявл. 25.03.1998, опубл. 10.07.2000.

48. Пат. 2091424 Российская Федерация C09K21/12, C09K21/14, C08L27/06, C08K5/521 Огнезащитный вспучивающийся материал / Бондаренко А.Н., Васин В.П., Володина Н.В., Евтихьева Н.Ю., Кравец Т.Л., патентообладатель: Акционерное общество открытого типа «Научно-

исследовательский институт стали». - № 95111333/04 заявл. 30.06.1995, опубл. 27.09.1997.

49. Корольченко А.Я. Противопожарные шторы (обзор) / А.Я. Корольченко, Д.П. Гетало // Пожарная безопасность зданий, сооружений, объектов. Пожаровзрывобезопасность, 2015. – Т.24. - № 4. – С. 56 - 65.

50. Производство противопожарных штор в России – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.fire-tec.ru/2018/11/15/proizvodstvo-protivopozharnyh-shtor-v-rossii/> (Дата обращения: 19.04.2025)

51. Рулонные противопожарные шторы без орошения водой FireTechnics-EI60 и FireTechnics-EI120 – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.fire-tec.ru/catalog/protivopozharnye-shtory/protivopozharnye-shtory-ei-60-ei-90-ei-120-bez-orosheniya/> (Дата обращения: 20.04.2025)

52. Щеглов, П.П. Продукты разложения и горения полимеров при пожаре. — М.:Изд-во ВИПТШ МВД СССР. 1981. - 70 с.

53. Демидов, П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. - М.: Химия. 1981. - 272 с.

54. Эфир диоктиловый фталевой кислоты – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ukhp.ru/catalog/efiry-/efir_dioktilovyy_ftalevoy_kisloty/ (Дата обращения 01.04.2025)

55. Поливинилхлорид (ПВХ): основные свойства, область применения – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://plastinfo.ru/information/articles/38/> (Дата обращения: 01.04.2025)

56. Каблов, В.Ф. Синтез и использование фосфорбозотсодержащих олигомеров для улучшения огнетеплозащитных и адгезионных свойств полимерных материалов / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2015. - № 7 (164). - С. 139-148.

57. Трихлорпропилфосфат – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://europolimers.ru/trihlorpropilfosfat> (Дата обращения: 01.04.2025)

58. Хлорпарафин – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.kaustik.ru/ru/index.php/produktsiya-i-uslugi/khlororganicheskaya-produktsiya/khlorparafin-khp-470a> (Дата обращения: 01.04.2025)
59. Гидроксид алюминия – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.polymersale.ru/goods/45035690-gidroxid_alyuminiya_framial05 (Дата обращения: 01.04.2025)
60. Стекланная ткань СТ-420 – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.vati-vztn.com/production/6/82/> (Дата обращения: 01.04.2025)
61. Борат цинка – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://glavchem.com/borat-czinka.html> (Дата обращения 01.04.2025)
62. Пентаэритрит – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://albionchem.ru/catalog/4368/> (Дата обращения 19.07.2025)
63. Меламин – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://zpro-obereg.ru/catalog/antipireny/melamin/> (Дата обращения 22.09.2025)
64. Алюмосиликатные микросферы – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://foresphere.com/catalog/alyumosilikatnye-mikrosfery/> (Дата обращения 22.09.2025)
65. Углеродное волокно – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://neftegaz.ru/tech-library/materialy-teploizolyatsionnye/141794-uglerodnoe-volokno/> (Дата обращения 22.09.2025)
66. Графит окисленный терморасширяющийся (Вспучивающийся графит) – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chempack.ru/ru/chemical-raw-materials/grafit-okislenny-termorasshiryayushchiysya.html> (Дата обращения 22.09.2025)
67. Базальтовое волокно – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://textilespace.ru/directory/fibers/bazaltovoe_volokno (Дата обращения 10.01.2025)

68. ГОСТ 9.030-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред – М.: Стнадратформ, 2008 – С. 10.

69. ГОСТ Р ИСО 2411-2014 Ткани с резиновым или пластмассовым покрытием. Метод определения адгезии покрытия–М.: Стнадратформ, 2015 – С. 15.

70. ГОСТ 2642.2-86 Материалы и изделия огнеупорные. Методы определения потери массы при прокаливании – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004 – С. 8.

71. ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Методы определения водопоглощения – М.: Стандартиформ, 2008 – С. 6.

72. ГОСТ Р 59637-2021 Средства противопожарной защиты зданий и сооружений. Средства огнезащиты. Методы контроля качества огнезащитных работ при монтаже (нанесении), техническом обслуживании и ремонте – М.: ФГБУ «РСТ», 2021.

73. Каблов, В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2018. - 410 с.

74. Влияние модифицированного гидроксида магния на свойства поливинилхлоридных пластикатов / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, М.А. Москвичева, А.Г. Степанова, О.К. Соболева, А.В. Сычев // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2021. - № 5 (252). - С. 74-79.

75. Devendra, K. Determination of mechanical properties of Al_2O_3 , $Mg(OH)_2$ and SiC filled E-glass/epoxy composites / K. Devendra, T. Rangaswamy. // International Journal of Engineering Research and Applications. – 2012. – Vol. 2. – P. 2028.

76. Petrucci, R. Filled Polymer Composites / R. Petrucci, L. Torre. // Modification of Polymer Properties. William Andrew Publishing, 2017. – P. 23.

77. Пономарева, Е.А. Влияние препаратов с наночастицами серебра на свойства текстильных материалов / Е.А. Пономарева, Т.В. Яковенко. // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – No4. – С. 35.

78. Юрков, Г.Ю. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства / Г.Ю. Юрков, С.В. Кондрашов, И.Д. Краев. // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – No52. – С. 29.

79. Гуняев, Г.М. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами / Г.М. Гуняев, Л.В. Чурсова, О.А. Комарова, А.Г. Гуняева. // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – No5. – С. 277.

80. Коврижкина, Н.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей / Н.А. Коврижкина, В.А. Кузнецова, А.А. Силаева, С.А. Марченко. // Авиационные материалы и технологии. – 2019. – No4 (57). – С. 41.

81. Бахтина, Г.Д. Модификация полиэфирной смолы ПН-1 для получения связующих с пониженной горючестью / Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, И.А. Новаков. // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – No8 (145). – С. 124.

82. Пат. 2171269 РФ, МПК C09D 123/34. Композиция на основе хлорсульфированного полиэтилена и способ получения покрытий на ее основе / 134 М.А. Ваниев, А.М. Огрель, А.Б. Кочнов. – No99114483/04; заявлено 07.07.1999; опубл. 27.07.2001. Бюл. No21.

83. Пат. 2655973 РФ, МПК C09D 4/00, C09D 5/18, C08F 2/48. Фотополимеризующаяся композиция для формирования негорючих покрытий / Н.В. Сидоренко, Т.А. Стяжина, М.А. Ваниев, И.А. Новаков. – No2017119900; заявлено 06.06.2017; опубл. 30.05.2018. Бюл. No16.

84. Новаков, И.А. Модифицирование полиэфирных связующих стеклопластиков фосфорсодержащими метакрилатами для снижения их горючести / И.А. Новаков, Г.Д. Бахтина, А.Б. [и др.] // Российский химический журнал. – 2009. – No 4. – С. 35.

85. Малютина Д.И., Смирнова Е.Г. Модификация минерального наполнителя нановолновой целлюлозой/Известия Санк-Петербургской лесотехнической академии.- 2023. – Вып. 246. – С.407-415.

86. Баранова Н.В., Кленько А.В., Косточко А.В. Модификация наполнителей нитраминного типа нитрильными и уретановыми эластомерами/

87. Влияние модифицированного каолинового микроволокна на свойства огнетеплозащитных эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, Н.А. Кейбал, В.Г. Кочетков, Д.А. Крюкова, Е.В. Гордеева, С.А. Егорова // Каучук и резина. - 2018. - Т. 77, No 5. - С. 302-306.

ПРИЛОЖЕНИЕ



VZTM
Группа Томас

ООО «ВЗТМ»
Адрес: 404105, Волгоградская обл.,
Дубовый, ул. 7-я Ангарная, д.27, 302 кв.
эксплуатационно-административная
помещение ВЗТ, этаж 1, кабинет 3-28

Тел./Факс: +7 (8442) 217-046
Email: vztm@yandex.ru
tomac_group.com
vztm@yandex.ru

ИНН 4070281061-0100-11230
КПП 40101810610000000647
Волгоградская область № 8621
ИПД Свободная
ОКПО 001000000000000000
КПП 4070281061
ИНН 4070281061

Утверждено
Зам. Директора по
производству и технологии
ООО «ВЗТМ»
Нашенко И.В.
2022 г.

Акт промышленной апробации

По заказу ООО «Волжский завод текстильных материалов» сотрудниками Волжского политехнического института (филиал) ВолгГТУ – Степановой А.Г., под руководством проф. Каблова В.Ф. и проф. Кейбал П.А. был разработан новый поливинилхлоридный пластикоз «ОгНет» на основе эмульсионного поливинилхлорида. В ходе лабораторных испытаний проводилось смещение всех компонентов в промышленном смесителе. После 24 часов, в течение которых готовый поливинилхлоридный пластикоз выдерживал, пластикоз был использован для изготовления опытной партии противопожарных шпир и размером 70 м² и шахтных сеток – 1000 м².

Лабораторные испытания проводились на стеклянной ткани. Исследовались следующие показатели. Испытания проводились на стандартных образцах при нормальных условиях (15+25 °С). Исследованные показатели указаны в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование показателей	Гост	Значение
Температура на несобогреваемой стороне	С помощью пирометра С-300.3 регистрировался изменения температуры несобогреваемой поверхности опытного образца в течение заданного времени (1 минуте).	206,9 °С.
Адгезионная прочность	ГОСТ Р ИСО 2411-2014	12 Н
Потери массы	ГОСТ 12.1.044	28,7 %
Время горения образца после вынесения из пламени горелки	ГОСТ 31439	0 с

Вывод: Полученные результаты производственных испытаний свидетельствуют о том, что огнезащитный поливинилхлоридный пластикоз «ОгНет» соответствует по огнезащитным свойствам пластикозу марки ППНС, производства ООО «Триал хим», и может быть рекомендован как его эффективная замена в рамках действующего производства.

Начальник ЛТО:

Токарев С.А.

Исполнитель:

Степанова А.Г.

Р/О: 407028-03-100001-230
 К/О: 018101-00000000347
 Регистрационный номер № 8021
 (П/О) Службы
 К/О: 001400847
 О/О: 003501001
 А/О: 0035004832

Удверсяк
Зам. Директора по
производству и технологии
ООО «ВЭТМ»
Даниско И.В.
2026 г.

Татарев С.А.
Стелански А.Г.



VZTM
Группа Темас

ООО «ВЗТМ»
Рязань, 404103, Волжская обл.,
Волжский ул., 7-а Автодорога, д.27, здание
автомобильных шинной фабрики,
интерьеры №883, этаж 1, этаж №20

Тел: Рязань +7(800) 211-463
Email: info@vztm.ru
vztm.ru
vztm.com

ИН: 400201081000011230
ОГРН: 104400000000000047
Лицензия на работу
№ 00000000000000000000
ИН: 400201081000011230
ИН: 400201081000011230

Утверждаю
Технический директор
ООО «ВЗТМ»
Мягко И.В.

2026 г.

Акт промышленной апробации

По заказу ООО «Волжский завод текстильных материалов» сотрудниками Волжского политехнического института (филиал) ВолГТУ – Степановой А.Г. под руководством проф. Кабанова В.Ф. и проф. Кейбал Н.А. был разработан новый поливинилхлоридный пластикат «OnNet-M1» на основе эмульсионного поливинилхлорида. В ходе лабораторных испытаний проводилось смещение всех компонентов в промышленном смеси. После 24 часов, в течение которых готовый поливинилхлоридный пластикат вызревал, пластикат был использован для изготовления опытной партии противопожарных штор в размере 70 м² и пактовых сеток – 1000 м².

Лабораторные испытания проводились на текстильной ткани. Исследовались следующие показатели. Испытания проводились на стандартных образцах при нормальных условиях (15÷25 °С). Исследованные показатели указаны в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование показателей	Гост	Значение
Температура на несобориваемой стороне	С помощью пирометра С-300.3 регистрировали изменение температуры несобориваемой поверхности опытного образца в течение заданного времени (1 минута).	167 °С.
Адгезионная прочность	ГОСТ Р ИСО 2411-2014	14 Н
Потеря массы	ГОСТ 12.1.044	19,3 %
Время горения образца после вынесения из пламени горелки	ГОСТ 31439	0 с
Определение токсичности продуктов горения при времени экспозиции 30 мин	ГОСТ 12.1.044	250

Вывод: Полученные результаты производственных испытаний свидетельствуют о том, что огнезащитный поливинилхлоридный пластикат «OnNet - M1» превосходит по огнезащитным свойствам пластикаты марок ПШС, производства ООО «Триатхим», и может быть рекомендован как его эффективная замена в рамках действующего производства.

Начальник ПТО:
Исполнитель:

С.А. Токарев

Токарев С.А.
Степанова А.Г.