

DOI: 10.32864/polymmattech-2018-4-4-64-71

УДК 547.2+544.03+536.46+691.1+699.81

ОГНЕ-ТЕРМОЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОВСПЕНИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ И СОДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

В. В. БОГДАНОВА, О. И. КОБЕЦ⁺

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ), ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Беларусь

Горючесть конструктивных элементов из полимерных материалов в зданиях и сооружениях (трубы, оплетки силовых кабелей) является причиной распространения пожаров, наносящих серьезный экономический ущерб. Для предотвращения распространения пламенного горения, создания огне-термоизолирующих преград используют противопожарные устройства превентивного действия, ввозимые из-за рубежа, содержащие вкладыши из термовспенивающегося полимерного композиционного материала. С целью создания отечественного термовспенивающегося материала на основе полиолефинов проведены исследования влияния природы и соотношения основных компонентов термовспенивающегося полимерного композиционного материала (полимерного связующего, вспенивающих, каркасообразующих агентов, инертных наполнителей) на физико-химические и огне-термозащитные свойства композитов.

Установлено, что состав и содержание полимерного связующего оказывают преимущественное влияние на возможность низкотемпературного (120–130 °С) формования образцов (в виде ленты заданной толщины), эластичность при изгибе, вспенивающую и карбонизирующую способности после прогрева. Установлено, что оптимальное содержание полимерного связующего в композиционном материале составляет 40%. Найдено, что коэффициент вспенивания и прочностные свойства (остаточное сжатие) продуктов прогрева термовспенивающегося полимерного композиционного материала зависят, в основном, от содержания одного из вспенивающих агентов — терморасширяющегося графита, а также от состава азот-, фосфорсодержащей огнезамедлительной композиции. Определена базовая рецептура термовспениваемого композиционного материала, проявившая удовлетворительные термоизолирующие свойства по результатам огневых испытаний: смесь этилен-винилацетатного сополимера с бутилкаучуком и хлорпарафином (40%), терморасширяющийся графит (12,5%), силикатный компонент (22,5%) (слюда, волластонит) и смесь вспенивающих и каркасообразующих агентов (25%) (гексаметилентетрамин, доломит, ди-гидрофосфат аммония). Полученные результаты позволяют наметить пути направленного выбора наполнителей и модифицирующих агентов при создании вспениваемых огне-термоизолирующих материалов на основе промышленных термопластов.

Ключевые слова: термовспенивающийся композит, терморасширяющийся графит, этилен-винилацетатный сополимер, наполнители, огне-термоизолирующие свойства.

FIRE-THERMO-INSULATING PROPERTIES OF INTUMESCENT COMPOSITES BASED ON POLYOLEFINS DEPENDING ON NATURE AND CONTENT OF FILLERS

V. V. BOGDANOVA, O. I. KOBETS⁺

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Leningradskaja St., 14, 220006, Minsk, Belarus

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: kobetsoi@mail.ru

The combustibility of polymeric structural elements (pipes, braided power cables) passing through floors and partitions of buildings and constructions causes the spread of fires, which leads to serious economic damage. In order to prevent the spread of fiery burning, to create fire-thermo-insulating barriers fire preventive devices imported from abroad are used. The device contains a liner, which consists of a thermally foamed polymeric composite material.

In order to create a domestic fire-thermoprotective expandable composite material based on polyolefins, the influence of the nature and the ratio of the polymer composites main components (polymer binder, foaming, carcass forming agents, inert fillers) on physicochemical and fire-protective properties has been studied.

It was established that the nature and content of the polymer binder predominantly affects the possibility of low-temperature (120–130 °C) molding of samples in the ribbon form of a given thickness, on their elasticity in bending, on a foaming and carbonizing ability after heating. It is established that the optimal content of the polymer binder in the composite material is 40%. It was found that the foaming coefficient and the strength properties (residual compression) of heating products of the composites depend mainly on the content of one of the foaming agents — thermo-expanding graphite, as well as on the nature and content of phosphorus-nitrogen-containing components of the filler. It was determined the basic composition of a thermally expandable polymer material, which showed satisfactory thermal insulation properties according to the results of fire tests: a mixture of ethylene-vinyl acetate copolymer with butyl rubber and chloroparaffin (40%), thermally expanding graphite (12.5%), silicate component (mica, wollastonite — 22.5%), a mixture of foaming and carcass forming agents (hexamethylene-tetramine, dolomite, ammonium dihydrophosphate — 25%).

The obtained results make it possible to outline the paths of directional choice of fillers and modifying agents in the creation of fire-protectiv and thermo insulating expandable materials based on industrial thermoplastics.

Keywords: intumescent composite, thermally expanding graphite, ethylene-vinyl acetate copolymer, fillers, fire-thermo-insulating properties.

Введение

Серьезный экономический урон наносят пожары внутри зданий и сооружений, распространяющиеся по технологическим конструкциям из полимерных материалов (трубы, оплетки силовых кабелей). Для создания огне-, термоизолирующих преград, отсекающих распространение пламенного горения по полимерным конструкционным элементам, пронизывающим строение, востребованными являются противопожарные устройства (муфты), содержащие вкладыш из огнезащитного термовспенивающегося (или интумесцентного) полимерного композиционного материала (ТПКМ) [1]. Муфты с ленточным полимерным вкладышем крепятся у основания межэтажных горючих коммуникаций. При повышении температуры в условиях пожара вкладыш из ТПКМ за счет образования плотной пористой структуры, обладающей термоизолирующими свойствами, способен предотвратить дальнейшее распространение огня.

Основными компонентами ТПКМ, как правило, являются связующее и наполнители — вспенивающие, инертные минеральные, технологические добавки, антипиреновые композиции, пигменты [2]. В качестве связующих используются синтетические эластичные полимеры или дисперсии на органической или водной основе. Минеральные наполнители в составе ТПКМ во время термодеструкции за счет образования газообразных продуктов разложения способны участвовать в формировании вспененного теплоизолирующего слоя. Широкое применение для создания вспененных покрытий нашли терморасширяющийся (интеркалированный) графит (ТРГ) [3–5], соединения металлов (титанаты, цирконаты, гидроксиды, гидроксикарбонаты, оксисульфаты алюминия,

магния, кристаллогидраты их солей) [6–8], природные слоистые силикаты (монтмориллонит, каолинит), шунгит, карбонатные минералы (например, доломит) [3, 9]. Роль инертных минеральных наполнителей, в основном металлосиликатов, состоит в уменьшении содержания горючего компонента в композитах и снижении теплопроводности образующихся вспененных структур [8, 10]. Популярность этого сырья основана на его экологической безопасности и дешевизне. Для увеличения огнезащитной эффективности предлагается в ТПКМ использовать галоген-, фосфор-, азот- или азотфосфорсодержащие антипирены (хлорпарафины, органические и неорганические фосфаты, амины, амиды, например, дигидрофосфат, полифосфат аммония, аммонийный моно- или диалкилфосфат, трифенилфосфат, гуанидин, карбамид, тиокарбамид, меламина) [11–13].

В зависимости от области применения к ТПКМ предъявляется ряд требований по физико-химическим, огне-термозащитным, физико-механическим свойствам. Так, вкладыш из ТПКМ, входящий в состав противопожарных огнезащитных устройств, при огневом воздействии в течение определенного времени (15–180 мин) должен обеспечивать температуру на необогреваемой поверхности защищаемой конструкции из полимерного материала согласно СТБ 2224 [14] не выше значения, при котором происходит падение ее прочности или начинается интенсивная термическая деструкция (120 °C). Одновременно ТПКМ должны иметь такие физико-механические характеристики, как эластичность, прочность. Продукты термодеструкции ТПКМ, кроме высоких термозащитных свойств, обладать механической устойчивостью вспененного каркаса для сопротивления конвекционным воздушным потокам.

Эффективность огнезащитных интумесцентных композитов сложно предсказать из-за того, что не ясна связь между природой, содержанием связующего, наполнителей и огнезащитными, физико-механическими свойствами вспененных продуктов термолитиза. Из-за многообразия последовательно-параллельных процессов (плавление, термическое разложение, взаимодействие компонентов композитов и продуктов их термолитиза) факторы, влияющие на образование вспененных структур, до настоящего времени не исследованы, в связи с чем разработка рецептур ТПКМ ведется эмпирически. При этом необходимо отметить, что сказанное в большей степени относится к интумесцентным материалам, где в качестве связующих используются доступные многотоннажные полимеры.

Цель работы — получение информации о влиянии природы связующего полимера, наполнителей, замедлителей горения и их соотношения в рецептуре композита на огне-термозащитные свойства ТПКМ, содержащих ТРГ.

Материалы и методы исследования

Проведено исследование физико-химических и термоизолирующих свойств ТПКМ различного рецептурного состава на основе полиолефинов.

Опытные образцы ТПКМ готовили введением предварительно тонко измельченных наполнителей в полимерное связующее, разогреваемое до состояния текучести (125–130 °С). В качестве полимерного связующего использовали полиолефиновые полимеры и сополимеры: атактический полипропилен, низкомолекулярный полиэтилен, пропилен-этиленовый сополимер, этилен-винил ацетатный сополимер — сэвилен (СЭВА), а также полиизобутиленовый каучук (БК). В состав связующего в качестве пластификатора в некоторых случаях добавляли хлорпарафин (ХП). В качестве вспенивателя использовали ТРГ. Инертные наполнители — это силикатные добавки: молотое стекло; природные минералы слоистой, игольчатой структуры — слюда, волластонит или вермикулит. В качестве смесей вспенивающих и каркасообразующих агентов использовали азот-, фосфор-, серу-, галоген- и/или металлсодержащие неорганические и органические соединения, представленные в табл. 1.

Таблица 1 — Вспенивающие и каркасообразующие агенты
Table 1 — Foaming and frame forming agents

Тип соединения	Материал
Аммонийные соли	дигидрофосфат, полифосфат, бихромат
Амины и амиды	уротропин, тио- или политиомочевина, акриламид
Соединения цинка	ацетат, сульфат, стеарат, оксид, гидроксид
Другие неорганические соединения	бромид калия, сульфат железа, кальций-магний содержащий карбонатный минерал (доломит)

Для формирования образцов (50×50 мм) расплав ТПКМ наносили тонким слоем (0,8–1,7 мм) на

основу — алюминиевую фольгу. Эластичность исходных ТПКМ определяли в соответствии с ГОСТ 6806 [15] по отсутствию трещин, разрывов при испытаниях образцов на изгиб.

Первичный отбор экспериментальных образцов, принципиально способных к вспениванию, проводили, выдерживая их в течение 5 с в пламени газовой горелки с фиксацией склонности к самостоятельному горению и каплепадению.

Вспенивающую способность ТПКМ оценивали по коэффициенту вспенивания, рассчитанному по относительному изменению объема образцов в процессе прогревания в динамическом режиме в интервале температур 20–500 °С:

$$K_{всп} = V/V_0,$$

где V , см³ — объем вспененного слоя; V_0 , см³ — исходный объем покрытия. Скорость подъема температуры (32 °С/мин) соответствовала температурному режиму, моделирующему реальные условия пожара [16]. Покрытие считали удовлетворительно вспененным, если $K_{всп}$ составлял не менее 10. Плотность вспененных продуктов прогрева вычисляли по отношению массы к объему вспененного слоя.

Механическую прочность (остаточное сжатие) вспененных продуктов прогрева (20–500 °С) ТПКМ определяли, используя лабораторную методику, аналогичную ГОСТ 11722 [17]. Испытаниям подвергали продукты термообработки полипропиленовой (ПП) трубки, обернутой разрабатываемым вспенивающимся материалом. Использование ПП обусловлено его широким применением для изготовления труб, используемых в строительстве. Остаточное сжатие (σ , %) определяли по формуле:

$$\sigma = (h_0 - h_{осм}) / h_0 \cdot 100,$$

где h_0 и $h_{осм}$, мм — высота прогретой муфты до и после приложения нагрузки.

Заключительные огневые испытания огне-термоизолирующей способности образца ТПКМ (50×350 мм), вложенного в два оборота внутрь корпуса стандартной противопожарной муфты, закрепленной на фрагменте трубы из ПП, проводили в соответствии с лабораторной методикой, представленной в [18], моделирующей условия испытаний по СТБ 2224. Внутри камеры лабораторной установки, отличающейся меньшими размерами по сравнению со стандартной, конечная температура составляла 850 °С. Длина ПП трубы составляла 25 см, диаметр — 5 см. В ходе испытаний фиксировали время в мин достижения предельного состояния — температуры прогрева не выше 120 °С на наружной необогреваемой поверхности фрагмента полимерной трубы. В качестве образца сравнения использовали сертифицированный термоизолирующий материал «Огракс» (НПО «Унихимтек», РФ).

Данные термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для образцов ТПКМ получены в интервале темпера-

тур 20–600 °С (скорость нагрева 10 °С/мин в атмосфере кислород/азот) на установке «Netzsch STA 449 С» («Netzsch», Германия). Тепловыделение исследуемых образцов ТПКМ определяли как суммарную теплоту ($\Sigma Q_{\text{экзо}}$, Дж/г), рассчитанную с помощью программного приложения по площади комплексных пиков экзотермических эффектов при обработке кривых ДСК.

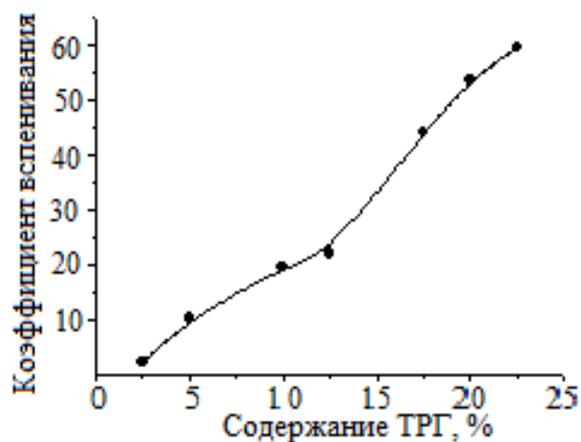
Результаты и их обсуждение

На начальном этапе работы производили выбор типа полимерного связующего и его содержания в ТПКМ. Наряду с удовлетворительным вспенивающим эффектом учитывали такие факторы, как совместимость компонентов при изготовлении композита и его физико-химические свойства. Установлено, что в наибольшей степени предъявляемым требованиям отвечают полимерные матрицы СЭВА : БК : ХП при следующих процентных соотношениях (50–62,5) : 37,5 : (0–12,5) соответственно.

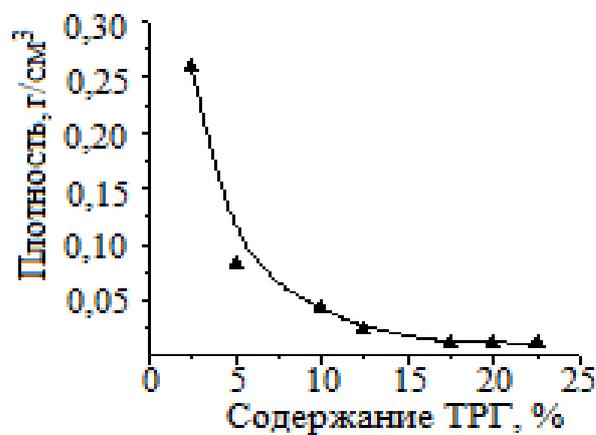
На основе отобранных полимерных матриц исследовали интумесцентные композиты, содержащие различное количество полимерного связующего (от 20% до 60%). Установлено, что наилучшее сочетание термоизолирующих и физико-химических свойств как исходных композитов, так и образующихся вспененных структур при их нагревании характерно для композитов, содержащих 40% полимерного связующего.

Снижение количества связующего в соотношении связующее–наполнители до 20–30% приводит к потере эластичности композита (появление на изгибе трещин и разрывов), трудности формования ленты заданной толщины, отсутствию коксообразования при прогреве. Композиты, содержащие 50–60% связующего, обладают наилучшей способностью к смешиванию с наполнителями и более равномерно распределяются на подложке. Однако, такие образцы проявляют склонность к самостоятельному горению и каплепадению, низкую вспенивающую способность.

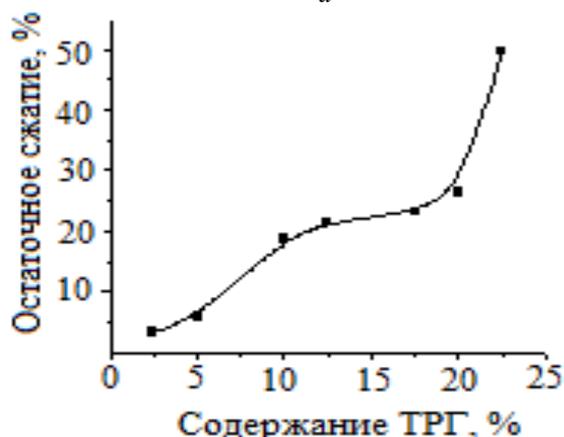
Для создания экономного варианта ТПКМ исследовали возможность снижения содержания в нем наиболее дорогостоящего вспенивающего компонента ТРГ. Для этого подготовили образцы на основе модельной рецептуры ТПКМ, которая в условиях предварительных испытаний проявила лучшие термоизолирующие свойства. Состав рецептуры: связующее — СЭВА–БК (40%), слюда (37,5%) и ТРГ (22,5 %). В этом составе последовательно снижали содержание ТРГ с 22,5% до 2,5% за счет соответствующего увеличения содержания слюды с 37,5% до 57,5 %. Выявлено (рис. 1), что с уменьшением концентрации вспенивателя ТРГ, как правило, наблюдается снижение кратности вспенивания в объеме с одновременным увеличением плотности и механической прочности (снижение σ) карбонизованных продуктов прогрева.



а



б



в

Рисунок 1 — Зависимость кратности вспенивания (а), плотности вспененного карбонизованного слоя (б) и остаточного сжатия продуктов прогрева (в) ТПКМ от содержания ТРГ
Fig. 1 — Dependence of the foaming ratio (а), density of the foamed carbonized layer (б) and residual compression of the heating products TPCM (в) on the content of TEG

Из рис. 1 видно, что механическая прочность вспененных продуктов прогрева ТПКМ увеличивается при снижении содержания ТРГ с 22,5% до 2,5% с соответствующим увеличением содержания силикатного минерала. Также обращает на себя внимание отрезок кривой (рис. 1, в) в области содержания ТРГ от 10% до 17,5%, где не регистрируется эффект резкого ухудшения прочностных свойств каркаса с увеличением содержания вспенивателя. Одновременно установлено, что удовлетворительные термоизолирующие свойства регистрируются при содержании в ТПКМ терморасширяющегося графита не менее 10%.

Для получения информации о процессах, протекающих в интумесцентных композитах с различным содержанием ТРГ (2,5% и 10%), провели сравнительные термические исследования данных композитов индивидуального ТРГ и образца сравнения «Огракс» (табл. 2). Из табл. 2 видно, что ТРГ принимает участие в образовании термостойких органоминеральных структур, о чем свидетельствуют более высокие температуры 50% общей потери массы в образце 3, несмотря на более высокое содержание силикатного наполнителя в образце 2. Образец сравнения «Огракс», обеспечивающий нормативные требования по термозащите, наряду с существенно меньшим тепловыделением (до 1,8 раза) показал высокие значения температур 50% и суммарной потери массы — 445 °С и 600 °С соответственно.

Учитывая полученные данные о влиянии ТРГ на физико-механические и термические свойства вспененных ТПКМ, приняли решение модифицировать образец модельной композиции на основе СЭВА–БК с 10% ТРГ, отобранный на предыдущих этапах исследования, замедлителями горения, вспенивающими агентами и наполнителями.

В ходе модифицирования получили 4 серии ТПКМ, отличающихся соотношением компонентов связующего, природой и содержанием наполнителей, оказывающих влияние на вспенивающие свойства и механическую прочность коксового остатка композитов, представленные в табл. 3 [10]. Композиты I и II серий (табл. 3, рецептуры 1.1 и 2.1–2.5) получали на основе связующего СЭВА–БК, ТРГ (10% или 12,5%), силикатного наполнителя (слюды — 30% и волластонита — 5% или 2,5%). Дополнительно вводили азот-, серу-, металлсодержащие соединения, NaHCO_3 в качестве порообразователя. Выбор цинк- и серусодержащих соединений обусловлен их использованием в

составе вулканизирующих смесей для каучуков различной природы (активаторы и ускорители вулканизации, термостабилизаторы) [19]. Предполагали, что их введение в состав ТПКМ будет способствовать образованию механически прочных сшитых структур на начальном этапе. При неплохой вспенивающей способности эти ТПКМ не показали хороших результатов по механической прочности вспененной структуры кокса. Вероятно, общее содержание вспенивающих и карбонизирующих добавок (10–15%) оказалось недостаточным для формирования закрытопористой вспененной структуры — структура кокса этих образцов была рыхлой.

ТПКМ 3.1–3.9 (табл. 3, серия III) получили на основе связующего СЭВА–БК–ХП, где ХП использовали в качестве пластификатора и, в то же время, хлорсодержащего антипирена [12]. Изменение состава связующего, по сравнению с I и II сериями, позволило получить ТПКМ (рецептуры 3.1, 3.6 и 3.8) с высокой механической прочностью коксового остатка после температурного воздействия ($\sigma = 6,1\text{--}6,8\%$). При увеличении общего содержания активных наполнителей (вспенивателей и каркасообразователей) до 25% в случае композита 3.6 обе характеристики продуктов прогрева достигли значений, сопоставимых со значениями образца сравнения «Огракс» ($K_{всп} = 20$ и 22,5; $\sigma = 6,8\%$ и 7,2% соответственно). Однако, этот эффект не сохранялся при замене в ТПКМ части силикатного компонента — слюды на вермикулит (табл. 3, композиты 3.2, 3.5, 3.7, 3.9).

Композиты 4.1–4.4 (серия IV), содержащие гидроксид, оксид цинка, кристаллогидраты солей цинка и железа, рекомендуемые как вспениватели и каркасообразователи для рецептур интумесцентных огнезащитных красок [8], с увеличением содержания ТРГ до 15%, кроме композиции 4.1, не соответствовали требованиям по прочностным свойствам кокса.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что, по сравнению с составом «Огракс», сопоставимые результаты по обоим характеристикам (вспенивание и механическая прочность карбонизованного каркаса) проявил композит 3.6 с рецептурой: СЭВА–БК–ХП (40%), ТРГ (12,5%), силикатный компонент (слюда, волластонит — 22,5%) и смесь вспенивающих и каркасообразующих агентов (ГМТА, доломит, ди-гидрофосфат аммония — 25%).

Таблица 2 — Данные ТГ и ДСК-исследований ТПКМ с различным содержанием ТРГ
Table 2 — Data from TG and DSC-studies of TPCM with different content of TEG

№	Состав, %	Общая потеря массы, Δm , %	Температура окончания потери массы, °С	Температура 50% общей потери массы, °С	Суммарное тепловыделение, $\Sigma Q_{экз}$, Дж/г
1	Графит	31,0	320	250	25
2	Связующее: слюда : ТРГ = 40 : 57,5 : 2,5	47,5	450	348	7125
3	Связующее: слюда : ТРГ = 40 : 50 : 10	46,0	500	360	6506
4	«Огракс»	44,2	600	445	3904

Таблица 3 — Составы ТПКМ, коэффициент вспенивания и остаточное сжатие продуктов прогрева
 Table 3 — Composition of TPCM, foaming properties and residual compression of the heating products

№	Вспенивающие и каркасообразующие агенты/содержание, %	Силикатный наполнитель/содержание, %	$K_{всп}$	σ , %
I	СЭВА : БК / 25 : 15 + ТРГ / 10			
1.1	$(NH_4)_2Cr_2O_7 : NaHCO_3 / 10 : 5$	Сл* : Вол* / 30 : 5	19,5	18,8
II	СЭВА : БК / 25 : 15 + ТРГ / 12,5			
2.1	$Zn(CH_3COO)_2 : NaHCO_3 / 10 : 5$	Сл : Вол / 30 : 2,5	22,1	17
2.2	$Zn(CH_3COO)_2 : NaHCO_3 : (NH_2)_2CS / 5,2 : 5 : 4,8$	Сл : Вол / 30 : 2,5	22,8	17,2
2.3	$Zn(CH_3COO)_2 : NaHCO_3 : ПТМ* / 5,2 : 5 : 4,8$	Сл : Вол / 30 : 2,5	24,1	17,8
2.4	$Zn(CH_3COO)_2 : NaHCO_3 : ААМ* / 5,2 : 5 : 4,8$	Сл : Вол / 30 : 2,5	21,9	20
2.5	$(NH_2)_2CS : Дол* / 4,8 : 10,2$	Сл : Вол / 30 : 2,5	16,4	16,7
III	СЭВА : БК : ХП / 20 : 15 : 5 + ТРГ / 12,5			
3.1	$(NH_2)_2CS : Дол / 4,8 : 10,2$	Сл : Вол / 30 : 2,5	14	6,5
3.2	$(NH_2)_2CS : Дол / 4,8 : 10,2$	Вер* : Вол / 30 : 2,5	21,8	12,5
3.3	$(NH_2)_2CS : Дол : ПФА* / 4,8 : 10,2 : 10$	Сл : Вол / 20 : 2,5	11,0	14,7
3.4	$(NH_2)_2CS : Дол : NH_4H_2PO_4 / 4,8 : 10,2 : 10$	Сл : Вол / 20 : 2,5	20	18,5
3.5	$(NH_2)_2CS : Дол : NH_4H_2PO_4 / 4,8 : 10,2 : 10$	Вер : Вол / 20 : 2,5	22	19
3.6	ГМТА* : Дол : $NH_4H_2PO_4 / 5 : 10 : 10$	Сл : Вол / 20 : 2,5	20	6,8
3.7	ГМТА : Дол : $NH_4H_2PO_4 / 5 : 10 : 10$	Вер : Вол / 20 : 2,5	16	13,6
3.8	$(NH_2)_2CS : КВг : СЦ* / 4,8 : 2 : 10,2$	Сл : Вол / 18 : 2,5	14,5	6,1
3.9	$(NH_2)_2CS : КВг : СЦ / 4,8 : 2 : 10,2$	Вер : Вол / 18 : 2,5	19,5	11,5
IV	СЭВА : БК : ХП / 20 : 15 : 5 + ТРГ / 15			
4.1	$(NH_2)_2CS : NH_4H_2PO_4 : ZnO / 2,8 : 2,2 : 10$	Сл : Вол / 28 : 2	18	6,0
4.2	$(NH_2)_2CS : NH_4H_2PO_4 : Zn(OH)_2 / 2,8 : 2,2 : 10$	Сл : Вол / 28 : 2	19,5	10,1
4.3	$(NH_2)_2CS : NH_4H_2PO_4 : ZnSO_4 \cdot 7H_2O / 2,8 : 2,2 : 10$	Сл : Вол / 28 : 2	17,3	9,8
4.4	$(NH_2)_2CS : NH_4H_2PO_4 : FeSO_4 \cdot 7H_2O / 2,8 : 2,2 : 10$	Сл : Вол / 28 : 2	19	14,3
-	«Огракс» – стандартная композиция (РФ)		22,5	7,2

*Сокращения названий соединений-компонентов рецептур ТПКМ: Сл – слюда; Вол – волластонит; Вер – вермикулит; ПТМ – полигидрокарбонат мочевины; Дол – доломит; ААМ – акриламид; СЦ – стеарат цинка; ГМТА – гексаметиленetetрамин

Таким образом, выбраны наполнители, вспенивающие агенты, позволяющие получить ТПКМ на основе сополимера этилена с винилацетатом с удовлетворительными физико-механическими характеристиками продуктов их термообработки. Результаты огневых испытаний полученного ТПКМ и образца сравнения «Огракс» в виде зависимостей «температура–время» при прогреве фрагмента полипропиленового трубопровода, огнезащитного каждым из этих композитов, представлены на рис. 2. Образец 3.6, по сравнению с образцом «Огракс», показал более высокую огне-термозащитную эффективность: время достижения критического состояния защищаемого полимерного материала увеличивается в 1,5 раза.

Выводы

Выбран тип полимерного связующего на основе многотоннажных полимеров (сополимер этилена с винилацетатом в смеси с бутилкаучуком), пригодного для создания интумесцентных композитов. По-

казано, что состав и количество полимерного связующего оказывает преимущественное влияние на следующие свойства композита: возможность низкотемпературного (120–130 °С) формования образцов в виде ленты заданной толщины, эластичность при изгибе, вспенивающую и карбонизирующую способность после прогрева. Установлено, что оптимальное содержание полимерного связующего в ТПКМ должно составлять не менее 40%.

Выявлено, что коэффициент вспенивания и прочностные свойства (остаточное сжатие) продуктов прогрева ТПКМ зависят, в основном, от количества вспенивающего агента ТРГ, а также от состава азот-, фосфорсодержащей огнезамедлительной композиции. ТРГ в составе ТПКМ при воздействии высоких температур способствует образованию органоминеральных термоизолирующих структур.

Определена базовая рецептура ТПКМ, показавшая удовлетворительные термоизолирующие свойства по результатам огневых испытаний: смесь этиленвинилацетатного сополимера с бутилкаучуком и

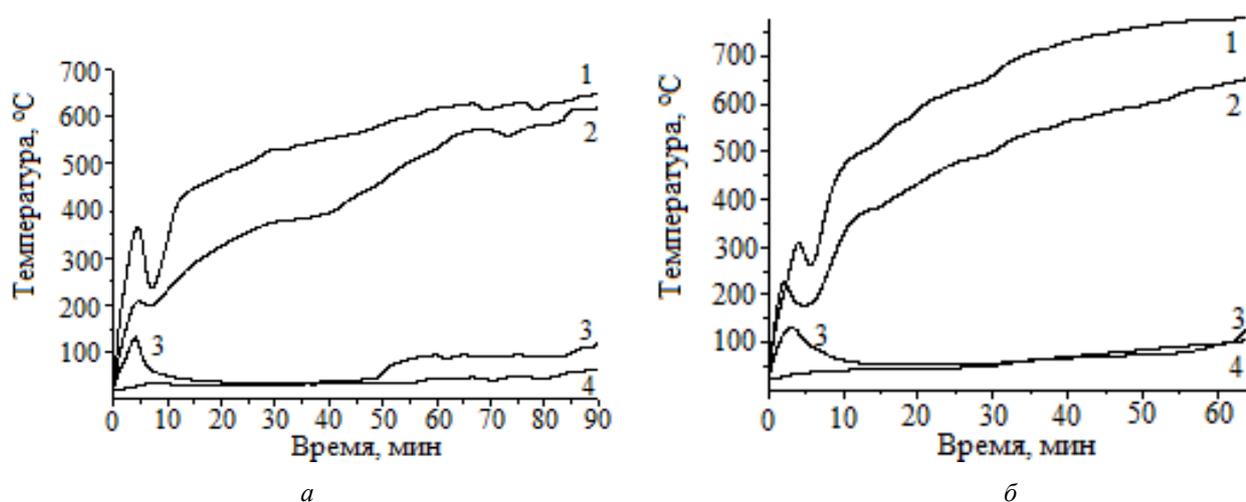


Рисунок 2 — Результаты огневых испытаний образцов ТПКМ: *a* — композит 3.6; *б* — образец «Огракс». Термопары установлены: 1 — внутри фрагмента защищаемой трубы из ПП с обогреваемой стороны; 2 — в середине противопожарного устройства (муфты) с ТПКМ, одетой на защищаемый фрагмент трубы из ПП с обогреваемой стороны; 3 — внутри полимерной трубы с необогреваемой стороны; 4 — на внешней поверхности фрагмента полимерной трубы с необогреваемой стороны

Fig. 2 — Results of fire tests of TPCM samples: *a* — composite 3.6; *б* — “Ograx”. Thermocouples are installed: 1 — inside a fragment of the protected polypropylene pipe from the heated side; 2 — in the middle of the fire protection device (clutch) with TPCM, mounted on the protected fragment of the polypropylene pipe from the heated side; 3 — inside the polymer pipe from the unheated side; 4 — on the outer surface of a fragment of a polymer pipe from the unheated side

хлорпарафином (40%), ТРГ (12,5%), силикатный компонент (слода, волластонит — 22,5%), вспенивающие и каркасообразующие агенты (ГМТА, доломит, дигидрофосфат аммония — 25%).

Полученные результаты позволяют наметить пути направленного выбора наполнителей и модифицирующих агентов при создании вспениваемых огне-термоизолирующих материалов на основе промышленных термопластов.

Обозначения

ААМ — акриламид; БК — полиизобутиленовый каучук; Вер — вермикулит; Вол — волластонит; ГМТА — гексаметилентетрамин; Дол — доломит; ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; $K_{всп}$ — коэффициент вспенивания; ПП — полипропилен; ПТМ — полиглицерин; Сл — слюда; СЦ — стеарат цинка; СЭВА — сополимер этилена с винилацетатом; ТПКМ — термо-вспенивающийся полимерный композиционный материал; ТРГ — терморасширяющийся (интеркалированный) графит; ХП — хлорпарафин; $\Delta m, \%$ — потеря массы; $\Sigma Q_{экзо}, Дж/г$ — суммарная теплота, рассчитанная с помощью программного приложения по площади комплексных экзотермических эффектов при обработке кривых ДСК; $\sigma, \%$ — остаточное сжатие.

Литература

1. Собурь С. В. Огнезащита материалов и конструкций. М: Пожжнуга, 2008. 200 с.
2. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М: Химия, 1990. 240 с.
3. Gillania Q. F., Ahmada F., Mutalibb M. I. A., Melor P. S., Ullah S., Arogundade A. Effect of dolomite clay on thermal performance and char morphology of expandable graphite based in-

4. tumescent fire retardant coatings. Procedia Engineering, 2016, vol. 148, pp. 146–150. doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.505
5. Пат. 2425086 РФ. МПК C09K 21/14, C08L 11/00. Огнезащитная полимерная композиция / Раскин Е. Б., Тумаркин В. В., Москалев Е. В. № 2010108094/05; заявл. 04.03.2010; опубл. 27.07.2011.
6. Гаращенко А. Н., Рудзинский В. П., Каледин В. О. Обеспечение требуемых показателей пожаробезопасности конструкций из полимерных материалов с помощью огнезащиты // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. № 8. С. 143–149.
7. Dang L., Nai X., Dong Y., Li W. Functional group effect on flame retardancy, thermal and mechanical properties of organophosphorus-based magnesium oxysulfate whiskers as a flame retardant in polypropylene. Royal Society of Chemistry Advances, 2017, vol. 7, pp. 21655–21665. doi:10.1039/c7ra02863f
8. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. Materials science and Engineering R Reports, 2009, vol. 63, no. 3, pp. 100–125. doi: 10.1016/j.mser.2008.09.002
9. Каблов В. Ф., Новополецова О. М., Кочетков В. Г., Лапина А. Г. Основные способы и механизмы повышения огне-теплостойкости материалов // Известия Волгоградского технического университета. 2016. № 4. С. 46–60.
10. Вольфсон С. И., Охотина Н. А., Нигматуллина А. И., Саби-ров Р. К., Кузнецова О. А., Ахмерова Л. З. Упруго-гистерезисные свойства динамических термоэластопластов, модифицированных нанонаполнителем // Пластические массы. 2012. № 4. С. 42–45.
11. Weil E. D. Fire-protective and flame-retardant coatings – A state-of-the-art review. Journal of Fire Sciences, 2011, vol. 29, no. 3, pp. 259–296. doi: 10.1177/0734904110395469
12. Халтуринский Н. А., Рудакова Т. А. О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. № 8. С. 220–227.
13. Павлович А. В., Владенков В. В., Изюмский В. Н., Кильчицкая С. Л. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия по металлу // Лакокрасочная промышленность. 2012. № 11. С. 22–29.
14. Вахитова Л. Н., Таран Н. А., Лапушкин М. П., Рыбак В. В., Дрижд В. Л., Бурдина Я. Ф. Влияние структуры амина на огнезащитную эффективность системы полифосфат аммония/пентаэритрит/амин // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. 2014. Вип. 1. С. 142–149.
15. СТБ 2224–2011. Муфты противопожарные. Технические

- условия. Введ. 31.08.2011. Минск: Госстандарт Республики Беларусь, 2011. 8 с.
15. ГОСТ 6806–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе. Введ. 01.07.74. М.: Издательство стандартов, 1983. 6 с.
 16. ГОСТ 30247.0–94. Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования. Введ. 17.11.1994. М.: Издательство стандартов, 2003. 11 с.
 17. ГОСТ 11722–78. Резина губчатая. Метод определения остаточного сжатия. Введ. 29.03.1978. М.: Издательство стандартов, 1979. 14 с.
 18. МИ 100050710.0194-2018. Методика проведения огневых испытаний термоизолирующих свойств термовспениваемой композиции (лабораторный вариант). Введ. 13.08.2018. Минск, 2018. 11 с.
 19. Митина Е. Л., Барботько С. Л. Влияние антипиренов на горючесть декоративных резин на основе комбинации бутадиен-стирольного и бутадиенового каучуков // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 3. С. 1–9.
- References**
1. Sobur' S. V. *Ognezashhita materialov i konstrukcij* [Fire protection of materials and structures]. M.: Pozhkniga Publ., 2008. 200 p.
 2. Berlin A. A., Vol'fson S. A., Oshmjnjan V. G., Enikolopov N. S. *Principy sozdaniya kompozicionnyh polimernyh materialov* [Principles of composite polymeric materials creating]. Moscow: Himija Publ., 1990. 240 p.
 3. Gillania Q. F., Ahmada F., Mutalibb M. I. A., Melor P. S., Ullah S., Arogundade A. Effect of dolomite clay on thermal performance and char morphology of expandable graphite based intumescent fire retardant coatings. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 148, pp. 146–150. doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.505
 4. Raskin E. B., Tumarkin V. V., Moskalev E. V. *Ognezashhitnaja polimernaja kom-pozicija* [Fire retardant polymer composition]. Patent RF, no. 2425086, 2011.
 5. Garashhenko A. N., Rudzinskij V. P., Kaledin V. O. Obespechenie trebuemyh pokazatelej pozharobezopasnosti konstrukcij iz polimernyh materialov s pomoshh'ju ognezashhity [Ensuring the required indicators of fire safety of structures made of polymeric materials using fire protection]. *Izvestija JuFU. Tehnicheskie nauki*, 2013, no. 8, pp. 143–149.
 6. Dang L., Nai X., Dong Y., Li W. Functional droup effect on flame retardancy, thermal and mechanical properties of organophosphorus-based magnesium oxysulfate whiskers as a flame retardant in polypropylene. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2017, vol. 7, pp. 21655–21665. doi:10.1039/c7ra02863f
 7. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials science and Engineering R Reports*, 2009, vol. 63, no. 3, pp. 100–125. doi: 10.1016/j.mserr.2008.09.002
 8. Kablov V. F., Novopol'ceva O. M., Kochetkov V. G., Lapina A. G. Osnovnye sposoby i mehanizmy povyshenija ogneplozashhitnoj stojkosti materialov [The main methods and mechanisms to improve the fire- and heat-resistance of materials]. *Izvestija Volgogradskogo tehničeskogo universiteta*, 2016, no. 4, pp. 46–60.
 9. Vol'fson S. L., Ohotina N. A., Nigmatullina A. I., Sabirov R. K., Kuznecova O. A., Ahmerova L. Z. Uprugo-gisterezijsnye svojstva dinamicheskikh termojelastoplastov, modifitsirovannyh nanopolnitem [Elastic-hysteresis properties of dynamic thermoplastic elastomers modified by nanofiller]. *Plasticheskie massy*, 2012, no. 4, pp. 42–45.
 10. Weil E. D. Fire-protective and flame-retardant coatings – A state-of-the-art review. *Journal of Fire Sciences*, 2011, vol. 29, no. 3, pp. 259–296. doi: 10.1177/0734904110395469
 11. Halturinskij N. A., Rudakova T. A. O mehanizme obrazovanija ognezashhitnyh vspuchivajushhihsja pokrytij [About the formation mechanism of flame retardant intumescent coatings]. *Izvestija JuFU. Tehnicheskie nauki*, 2013, no. 8, pp. 220–227.
 12. Pavlovich A. V., Vladenkov V. V., Izjumskij V. N., Kil'chickaja S. L. *Ognezashhitnye vspuchivajushhiesja pokrytija po metallu* [Fire retardant intumescent coatings for metal]. *Lakokrashchnaja promyshlennost'*, 2012, no. 11, pp. 22–29.
 13. Vahitova L. N., Taran N. A., Lapushkin M. P., Rybak V. V., Drizhd V. L., Burdina Ja. F. Vlijanie struktury amina na ognezashhitnuju jeffektivnost' sistemy polifosfat ammonija/pentajeritrit/amin [Effect of amine structure on the flame retardant efficiency of ammonium polyphosphate / pentaerythritol / amine system]. *Naukovi praci DonNTU. Ser. Himija i himična tehnologija*, 2014, no. 1, pp. 142–149.
 14. STB 2224-2011. Mufty protivopozharnye. Tehnicheskie uslovija [Muff fire-prevention. Specification]. Минск: Gosstandart RB Publ., 2011. 8 p.
 15. GOST 6806-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе [Paintwork materials. Method for determination of film elasticity in bending]. Moscow: Standart Publ., 1983. 6 p.
 16. ГОСТ 30247.0-94. Конструкции строител'ные. Методы испытанij на огнестойкост'. Obshhie trebovanija [Elements of building constructions. Fire-resistance test methods. General requirements]. Moscow: Standart Publ., 2003. 11 p.
 17. ГОСТ 11722-78. Резина пористая. Метод определения остаточного сжатия [Sponge rubber. Method for determination of residual compression]. Moscow: Standart Publ., 1979. 14 p.
 18. МИ 100050710.0194-2018. Методика проведения огневых испытанij термоизолирующих свойств термовспениваемой композиции (лабораторный вариант) [Procedure for fire tests of the thermally-insulating properties of a thermally expanding composition (laboratory version)]. Минск, 2018. 11 p.
 19. Митина Е. Л., Барбот'ко С. Л. Влияние антипиренов на горючесть декоративных резин на основе комбинации бутадиен-стирольного и бутадиенового каучуков [Effect of flame retardants on the flammability of decorative rubbers based on a combination of styrene-butadiene and butadiene rubbers]. *Клеи. Герметики. Технологии*, 2012, no. 3, pp. 1–9.

Поступила в редакцию 26.10.2018

© В. В. Богданова, О. И. Кобец, 2018