

УДК 536.46

Н.С. Перов, Т.А. Рудакова, М.А. Бешенко, Т.В. Попова, А.Н. Озерин

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОГНЕЗАЩИТНЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ**

Проведено исследование термомеханических свойств ряда керамообразующих огнезащитных композиций на основе кремнийорганических связующих. Показано существование температурного зазора в 250–300 градусов между температурой разложения кремнийорганической матрицы и температурой начала образования пористой керамической структуры. Установлено, что наибольшими защитными свойствами обладают покрытия с умеренно развитой пористой структурой, в которых после образования защитного слоя не происходит изменения толщины покрытия вследствие схлопывания пор. Сделан вывод о том, что компоненты огнезащитной шихты при термическом воздействии должны участвовать в захвате материала кремнийорганической матрицы, а один или несколько компонентов шихты должны облегчать диффузионный процесс спекания.

Термомеханические свойства; силоксановые каучуки; оксиды металлов; соли металлов; керамические покрытия; масс-спектрометрия.

N.S. Perov, T.A. Rudakova, M.A. Beshenko, T.V. Popova, A.N. Ozerin

**THERMOMECHANICAL PROPERTIES FLAME RETARDANT SILOXANE
COMPOSITIONS**

The thermomechanical properties of a number flame retardant siloxane compositions which can be ceramified at high temperatures was investigated. It was shown the existence. The temperature gap of 250–300 degrees was revealed between the decomposition temperature of silicone matrix and the onset temperature of formation of the porous ceramic structure. It is established, that the greatest protective properties have of the coating with moderately developed porous structure, which thickness, after the formation of a protective layer of coating, do not change due to the collapse of pores. It is concluded that the components of the charge retardant in thermal effects must be involved in the capture of a silicone matrix material, and one or more components of the charge should facilitate the diffusion process of sintering.

Thermomechanical properties; organosilicon compounds; metal oxides; metal salt; ceramic coatings; mass spectrometry.

В настоящее время известен ряд наполненных огнезащитных полимерных составов, способных под действием высоких температур (900–1100 °С) образовывать огнетеплозащитный слой керамики.

В зависимости от области технического применения желательно, чтобы толщина слоя образующегося керамического покрытия мало отличалась от толщины исходного слоя, например, для кабельной изоляции такие изменения менее 1 % в ту или иную сторону, либо, если речь идет о внешних защитных оболочках или экранах, в 1,4–2 раза превосходит толщину исходного покрытия. В последнем случае речь идет о слое пористой керамики. Этот керамический слой не только препятствует распространению пламени, но и одновременно обладает высокими теплоизолирующими свойствами, благодаря чему предотвращает распространение теплового потока по защищаемым конструкциям. В состав композиций для таких покрытий, помимо полимерного связующего, входят компоненты огнезащитной шихты, включающей в себя оксиды и соли металлов, инертные и усиливающие наполнители. Температуры плавления отдельных компонентов шихты обычно находятся в пределах от 500 до 1200 °С. В составы композиций также могут добавлены и специальные добавки, например, снижающие дымовыделение.

Температурный интервал работоспособности таких защитных покрытий, как правило, значительно выше, чем у хорошо известных интумесцентных составов. Комбинацию оксидов металлов, солей и огнезащитных добавок подбирают таким образом, что они в результате синергетического взаимодействия при протекании одной или нескольких реакций в условиях пожара образовывали структурированную композицию. Под «структурированной композицией» в данном случае понимается самонесущая структура, которая имеет определенную степень механической прочности. Сохранение уровня механических свойств образуемого при экстремальных температурах покрытия является весьма важным фактором, поскольку последнее должно обладать собственной устойчивой структурой и удерживается на защищаемой поверхности самостоятельно [1].

Так, например, кабели систем реанимационного оборудования и жизнеобеспечения в операционных и реанимационных помещениях больниц в условия пожара должны быть в состоянии выдержать огонь или воздействие температур 1000–1100 °С в течение 15–20 мин и функционировать как можно дольше, а их термическая деградация должна происходить как можно медленнее, с тем, чтобы выиграть драгоценное время для эвакуации помещений и/или для осуществления соответствующих средств пожаротушения. Кабель в таких системах не должен выделять токсичный и/или чрезмерно плотный дым, когда он подвергается экстремальным температурным воздействиям.

Керамообразующие покрытия находят свое применение в авиации, судостроении, транспорте, в системах защиты коммуникаций гражданских и промышленных зданий, в групповых прокладках в системах противопожарной защиты, а также других системах, которые должны сохранять работоспособность в условиях пожара, вплоть до кабельных линий питания электрооборудования атомных станций [2–4].

В условиях длительной штатной эксплуатации керамообразующие полимерные материалы должны обладать хорошими эластичными свойствами, с тем, чтобы целостность защитного слоя не нарушалась при различных деформациях.

Задачей настоящей работы являлось изучение эластичного в обычных условиях наполненного материала, состоящего из кремнийорганической матрицы (каучука) и огнезащитной шихты. В состав шихты входили оксиды алюминия, магния, титана, железа, кремния, сульфат алюминия, фосфат цинка, муллит, вермикулит, карбиды бора и кремния.

Было принято, что для сохранения эластичности композиции степень наполнения шихтой не может превышать 40 %, а исходная кремнийорганическая матрица должна обладать максимально возможными деформационными свойствами. Полученные в данной работе наполненные керамообразующие композиции имели значение деформации при разрыве от 140 до 600 %, что составляло 50–70 % от значений ненаполненной матрицы.

Были изучены керамообразующие композиции, формирующие в условиях пожара структуры различного типа пористости, разработанные в ИСПМ РАН.

Термомеханический анализ проводился на приборе TMA 402F3 Hyperion® фирмы NETZSCH с анализатором масс-спектрометров продуктов термического анализа QMS 403C Aeolos®. Для проведения измерений использовался комплект держателей из кварца. Цилиндрические образцы высотой 2–4 мм и диаметром 4 мм помещались на кварцевом основании измерительной ячейки. Нагрев в линейном режиме осуществлялся со скоростью 10 град/мин в потоке аргона 40 мл/мин. К образцу прикладывалась сжимающая сила 0,02 Н.

Сравнение огнетермостойкости полученных композиций с их термомеханическими свойствами показало, что наибольшими защитными свойствами обладают покрытия с умеренно развитой пористой структурой, в которых после образования защитного слоя не происходит изменения толщины покрытия вследствие схлопывания пор.

На приведенных термомеханических зависимостях (рис. 1 и 2) таким является керамообразующий состав № 1 (степень наполнения 30 % мас.), включающий в себя керамообразующие компоненты, высокотемпературный порообразователь и компоненты, захватывающие материал матрицы.

Композиция (состав № 0), в которой в качестве наполнителя используется смесь меламин и полифосфата аммония (МА+ПФА) разрушается при температурах ниже 380 °С.

Керамообразующий состав №2 (степень наполнения 30 % мас.), в котором присутствует только керамообразующие компоненты и большее по сравнению с №1 количество порообразователя, образует рыхлую структуру открытых и закрытых пор, постепенно разрушающуюся по мере повышения температуры.

Керамообразующий состав №3 (степень наполнения 20 % мас.) аналогичен составу №1, однако в нем исключены ряд компонентов, захватывающих материал матрицы.

Состав №4 (степень наполнения 40 % мас.) с тугоплавкими компонентами также показывает стабильные термомеханические свойства, но развитой пористой структуры не образует (рис. 2). Состав №4 представляет собой модифицированный состав №1, в который добавлены тугоплавкие оксиды и карбиды, отсутствует высокотемпературный порообразователь, однако сохранены компоненты, способные захватывать материал матрицы.

Состав №5 (степень наполнения 30 % мас.) представляет собой композицию со смесью оксидов, не вступающих во взаимодействие с кремнийорганической матрицей при температурах ниже 1200 °С.

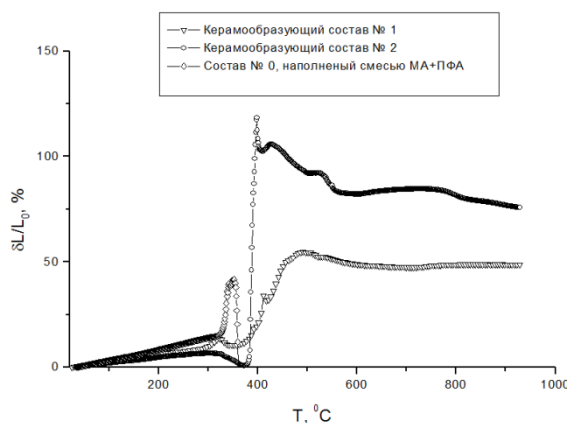


Рис. 1. Термомеханические зависимости составов 0-2

Эффективное работающее огнезащитное покрытие при воздействии температуры не должно плавиться и стекать, превращаться в пыль и осыпаться, отрываться при газовыделении и сползать, для такого покрытия, напротив, желательно образование устойчивого в течение определенного времени структурированного пористого защитного слоя, не слишком рыхлого и содержащего преимущественно закрытые поры.

Это означает, что в керамообразующей композиции должны присутствовать компоненты, дающие связи между частицами и эти связи должны усиливаться по мере роста температуры.

Другой важный аспект связан с необходимостью введения в состав шихты компонентов, умеренно выделяющих при температурах пожара газообразную субстанцию, с тем, чтобы получающееся керамическое покрытие имело пористую структуру, а также компонентов, взаимодействующих с оксидом кремния, конечным продуктом термического разложения кремнийорганической основы.

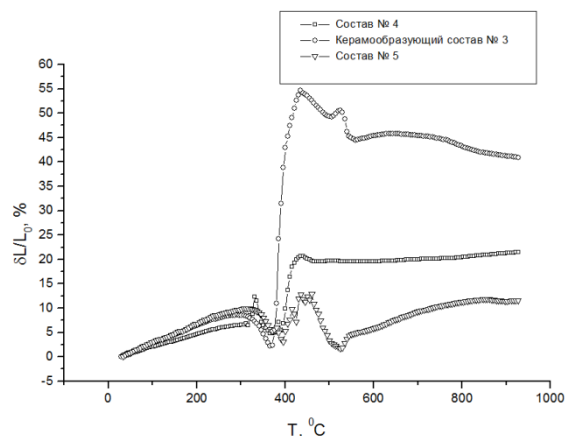


Рис. 2. Термомеханические зависимости составов 3–5

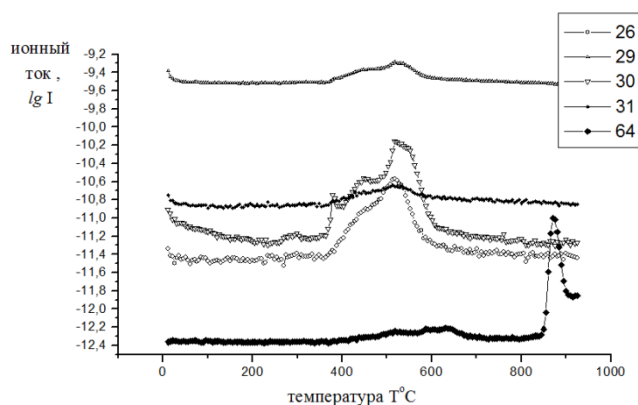


Рис. 3. Масс-спектрометрический анализ летучих компонентов при разложении керамообразующего состава 1

Анализ летучих компонентов при разложении исследованных керамообразующих композиций показал, что деструкция материала кремнийорганической матрицы завершается к 600 °С (рис. 3). Приведенные данные показывают существование температурного «зазора» в 250–300 градусов между температурой разложения кремнийорганической матрицы и температурой начала образования пористой керамической структуры.

Выводы. Для создания самонесущей керамической структуры, имеющей определенную степень механической прочности, необходимо преодолеть температурный «зазор» между температурой разложения кремнийорганической матрицы и

температурой начала образования пористой керамической структуры. Это означает, что компоненты огнезащитной шихты при термическом воздействии должны участвовать в захвате материала кремнийорганической матрицы, а один или несколько компонентов шихты должны облегчать диффузионный процесс спекания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент US7652090 Fire-resistant silicone polymer composition, 2010.
2. Патент US2011186330 – Ceramisable composition for a power and/or telecommunication cable, 2011.
3. Патент US4269753 Siloxane compositions which can be ceramified at high temperatures, 1981.
4. David C. Timpe Jr. Developing silicon rubber flame resistance. Rubber&Plastic News, February 11, 2008.

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

Перов Николай Сергеевич – Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН; e-mail: peropost@yandex.ru; 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70; тел.: 84953325813, факс: +74957183404; с.н.с.

Рудакова Татьяна Алексеевна – с.н.с.

Бешенко Марина Александровна – с.н.с.

Попова Татьяна Вениаминовна – с.н.с.

Озерин Александр Никифорович – директор ИСПМ РАН.

Perov Nikolai Sergeevich – Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Science; e-mail: peropost@yandex.ru; 70, Profsoyunaya street, Moscow, 117393, Russia; phone: +74953325813, fax: +74957183404; senior research.

Rudakova Tatjana Alekseevna – senior research.

Beshenko Marina Aleksandrovna – senior research.

Popova Tatjana Veniaminovna – senior research.

Ozerin Aleksandr Nikiforovich – director ISPM RAS.

УДК 536.46

Т.А. Рудакова, Н.С. Перов, А.Н. Озерин

ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ

Представлена разработка составов для гибких эластичных теплоогнезащитных покрытий на кремнийорганическом связующем, предназначенных для защиты пожароопасных узлов и деталей. В качестве связующего были использованы силоксановые каучуки и ряд промышленных компаундов, в качестве наполнителя смесь ряда оксидов и солей металлов. Образующиеся в процессе огневого воздействия под внешним слоем огнеупорные структуры имеют мелкоячеистое строение и низкую температуропроводность. Показано, что неорганические компоненты при 20 % наполнении эффективно взаимодействуют с кремнийорганическим остатком матрицы с образованием защитного покрытия. Величина относительного удлинения при разрыве покрытия на основе такой композиции составляет до 650 %.

Силоксановые каучуки; оксиды металлов; соли металлов; огнеупорные структуры; теплопроводность; теплоогнезащита.