

На правах рукописи

ЕГОРОВ
Анатолий Никонович

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

02.00.06-Высокомолекулярные соединения по химическим наукам

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук



Иркутск-2004

Работа выполнена в Восточно-Сибирском институте МВД России и Иркутском институте химии имени А.Б. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Халиуллин А.К.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Лопырев В.А.

кандидат химических наук
старший научный сотрудник
Петрова Т.Л.

Ведущая организация: Институт химической физики РАН (г. Москва)

Защита состоится 18 февраля 2004 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.074.06 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского Государственного университета и Восточно-Сибирского института МВД России.

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 664003, Иркутск-3, К.Маркса 1, ИГУ, Эделыптейн О.А.

Автореферат разослан "15" января 2004 г.

Учёный секретарь диссертационного совета:
к.х.н., доцент


Эделыптейн О.А.

490750

2004-4
27335

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

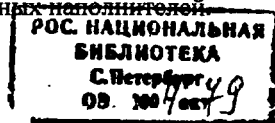
Актуальность темы. Полимерные материалы широко используются в различных отраслях промышленности и в строительстве. Важнейшими проблемами, ограничивающими их применение, являются повышенная горючесть и последствия их горения (высокая дымообразующая способность и токсичность продуктов горения).

Наиболее эффективным методом снижения горючести полимерных материалов остается введение антипиренов. Горение полимерных материалов, содержащих традиционные антипирены (полибромарены, оксиды сурьмы и т.п.), сопровождается образованием высокотоксичных соединений. Поэтому существует настоятельная потребность в материалах с пониженной горючестью и низкой токсичностью продуктов горения. Такие материалы способны также обеспечить повышение огнестойкости защищенных ими металлических и деревянных конструкций.

Постоянный интерес к наполненным пластмассам проявляется ввиду возможности модификации свойств и снижения стоимости материала. Влиянию минеральных наполнителей на горючесть полимерных материалов посвящен лишь ограниченный ряд работ.

Работа выполнена в соответствии с планами Научно-исследовательских работ Иркутского института химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук СО РАН (тема "Направленный синтез биологически важных гетероциклических и открытых гетероатомных структур на базе ацетилена и его производных", номер государственной регистрации 01990000410), а также по теме НИР ВСИ МВД России "Исследование огнестойкости полимерных материалов, наполненных природными минералами".

Целью работы является снижение горючести полимерных материалов на основе карбамидоформальдегидных смол и поливинилхлорида (ПВХ) путем введения в композиции природных минеральных наполнителей.



Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

- выявление факторов, обеспечивающих повышение огнезащитного эффекта покрытий и снижение горючести ПВХ пластизолой;
- разработка новых наполненных ПВХ пластизолой;
- оптимизация рецептуры разработанных покрытий и ПВХ пластизолой;
- комплексные исследования разработанных композиций;
- исследование горючести и термостабильности наполненных полимерных материалов.

Научная новизна. Показано, что для снижения горючести полимерных материалов необходимо использовать комплексный наполнитель, включающий комбинацию природных минералов, в которой каждый ингредиент выполняет определенную функцию.

Установлено, что эффективность огнезащитного покрытия на основе карбамидоформальдегидной смолы и огнестойкость пластизолой зависит от термостойкости, прочности и теплоизолирующей способности формирующегося при разложении наполненного полимера пористого поверхностного слоя, что определяется химической природой, содержанием минерала и связующего.

Показано, что формирование пористого защитного слоя на поверхности горящего наполненного пластизола происходит с участием силикатного наполнителя в химических реакциях.

Практическая значимость. Получен новый огнезащитный состав на основе карбамидоформальдегидной смолы, превосходящий по эффективности защиты некоторые отечественные и зарубежные аналоги, используемые в практике.

Разработаны композиционные материалы на основе ПВХ, относящиеся к горючим материалам средней воспламеняемости, трудновоспламеняемым, трудногорючим, с умеренной дымообразующей способностью и с пониженной токсичностью, обладающие высокими физико-механическими свойствами.

Показана возможность снижения горючести поливинилхлоридных пластмасс в результате использования отходов производства кремния и отработанной гидравлической жидкости НГЖ-5у.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе" (Улан-Удэ, 2002), семинаре "Фторполимерные материалы: фундаментальные прикладные и производственные аспекты". (Улан-Удэ, 2003), 8-й Международной научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы в современных условиях: проблемы и перспективы развития" (Иркутск, 2003), Всероссийской научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы. Проблемы и перспективы развития" (Иркутск, 2002) и юбилейной конференции ОАО Ангарской нефтехимической компании (Ангарск, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей и 10 тезисов докладов.

Объём и структура работы. Диссертация написана на 142 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы из 137 ссылок, 5 приложений. Иллюстрационный материал представлен 19 рисунками, 30 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Объектами исследования являлись композиции на основе карбамидоформальдегидной смолы КФ-Ж и пластизоли на основе эмульсионного ПВХ. В качестве наполнителей использованы природные минералы месторождений Восточной Сибири: диопсид (силикат кальция и магния), палыгорскитовая глина, различные слюды (флогопит, мусковит, вспученный вермикулит), а также отходы производства ЗАО "Кремний" (г. Шелехов Иркутской обл.), представляющие собой, в основном SiO_2 с примесями.

Методы исследования: определение горючести и воспламеняемости, дымообразующей способности, времени задержки воспламенения, токсичность продуктов горения. Показатели горючести образцов наполненных композиций оценивали в соответствии с ГОСТ - 12.1.044-89. Теплота горения пластизолой определялась с помощью калориметра KL-5, а термостойкость - методом дериватографии.

Для исследования обугленных остатков ПВХ композиций использовался метод определения зависимости удельного электрического сопротивления от температуры нагрева.

1. ОГНЕЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Возможным вариантом решения проблемы защиты деревянных и металлических конструкций является применение вспучивающихся огнезащитных покрытий. Такие покрытия обладают высокими теплоизолирующими свойствами в условиях пожара. Под воздействием высоких температур они разлагаются, значительно увеличиваясь в объёме с образованием пористого защитного слоя. Карбамидоформальдегидная смола вследствие хорошей технологичности и низкой стоимости является наиболее подходящим связующим для такого рода покрытий. Недостаточная огнестойкость этого полимера не позволяет использовать его без добавок для производства защитных покрытий. Горючесть смолы снижали введением антипиренов, диаммоний-фосфата и тетрабората натрия. Эти же добавки должны были выполнять роль вспучивающих агентов. Эффективность огнезащитного покрытия оценивали по ГОСТ 30.247.0-94.

1.1. Огнезащитные покрытия металлических конструкций

При изучении поведения в шахтной печи огнезащитного покрытия на основе смолы КФ-Ж, нанесенного на металлические образцы, было установлено, что процесс достижения образцом стандартной температуры (рис. 1) можно разделить на три периода. В начальный период (до 5 мин) образец прогревается до 80-100 °С, состояние покрытия при этом не изменяется. На втором этапе практически при постоянной температуре происходит вспучи-

вание покрытия с образованием на поверхности образцов пористого тепло-изоляционного слоя. В заключительном периоде происходит разрушение пористой структуры и отмечается быстрый рост температуры до 500 °С.

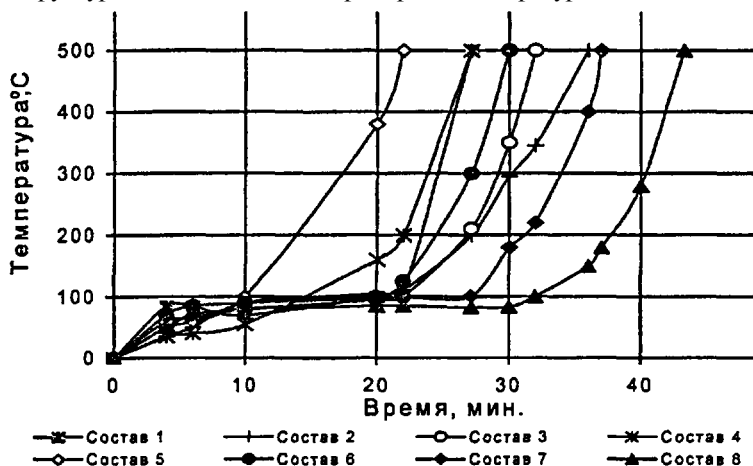


Рис. 1. Температурно-временная зависимость прогрева защитного покрытия

Таблица 1

Составы огнезащитных покрытий

№ состава	Компоненты	Содержание компонентов, масс. %	№ состава	Компоненты	Содержание компонентов, масс. %
1	смола КФ-Ж	65	5	смола КФ-Ж	46
	антипирен*	13		антипирен*	26
	вермикулит**	22		вермикулит**	16
2	смола КФ-Ж	58		6	тетраборат натрия
	антипирен*	23	смола КФ-Ж		53
	вермикулит**	19	антипирен*		15
3	смола КФ-Ж	51	7		вермикулит**
	антипирен*	15		глина	14
	флогопит	34		смола КФ-Ж	68
4	смола КФ-Ж	45		8	антипирен*
	антипирен*	14	вермикулит**		10
	флогопит	31	асболоволокно		5
	глина	10	смола КФ-Ж		60
	примечание: * - гидрофосфат аммония ** - вермикулит вспученный			антипирен*	18
вермикулит**				11	
стекловолокно				11	

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что формирование пористого защитного слоя на поверхности покрытия зависит от содержания связующего, массового отношения смолы и наполнителя, а также от химической природы наполнителя. Основную роль в сохранении защитного слоя играет добавка даже небольшого количества армирующего наполнителя: асбест и рубленое стекловолокно. Без него разрушение вспученного слоя начинается спустя 22-23 мин. (табл. 1).

В результате проведенной корректировки содержания компонентов огнезащитного состава получен наилучший результат для композиции следующего состава (% масс): смола КФ-Ж - 60, диаммонийфосфат - 18, вспученный вермикулит - 11, стекловолокно — 11. Эта композиция по эффективности защиты превосходит покрытия, широко применяемые на практике. Кроме того она обладает хорошими антикоррозионными свойствами, не требует специальной подготовки поверхности, а при нанесении на старую краску предел огнестойкости конструкций увеличивается на 0.2 часа.

1.2. Огнезащита деревянных конструкций

Эффективность огнезащитных покрытий определялась в соответствии с НПБ 251-98. Наибольшей огнезащитной эффективностью обладают композиции, содержащие (% масс): смола КФ-Ж -38, минеральная вата - 6, флогопит - 44, диаммонийфосфат - 12 и смола КФ-Ж - 45, графит - 16, базальтовое волокно - 3, флогопит - 16, диаммонийфосфат - 12. У образцов, покрытых этими составами, наблюдается наименьшая потеря массы и минимальное повышение температуры продуктов горения. Показано, что определяющим фактором, обеспечивающим повышение огнезащитных свойств покрытия, является химическая природа наполнителя и степень наполнения композиции. Повышенной степенью эффективности защитного покрытия обладает состав с комплексным наполнителем (графит-16, базальтовое волокно-3, флогопит-16 масс ч.). Оптимальная степень наполнения составляет 35 масс ч.

Полученные результаты позволяют отнести образцы, защищенные вышеуказанными составами, к группе трудногорюемых материалов. Покрытия не поддерживали самостоятельного горения, имели наименьшую температуру газообразных продуктов горения и степень повреждения по длине и по массе по сравнению с другими составами. Огнезащитные покрытия обладают хорошей адгезией к древесине и не растрескиваются, признаки обугливания древесины под покрытием отсутствуют.

2. СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

Пластизоли отличаются наибольшим содержанием горючего пластификатора по сравнению с другими пластмассами на основе ПВХ. Именно поэтому они были выбраны в качестве объекта исследования.

2.1. Влияние наполнителей на горючесть пластизолов

В состав композиции вводились минеральные наполнители в количестве от 10 до 40 масс. ч. ДОФ - 65 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы ПВХ. Для сравнения использовались образцы без наполнителя в составе: ПВХ-100 масс. ч.; пластификатор диоктилфталат (ДОФ) - 65 масс. ч.; стабилизатор (барий-кадмия стеарат соосажденный) - 2 масс. ч.

Установлено, что введение в композицию природных минералов приводит к изменению динамики горения. При испытании пластизола без наполнителя время достижения максимальной температуры отходящих газов составляет всего лишь 88 с. Повышение содержания минеральных наполнителей увеличивает время достижения максимальной температуры продуктов горения (рис. 2). Наибольшая задержка подъема температуры (в 2,5 раза) отмечается для композиций, наполненных флогопитом и вермикулитом.

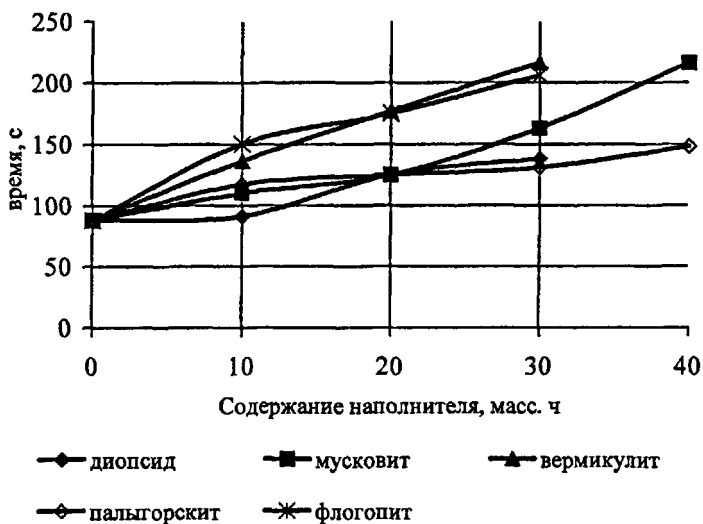


Рис. 2. Зависимость времени достижения максимальной температуры дымовых газов от вида и количества наполнителей

Снижение горючести наполненных пластизолов также обусловлено уменьшением в них доли горючих компонентов и расходом части тепла на нагревание наполнителей. Это подтверждается снижением теплоты сгорания пластизола с увеличением степени наполнения (табл. 2). При этом наибольший эффект, как и при задержке подъема температуры, достигается для флогопита и вермикулита. Дымообразующая способность пластизолов наиболее резко снижается при введении даже небольшого количества палыгорскитовой глины. Это обусловлено развитой системой микропор, характерной для палыгорскита.

Таким образом, введение исследованных минеральных наполнителей в пластизол ПВХ позволяет в значительной мере увеличить эндотермический эффект и, соответственно, время достижения максимальной температуры дымовых газов, уменьшить теплоту сгорания материала и дымообразование.

Таблица 2

Теплота горения и коэффициенты дымообразования пластизолов
(ПВХ Е-6250Ж)

Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. ч на 100 масс. ч. ПВХ	Теплота сгорания, кДж/г	Интенсивность тепловыделения, Дж/г·с	Коэффициент дымообразования, м ³ /кг
Без наполнителя	0	79.1	293	2098
Флогопит	10	70.4	260	1497
Флогопит	20	67.5	250	1338
Флогопит	30	56.4	235	1163
Вермикулит	30	53.5	198	1101
Диопсид	30	59.0	280	1585
Пальгорскит	10	-	-	778
Пальгорскит	40	-	-	52

Индивидуальные наполнители, как указано выше, снижают лишь отдельные показатели горючести. Для повышения комплекса свойств необходимо использовать смесь минералов определенного состава. Свойства композиций с комплексным наполнителем показаны в табл. 3.

Таблица 3

Влияние комплексного наполнителя на горючесть пластизолов
(пластификатор - ДОФ 65 масс. ч., стабилизатор - стеарат бария и кадмия соосажденный 2 масс. ч., ПВХ Е - 6642Ж)

№ п.п.	Наполнитель	Содерж. масс.ч.,	Потеря массы, %	t _{max} , °С	τ _{tmax} , с	Удельная теплота сгорания, МДж/кг	Коэффициент дымообразования, D _m , м ³ /кг
1	Нет	—	91,8	380	18	26.18	1860
2	Флогопит Пальгорски- товая глина	20 10	72,2	590	111		1201
3	Вермикулит Пальгорски- товая глина	20 10	57,6	565	107		1156
4	Флогопит Диопсид Мусковит Пальгорски- товая глина Вермикулит	5 5 3,5 5 5	70	500	270	22.82	735
5	Вермикулит Кремнезём	10 10	29.4	470	67	—	574
6	Флогопит Диопсид Мусковит Пальгорски- товая глина Вермикулит	5 5.2 5 5 5.1	75	500	180	23.28	532

Из табл. 3 видно, что значительное снижение горючести, теплоты сгорания и дымообразующей способности композиций достигается путём введения в них наряду с палыгорскитовой глиной, флогопита, вспученного вермикулита и диопсида. Наряду со снижением теплоты сгорания у композиций 4, 5, 6 снижается потеря массы образцов, увеличивается время достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения. Кроме того, дымообразующая способность этих композиций приближается к умеренной.

Исходя из полученных характеристик композиций и на основании п. 4.3 ГОСТ 12.1.044-89 первые две композиции относятся к горючим легковоспламеняемым материалам. 3, 4 и 6 образцы относятся к горючим материалам средней воспламеняемости, пятый образец относится к горючим трудновоспламеняемым материалам.

2.2. Влияние пластификаторов на горючесть пластизолой

Замена пластификатора ДОФ на гидравлическую жидкость НГЖ-5у, являющуюся смесью эфиров фосфорной кислоты, приводит к заметному снижению горючести пластизолой: уменьшается горючесть, воспламеняемость и дымообразующая способность (табл. 4).

Таблица 4

Влияние пластификатора на показатели горючести пластизолой
(пластификатор 65 масс. ч., стабилизатор - стеарат бария
и кадмия соосажденный 2 масс. ч., на 100 масс. ч. ПВХ)

Пластификатор	Наполнитель	t_{\max} , °C	τ_{\max} , с	Коэффициент дымообразова- ния, $D_{\text{пл}}$, м ³ /кг	Воспламе- няемость, с
ДОФ	нет	380	88	2098	10
ДОФ-НГЖ (3:1)	нет	260	173	1407	-
ДОФ-НГЖ (1:1)	нет	260	200	1310	-
НГЖ	нет	260	241	1220	30
ДОФ	Диопсид 30	260	126	1585	32
ДОФ-НГЖ (1:1)	Диопсид 30	252	300	825	30
НГЖ	Диопсид 30	260	134	492	25
ДОФ	Диопсид 40	260	95	1457	73
ДОФ-НГЖ (1:1)	Диопсид 40	257	300	1592	-
НГЖ	Диопсид 40	260	112	1273	74

Пленка полифосфорной кислоты препятствует передаче теплоты и диффузии кислорода в зону горения, а также выделению горючих газов из материала. Применение отработанной НГЖ-5у вместо товарного продукта дает аналогичный эффект. Отмечается лишь незначительное (10-15 %) повышение показателей горючести.

Полная замена ДОФ на НГЖ-5у приводит к резкому повышению жесткости пластизолов, что обусловлено меньшей совместимостью НГЖ с ПВХ. Этот недостаток становится еще более заметным при наполнении пластизолов. С увеличением степени наполнения наблюдается повышение дымообразующей способности и в некоторых случаях снижение времени достижения максимальной температуры дымовых газов. Поэтому для наполненных пластизолов целесообразнее использовать пластифицирующую систему, содержащую равные доли НГЖ и ДОФ. Наиболее высокие показатели достигнуты (табл. 5) для пластизолов, содержащих комплексный минеральный наполнитель и пластифицирующую систему ДОФ - НГЖ (1:1).

Таблица 5

Влияние комплексных наполнителей и пластификаторов
на показатели горючести

Наполнитель	Содержание, масс. ч.	Пластифика- тор. содер- жание масс. ч.	Потеря массы, %	t_{\max} , °C	Удельная теплота сгорания, МДж/кг.	Коэффициент дымообразо- вания, D_m , м ² /кг
Нет	Нет	ДОФ, 65	96	380	26.18	2098
Вермикулит	5	ДОФ:НГЖ (1:1)	25.3	295	24.85	839
Мусковит	5					
Флогопит	5					
Пальгорскитовая глина	5					
Вермикулит	5	ДОФ:НГЖ (1:1)	37	330	22.74	631
Мусковит	5					
Флогопит	5					
Диопсид	5					
Пальгорскитовая глина	3					
Флогопит	5	ДОФ:НГЖ (1:1)	31.9	450	21	252
Диопсид	4					
Мусковит	5					
Пальгорскитовая глина	3					
Вермикулит	5					
Кремнезём	5					

Результаты испытаний позволяют отнести указанные пластизолы в соответствии с п. 4.3 ГОСТ 12.1.044-89 к трудногорючим материалам. При этом физико-механические свойства пластизолов, наполненных природными минералами, значительно лучше в сравнении с пластизолями, наполненными традиционным мелом табл. 6..

Таблица 6.

Влияние степени наполнения на механические свойства пластизолов

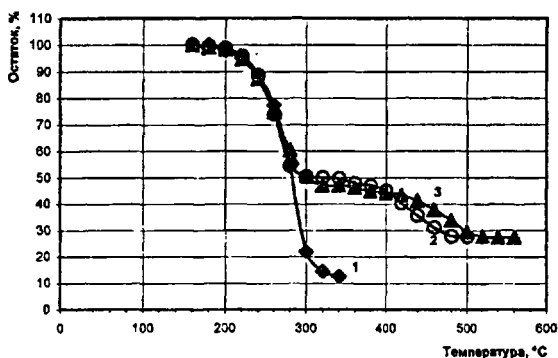
Наполнитель, масс. ч.	Прочность при разрыве, кгс/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %
Диоксид		
5	149.8	53.7
10	152.6	47.4
15	155.3	40.5
20	145.8	38.6
25	192.9	41
30	180.2	39.1
Пальгорскитовая глина		
5	166.6	59.7
10	160.2	51.1
15	153.8	45.4
20	154.8	40.4
Мел		
5	150	52.5
10	154.3	47.6
15	162	42.6
20	136	31.1

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ.

Положительные результаты, полученные даже для такого легкогорючего материала как пластизолы, свидетельствуют о перспективности использования природных минеральных наполнителей для снижения горючести других типов пластмасс на основе ПВХ. С целью выяснения механизма защит-

ного действия природных минералов был проведен термический анализ и исследован состав газовой фазы продуктов горения.

По данным дериватографии, термостойкость пластизолов в динамическом режиме до 280 °С отличается незначительно (рис. 3). При более высоких температурах наполненные пластизолы разлагаются с гораздо меньшей скоростью. При этом масса деструктированного остатка значительно превышает массу введенного в композицию наполнителя.



- 1 - ПВХ;
 - 2 - ПВХ + флогопит;
 - 3 - ПВХ + мусковит.
- (Содержание наполнителей 15.2% масс.)

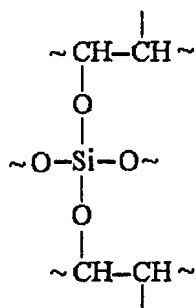
Рис. 3. Термогравиметрические кривые пластизолов

Процесс деструкции ПВХ (как в условиях термического анализа, так и при горении) включает автокаталитическое элиминирование хлористого водорода, формирование полиеновых блоков в макроцепи и участие их в структурировании полимера. Дегидрохлорирование ПВХ протекает с образованием двойных связей и далее полиеновых блоков в макроцепи, поскольку элиминирующийся хлористый водород является автокатализатором этого процесса.

В отсутствие наполнителя образующийся гель обладает недостаточно высокой прочностью и вязкостью. Летучие продукты деструкции легко выходят из полимерной матрицы в газовую фазу, и пористый слой на поверхности материала не образуется. Это приводит к полному и быстрому выгоранию образца пластизоля.

Введение наполнителя обеспечивает образование в процессе термоокислительной деструкции и горения прочного пористого слоя на поверхности пластизоля. Этот слой выполняет функцию абляционного покрытия. Образование абляционного покрытия затрудняет выход летучих продуктов термоокислительной деструкции наполненного ПВХ и снижает вероятность воспламенения паро-газо-аэрозольного комплекса над поверхностью материала. Результаты газового анализа продуктов горения пластизолов свидетельствуют о том, что введение минеральных наполнителей резко уменьшает количество образующихся при горении оксидов углерода и скорость снижения концентрации кислорода, что в свою очередь снижает воздействие опасных факторов пожара на людей во время эвакуации из опасной зоны (рис. 4).

Высокая защитная эффективность пористого слоя, образующегося на поверхности горящего пластизоля, обусловлена двумя основными факторами. Во-первых, наполнитель армирует формирующуюся в процессе горения или деструкции трехмерную структуру деструктированного ПВХ и повышает вязкость материала. Во-вторых, использованные в работе силикаты и алюмосиликаты взаимодействуют с деструктирующим полимером с образованием



межцепных связей, что подтверждается появлением в ИК-спектрах деструктированных или обгоревших наполненных пластизолов полосы поглощения $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ в области 1060 см^{-1} .

Дополнительное структурирование матрицы ПВХ с участием минерального наполнителя затрудняет выделение летучих продуктов деструкции и способствует формированию пористого защитного слоя. Это приводит к уменьшению выделения вредных продуктов в газовую фазу. Затруднение выхода летучих снижает вероятность воспламенения материала и его горючесть. Токсичность продуктов горения определяется природой полимерного материала (табл. 7), что подтверждается актами независимых испытаний.

Таблица 7

Сравнительные характеристики горючести пластизольей

Наполнитель (содержание, масс. ч.)	Группа горючести, воспламеняемость	Дымообразую- щая способность	Класс токсичности продуктов горения
Нет	Горючий, Легко воспламеняемый	Высокая	T3
Вермикулит (40)	Горючий, средней воспламеняемости	Высокая	T2
Диопсид (30)*	Горючий, средний воспламеняемости	Умеренная	T2
Вермикулит (10), кремнезем (10)	Горючий, трудновоспламеняемый	Высокая	T2
Диопсид (30)**	Трудногорючий	Высокая	T2
Пальгорскитовая глина (30)	Трудногорючий	Умеренная	T1

*Пластификатор НГЖ-5у.

**Пластификатор ДОФ-НГЖ-5у (1:1).

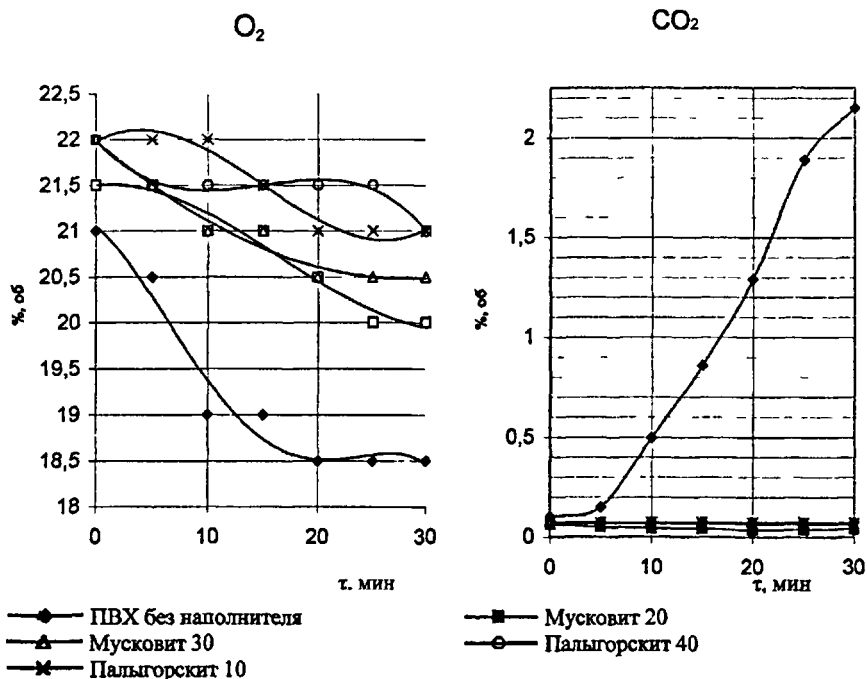


Рис. 4. Состав газовой среды при горении пластизольей

Представленные результаты наглядно показывают, что введение минерального наполнителя приводит к снижению скорости химических реакций, протекающих при горении пластизоля, и способствует образованию на поверхности материала слоя пористого композита. Это обеспечивает снижение горючести, воспламеняемости, дымообразующей способности и токсичности продуктов горения.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены основные стадии процессов разложения огнезащитного покрытия на основе карбамидоформальдегидной смолы и наполненных пластизолой под действием высокой температуры. Установлено, что введение наполнителя способствует образованию на поверхности материала слоя пористого композита, который выполняет функцию абляционного покрытия, обеспечивающего повышение огнестойкости и снижение токсичности продуктов горения.
2. Получен новый огнезащитный состав на основе карбамидоформальдегидной смолы, превосходящий по эффективности защиты некоторые отечественные и зарубежные аналоги, используемые в практике.
3. Показано, что наполнение поливинилхлоридных пластизолой природными минералами повышает время достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения и время задержки воспламенения, снижая при этом температуру газообразных продуктов горения, теплоту сгорания, скорость выделения оксидов углерода, коэффициент дымообразования и токсичность продуктов горения. Максимальное снижение горючести достигается при использовании комплексного наполнителя, в котором каждый ингредиент выполняет определенную функцию.
4. На основе ПВХ разработаны композиционные материалы пониженной горючести с умеренным образованием газообразных продуктов горения, с пониженной токсичностью, обладающие высокими физико-механическими свойствами по сравнению с пластизолями наполненными мелом.

5. Установлено, что формирование пористого защитного слоя на поверхности горящего наполненного пластизоля происходит с участием силикатного наполнителя в химических реакциях, обеспечивающих образование де-структурированного ПВХ.
6. Показано, что снижение горючести поливинилхлоридных пластмасс возможно с использованием отходов производства кремния и отработанной гидравлической жидкости НГЖ-5у.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Егоров А. Н., Халиуллин А. К., Майборода В. П. Состояние проблемы горючести наполненных поливинилхлоридных материалов // Вестник ВСИ МВД России. 2001, № 3 (18), С. 30-34.
2. Егоров А. Н., Сухорукое Ю. И., Плотникова Г. В., Халиуллин А. К. Огнезащитные покрытия на основе карбамидных смол для металлических конструкций // Вестник ВСИ МВД России. 2001, № 3 (18), С. 24-30.
3. Егоров А. Н., Плотникова Г. В., Сухорукое Ю. И., Халиуллин А. К. Огнезащитные покрытия на основе карбамидных смол для металлических конструкций // Журнал прикладной химии. 2002, Т. 75, № 1, С. 152-156.
4. Егоров А. Н., Халиуллин А. К. Влияние состава поливинилхлоридных пластизолов на их огнестойкость // Пластические массы. 2002, № 5, С. 43-44.
5. Плотникова Г. В., Егоров А. Н., Халиуллин А. К., Гусарова Н. К., Шайхутдинова С. И. Влияние фосфорорганических добавок и минеральных наполнителей на горючесть поливинилхлоридных пластизолов // Пожаровзрывобезопасность. 2002, № 5, С. 24-27.
6. Егоров А. Н., Майборода В. П., Халиуллин А. К. Исследование огнестойкости наполненных поливинилхлоридных пластизолов // Пластические массы. 2002, № 11, С. 25-27.
7. Плотникова Г. В., Егоров А. Н., Халиуллин А. К. Огнезащитные композиции для древесины на основе карбаминоформальдегидной смолы и минеральных наполнителей // Журнал прикладной химии. 2003, Т. 76, № 2, С. 320-323.

8. Плотникова Г. В., Егоров А. Н., Халиуллин А. К., Малышева С.Ф., Сухов Б.Г., Белогорлова Н.А. Доступные фосфиноксиды как замедлители горения // Пожаровзрывобезопасность. 2003, № 6, С. 26-29.
9. Халиуллин А. К., Салауров В. Н., Огибалова Т. А., Егоров А. Н. Поливинилхлоридные пластмассы, наполненные природными минералами // Материалы Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе". - Улан-Удэ. 2002, - С. 171.
10. Егоров А. Н., Плотникова Г. В., Шайхутдинова С. И., Бойков А. В., Майборода В. П. Повышение огнестойкости полимерных материалов // Материалы Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе". - Улан-Удэ. 2002, - С. 53.
11. Егоров А. Н., Салауров В. Н., Халиуллин А. К. Исследование термоокислительной деструкции наполненных поливинилхлоридных пластизолов методом дериватографии // Материалы 8-й Международной научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы в современных условиях: проблемы и перспективы развития". - Иркутск. 2003, - С. 274-277.
12. Егоров А. Н., Егоров А. А., Халиуллин А. К. Влияние минеральных наполнителей на снижение пожарной опасности полимерных материалов // Материалы 8-й Международной научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы в современных условиях: проблемы и перспективы развития". - Иркутск. 2003, - С. 268-271.

В.Егоров А. Н., Егоров А. А., Халиуллин А. К. Влияние пластификаторов на снижение пожарной опасности полимерных материалов // Материалы 8-й Международной научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы в современных условиях: проблемы и перспективы развития". - Иркутск. 2003, - С. 271-274.

Н.Плотникова Г. В., Егоров А. Н., Халиуллин А. К., Гусарова Н. К., Изучение горючести поливинилхлорида, содержащего триоктилфосфиноксид и палыгорскит // Материалы 8-й Международной научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы в современных условиях: проблемы и перспективы развития". - Иркутск. 2003, - С. 309-310.

15.Халиуллин А. К., Салауров В. Н., Огибалова Т. А., Егоров А. Н. Полимерные композиционные материалы, наполненные местными природными минералами // Материалы юбилейной научно-технической конференции ОАО АНХК "Актуальные вопросы нефтепереработки и нефтехимии". - Ангарск. 2003, - С. 99-100.

16.Майборода В.П., Бойков А.В., Егоров А.Н. Исследование огнестойкости полимердревесных композиций // Материалы семинара "Фторполимерные материалы: фундаментальные прикладные и производственные аспекты". - Новосибирск. 2003, - С. 117-118.

17.Халиуллин А.К. Салауров В.Н., Егоров А.Н. Огнезащитный эффект минеральных наполнителей в поливинилхлоридных пластизолях // Материалы семинара "Фторполимерные материалы: фундаментальные прикладные и производственные аспекты". - Новосибирск. 2003, - С. 132-133.

18.Халиуллин А.К., Салауров В.Н., Раскулова Т.В., Егоров А.Н., Огибалова Т.А. Новые поливинилхлоридные материалы // Материалы семинара "Фторполимерные материалы: фундаментальные прикладные и производственные аспекты". — Новосибирск. 2003, - С. 134-136.

Отпечатано в типографии ОАО «Корпорация «ИРКУТ»
г. Иркутск, ул. Новаторов, 3
тел.: 56-67-53, заказ 3458

№ . 1973

РНБ Русский фонд

2004-4

27335