

Раздел I. Термоокислительная деструкция и пиролиз полимеров

УДК 536.46

В.П. Васин, Т.А. Рудакова, Н.А. Халтуринский, С.В. Чуйко

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕПЛО ОГНЕЗАЩИТА СТАЛЬНОГО КОНТЕЙНЕРА

Рассмотрены варианты защиты от пожара стальных контейнеров, предназначенных для хранения носителей информации. Предложена комплексная система защиты на основе активного вещества (гидрата) и вспенивающегося огнезащитного покрытия. Проведен выбор гидрата с использованием результатов термического анализа различных составов. Доказана возможность обеспечения работоспособности контейнеров в течение 2-х и более часов при температуре газовой среды 1100°С в случае использования предложенного варианта тепло-огнезащиты.

Теплоогнезащита; гидраты солей; термическое разложение; термогравиметрия, огнезащитные покрытия.

V.P. Vasin, T.A. Rudakova, N.A. Khalturinskij, S.V. Chuiko

COMPLEX FIRE-HEATING PROTECTING OF STEEL CONTAINER

The types of fire protection steel container destined for information storage are described. Complex protection of information based on active substance (hydrates) and intumescent fire protection paint is offered. The type of hydrate is selected on the base of thermoanalyses data. This composition provide for information storage secure in fire during 2 hour.

Heat and fire protection; hydrates of salts; thermal degradation; thermogravimetry; flame retardant coat.

К числу объектов, к которым предъявляются требования по стойкости в условиях пожара, относятся стальные контейнеры относительно небольших размеров, предназначенные для хранения носителей информации. Схема такого контейнера представлена на рис. 1. Температура в его центральной зоне не должна превышать заданный уровень в течение 60–120 минут огневого воздействия, характеризующегося температурой газовой среды 1100 °С.

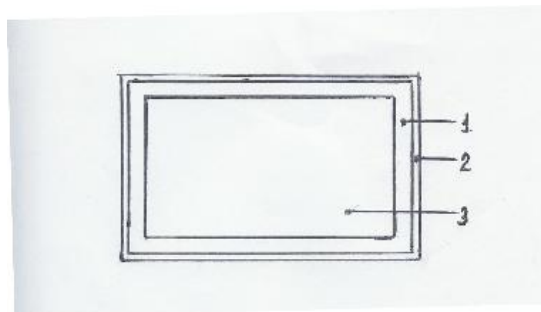


Рис. 1. Схема комплексной огне-теплозащиты: 1 – стальной корпус; 2 – огнезащитное покрытие; 3 – теплопоглощающий материал

Столь жесткие требования к обеспечению работоспособности контейнеров и их относительно небольшие габариты предопределили необходимость использования комплексной системы теплоогнезащиты, в которой имеется несколько составляющих, работающих в различных температурных областях. Защита от огневого воздействия обеспечивается применением активного материала, заполняющего свободное внутреннее пространство контейнера, а также вспенивающегося покрытия на его внешней поверхности (рис 1).

Для выбора наиболее эффективного активного материала, обладающего эндотермическим эффектом при термическом разложении (дегидратации), исследованы 6 видов гидратов солей. Эффект от использования таких водосодержащих материалов в качестве теплоогнезащиты обусловлен процессами дегидратации, фильтрации и конденсации образующегося пара и последующим испарением конденсата [1, 2]. Для выхода избыточного количества пара, образующегося при термическом разложении, в корпусе контейнера предусмотрены отверстия диаметром 0,8 мм. Кроме того, использовано наружное огнезащитное вспенивающееся покрытие (ОЗП) КН-50 на основе карбамидоформальдегидной смолы с инту-месцентной системой наполнителей [3, 4]. Особенностью этого покрытия является значительное (приблизительно 100-кратное) вспенивание и относительно низкая (порядка 130 °С) температура начала его вспенивания при нагреве. Вследствие этого покрытие КН-50 превосходит многие существующие ОЗП по огнезащитной эффективности.

При выборе состава для активной теплоогнезащиты с эндотермическим эффектом при разложении использовались результаты термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического (ДТА) анализа различных соединений. ТГА и ДТА анализ заключается в нагреве с постоянной скоростью (порядка единиц градуса в минуту) навески испытуемого вещества в контролируемой атмосфере, обычно воздуха или азота. Фиксируются в зависимости от температуры изменение веса, скорость изменения веса, тепловые эффекты. Обработка дериватограмм позволяет определить характерные температуры превращений вещества, вычислить тепловые эффекты, рассчитать кинетические константы процессов. Применительно к задачам данного исследования представляла интерес информация о температурных диапазонах разложения (дегидратации) вещества, величины эндотермических эффектов, величины потери массы. ТГА-ДТА исследования проводили по стандартизированной методике, описанной в специальных руководствах по дериватографии, с учетом собственного опыта.

Типичный вид кривых термического анализа представлен на рис. 2. Результаты обработки кривых для всех исследуемых составов приведены в сводных таблицах (табл. 1 и 2). В табл. 1: $T_1 \div T_6$ – характерные температуры термогравиметрических кривых; m_0 – начальная масса навески; $m_1 \div m_6$ – массы навески при характерных температурах; $\Delta m_{01} \div \Delta m_{56}$ – потеря массы на каждом из участков.

$T_1=51\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m_{01}=+0,23\text{мг}$
$T_2=117\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m_{02}=-3,90\text{ мг (13,1 \%)}$
$T_3=145\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m_{03}=-13,17\text{ мг, } \Delta m_{23}=-9,27\text{мг (31,2 \%)}$
$T_4=342\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m_{04}=-13,82\text{ мг, } \Delta m_{34}=-0,65\text{мг (2,1 \%)}$
$T_5=360\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m_{05}=-14,52\text{ мг, } \Delta m_{45}=-0,7\text{мг (2,4 \%)}$
$T_6=500\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta m_{06}=-15,36\text{мг, } \Delta m_{56}=-0,84\text{мг (2,8 \%)}$
Полная потеря массы составляет 51,7 %.	

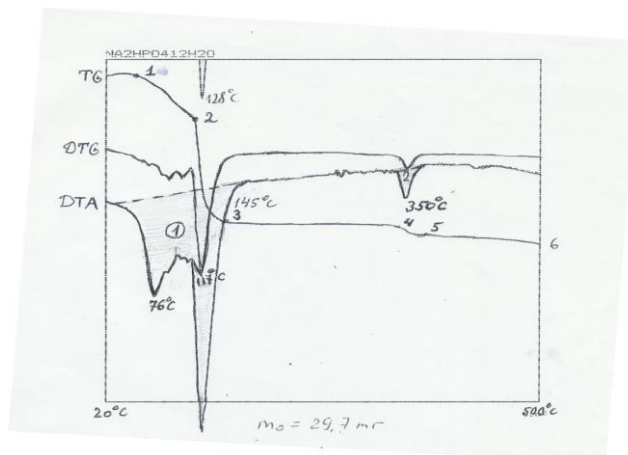
Рис. 2. Кривые ТГА-ДТА для $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

Результаты обработки кривых ТГА исследуемых гидратов солей

№ состава	Состав	T_1^* , °C	m_0	m_1	Δm_{01}	Δm_{01} , %
1	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	46	31,5	31,7	+0,2	0,63
2	Al_2O_3	73	30,15	28,59	-1,56	5,2
3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	39	29,8	29,75	0,05	0,17
4	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	81	29,0	28,83	0,17	0,59
5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	51	29,7	29,93	+0,23	0,77
6	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74	29,75	29,46	0,29	1,0

Продолжение табл. 1

№ состава	T_2 , °C	m_2	Δm_{12}	Δm_{12} , %	T_3 , °C	m_3	Δm_{23}	Δm_{23} , %
1	97	30,16	-1,36	4,3	128	29,95	0,21	0,7
2	137	18,87	9,72	32,2	500	17,03	1,84	6,1
3	117	24,2	5,55	18,8	160	13,44	10,76	36,1
4	131	23,7	5,30	18,3	175	11,52	4,77	16,4
5	117	25,8	4,13	13,9	145	16,53	9,27	31,2
6	240	15,8	13,66	46,0	256	13,09	2,71	9,1

Продолжение табл. 1.

№ состава	T_4 , °C	m_4	Δm_{34}	Δm_{34} , %	T_5 , °C	m_5	Δm_{45}	Δm_{45} , %
1	163	28,21	1,74	5,5	261	9,38	18,83	59,8
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	200	23,74	1,8	6,2	367	14,43	2,7	9,0
5	342	15,88	0,65	2,1	360	15,18	0,7	2,4
6	328	7,54	5,55	18,7	500	6,69	0,85	2,9

Продолжение табл. 1.

№ состава	T ₆ , °C	m ₆	Δm ₅₆	Δm ₅₆ , %	Остаток, %
1	500	5,96	3,42	10,9	18,9
2	-	-	-	-	56,5
3	-	-	-	-	38,9
4	500	13,68	0,75	2,59	49,2
5	500	14,34	0,84	2,8	48,3
6	-	-	-	-	22,4

В табл. 2 проведен анализ кривых дифференциального термического анализа (ДТА). Начало разложения (температура T₁^{*}) характеризует термостойкость образцов (начало химического изменения вещества). Термическое разложение образцов происходит в несколько этапов, свидетельствующих о различии происходящих химических реакций, сопровождающих термическое разложение. Более полная информация о происходящих процессах следует из данных табл. 2.

Таблица 2

Тепловые эффекты, сопровождающие процесс термического поведения испытываемых образцов.

№	Состав	T ₁ [*] , °C	Peak ₁	T ₂ [*] , °C	Peak ₂	T ₃ [*] , °C	Peak ₃	T ₄ [*] , °C	Peak ₄
1	AlCl ₃ ·6H ₂ O	78	1,59	220	39,97	-	-	-	-
2.	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	109	16,46	-	-	-	-	-	-
3.	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	128	40,63	-	-	-	-	-	-
4.	MgSO ₄ ·7H ₂ O	91	0,55	131	24,54	248	0,74	360	2,25
5.	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	128	39,71	350	1,64	-	-	-	-
6.	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	130	21,97	326	5,42	-	-	-	-

В табл. 2 Peak – площадь пика ДТА в относительных единицах.

Следует отметить, что все реакции, сопровождающие процесс термического разложения исследованных веществ, эндотермические.

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшим эндотермическим эффектом обладают соединения Na₂CO₃·10H₂O и Na₂HPO₄·12H₂O с температурами начала потери массы 39 °C и 51 °C соответственно. Кроме того, эти соединения и их продукты разложения не являются коррозионно активными по отношению к стали. Для изготовления слоя активной защиты была использована соль Na₂HPO₄·12H₂O с более высокой температурой начала потери массы из этих двух составов. Особенности изготовления слоя активной защиты состояла в необходимости придания определенной механической прочности порошкообразным гидратам солей для предотвращения их перемещения в процессе эксплуатации и нарушения однородности защиты. Для этого требовалось использование компонента «связывающего» активный материал и уплотнения этой системы до некоторой оптимальной плотности. С одной стороны, количество активного материала (плотность) должно быть максимальным для обеспечения наибольшего теплоогнезащитного эффекта. С другой стороны, должна быть обеспечена возможность свободной фильтрации пара через пористый материал. В качестве связывающего материала использовалось рубленое кремнеземное волокно, равномерно распределенное в гидрате соли при весовом соотношении 9:1. После незначительной подпрессовки формировалась композиция, применимая для рассматриваемых целей.

Проведены испытания контейнера с выбранной системой теплоогнезащиты в газовой печи. Схема огневых испытаний представлена на рис. 3. В опытах использовалась печь газовая, которая имеет размеры 400х350 при высоте 250 мм. Горелка (1) размером 180х250 мм имеет поддув воздуха. Образец (2) обращен к источнику пламени. Контрольная термопара из хромель-алюмеля (5) находится в центре слоя активной защиты контейнера. Термопара – датчик температуры источника нагрева (6) находится в объеме газовой печи на расстоянии 24 мм от верхней кромки горелки. Контрольная термопара (4) находится над образцом на расстоянии 24 мм от верхней плоскости образца. Нагрев контейнера производился более двух часов при температуре газовой среды в печи 1100 °С. Толщина слоя активной защиты была равна 30 мм. Толщина наружного вспучивающегося покрытия составляла 1,2 мм.

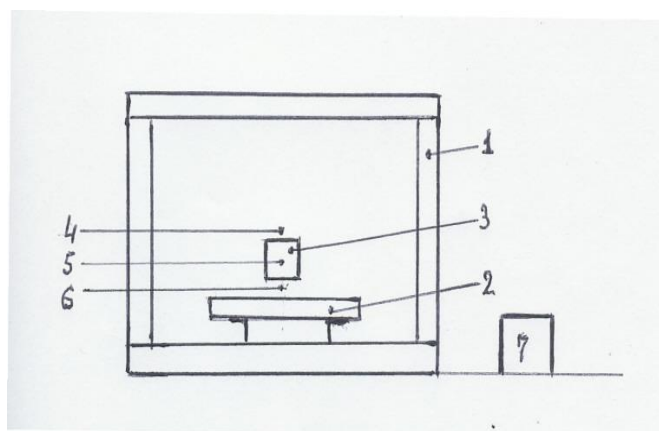


Рис. 3. Схема огневых испытаний: 1 – корпус печи; 2 – газовая горелка с пористой керамикой; 3 – образец защиты; 4,5,6 – термопары; 7 – самописец двухкоординатный

На рис. 4 представлены результаты испытаний контейнера с указанным выше вариантом защиты. Отличие двух экспериментов состояло в наличии или отсутствии вспучивающегося огнезащитного покрытия.

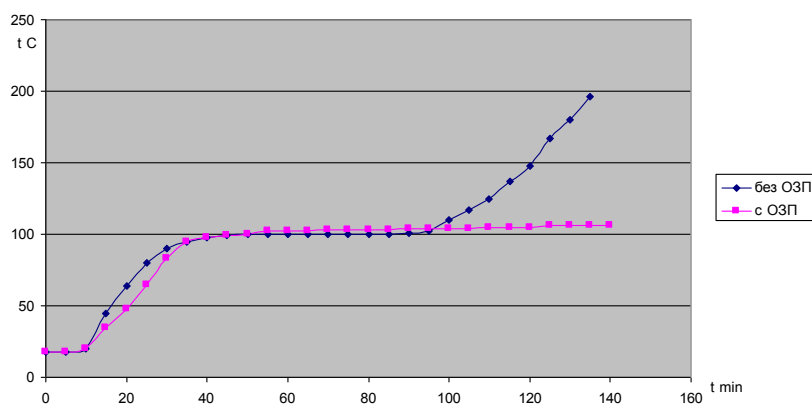


Рис. 4. Изменение температуры внутри защиты в образцах с ОЗП и без ОЗП в процессе огневых испытаний при температуре 1100 °С

Из анализа (рис. 4) видно, что до достижения 30 мин наблюдается некоторое различие в поведении температурных кривых, при дальнейшем нагреве кривые практически совпадают вплоть до 95 мин и находятся на уровне температуры около 100 °С. После 95 мин начинается подъем температуры в опыте без огнезащитного покрытия, тогда как в опыте с огнезащитным покрытием подъема температуры не наблюдалось даже после 135 мин нагрева.

Для объяснения результатов экспериментов можно привлечь информацию, содержащуюся в работах [1, 2], посвященных исследованиям процессов, происходящих в водосодержащей огнезащите.

Относительно быстрый подъем температуры до уровня около 100°С объясняется фильтрацией значительного количества пара, образующегося при дегидратации активного состава, в направлении, совпадающем с направлением теплового потока (в не нагретую зону), и его конденсацией на относительно холодном каркасе состава с выделением тепла. По мере прогрева начинается кипение и испарение конденсата, на что затрачивается соответствующее количество тепла. Пока этот процесс продолжается, контрольная термопара фиксирует температуры порядка 100°С. После испарения всего конденсата термопара фиксирует резкий рост температуры (см. рис. 4).

При использовании вспучивающегося покрытия тепловой поток, поступающий в стальной корпус контейнера, становится значительно меньшим, чем при отсутствии ОЗП, что объясняется высоким термическим сопротивлением пенококка.

Выводы. Доказана возможность обеспечения жестких требований по работоспособности стальных контейнеров, предназначенных для хранения носителей информации, при огневом воздействии, характеризующимся температурой газовой среды 1100 °С в течение 2-х и более часов в случае использования комплексной системы теплоогнезащиты, состоящей из активного состава (гидрата соли) и наружного вспенивающегося покрытия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Страхов В.Л., Гаращенко А.Н., Рудзинский В.П.* Математическое моделирование работы огнезащиты, содержащей в своем составе воду // *Пожаровзрывобезопасность*. – 1998. – № 2. – С. 12-19.
2. *Страхов В.Л., Гаращенко А.Н., Крутов А.М. и др.* Разработка композиционной огнезащиты повышенной эффективности из термостойких базальтоволоконистых материалов и водосодержащих составов // *Пожаровзрывобезопасность*. – 1999. – № 2. – С. 13-24.
3. *Потапова Е.В., Рудакова Т.А., Халтуринский Н.А.* Исследование реакций взаимодействия полифосфата аммония с гидрооксилсодержащими соединениями // *I всероссийская конференция по полимерным материалам пониженной горючести*. – Волгоград, 1995. – С. 25.
4. Состав для огнезащитного покрытия, WO 00/27934 от 18.05.2000, Заявка PCT/RU/00367 от 10.11.1998. Халтуринский Н.А., Евтушенко Ю.М., Рудакова Т.А., Берлин А.А.

Статью рекомендовал к опубликованию д.х.н. С.А. Пономаренко.

Васин Владимир Павлович – Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН; e-mail: tetradakova@yandex.ru; 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70; тел.: +74953325818, факс: +74957183404; с.н.с.

Рудакова Татьяна Алексеевна – с.н.с.

Халтуринский Николай Александрович – Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова; e-mail: khalt@chph.ras.ru, 117977, Москва, ул. Косыгина, 4, тел.: +74959397253; факс: +74959390996; г.н.с.

Чуйко Сергей Васильевич – г.н.с.

Vasin Vladimir Pavlovich – Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Science, 70, Profsoyunaya street, Moscow, 117393, Russia; e-mail: tetrudakova@yandex.ru; phone: +74953325818, fax: +74957183404; senior scientist.

Rudakova Tat'yana Alexeevna – senior scientist.

Khalturinskij Nikolaj Alexandrovich – Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Science; e-mail: khalt@chph.ras.ru; 4, Kosigina street, Moscow, 117977, Russia; phone: +70959397253, fax: +74959390996; chief researcher.

Chuiko Sergej Vasil'evich – chief researcher.

УДК 541.64, 541.66, 544.23, 544.25, 544.169

Т.С. Зархина, Н.А. Аксенова, П.С. Тимашев, А.Б. Соловьева

ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМООКСИДЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Широкое применение низкомолекулярного полиэтиленоксида как стабилизатора в аэрозолях при формовании (керамика, порошковая металлургия), как связующее для стабилизации формы изделий, изготавливаемых литьем из некоторых полимеров (полиуретанов и др.) определяет необходимость поиска эффективных ингибиторов термоокислительной деструкции полиэтиленоксида, растворимых как в водной среде, так и в органических растворителях.

В данной работе методом синхронного термического анализа было исследовано влияние ингибиторов природного происхождения (метионина, таурина, аскорбиновой кислоты, дигидрокверцетина, витамина E) на термоокислительную деструкцию полиэтиленоксида. Показано, что их антиоксидантная активность зависит от химического строения, и, в ряде случаев, при совместном применении наблюдается сильный синергетический эффект при ингибировании термоокислительной деструкции полиэтиленоксида.

Ингибитор; термоокислительная деструкция; антиоксидант; полиэтиленоксид.

T.S. Zarkhina, N.A. Aksenova, P.S. Timashev, A.B. Solovieva

INHIBITION OF THE PROCESSES OF THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION OF POLYETHYLENE OXIDE

The wide-spread application of low-molecular polyethylene oxide as a stabilizer in aerosols during molding (ceramics, powder metallurgy), as an adhesive to stabilize the shape of the articles manufactured by molding from certain polymers (polyurethanes etc.) determines the need in the search of efficient inhibitors of thermooxidative destruction of polyethylene oxide, soluble both in aqueous and organic media.

In this study, we applied synchronous thermal analysis to discover the influence of the inhibitors of a natural origin (methionine, taurine, ascorbic acid, dihydroquercetin, vitamin E) on the thermooxidative destruction of polyethylene oxide. We have shown that their antioxidant activity depends on their chemical structure, and, in a number of cases, we observed a strong synergetic effect during their combined application for the inhibition of the thermooxidative destruction of polyethylene oxide.

Inhibitor; thermooxidative destruction; antioxidant; polyethylene oxide.

Низкомолекулярный полиэтиленоксид (ПЭО) широко применяется в фармацевтике и косметике (как связующее для таблеток, кремов, свечей), как стабилизатор в аэрозолях при формовании (керамика, порошковая металлургия), как связующее для стабилизации формы изделий, изготавливаемых литьем из некоторых