

**Paletsky Alexander Anatol'evich** – Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; e-mail: paletsky@kinetics.nsc.ru; 3, Institutskaya, Novosibirsk, 630090, Russia; phone: +73833333346; cand. of phis.-math. sc.; senior researcher.

**Gonchikzhapov Munko Batorovich** – e-mail: munko2010@yandex.ru; student; master of physics.

**Korobeinichev Oleg Pavlovich** – e-mail: korobein@kinetics.nsc.ru; phone: +73833332852; dr. of phis.-math. sc.; professor; principal researcher.

**Shundrina Inna Kazimirovna** – N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry; e-mail: ishund@nioch.nsc.ru; 9, Lavrentjev ave., Novosibirsk, 630090, Russia; phone: +79133885005; cand. of chem. sc.; senior researcher.

УДК 678.74: 536.2.022: 661.174

**Н.В. Черноусова, В.В. Матюшина, Г.П. Андрианова**

**ВЛИЯНИЕ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПОЖАРООПАСНОСТИ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ  
ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ**

*Работа посвящена изучению влияния интумесцентных систем на характеристики пожарной опасности и эксплуатационные свойства покрытий полиэфируретановых искусственных кож. Были использованы раствор полиэфируретана и интумесцентные добавки, такие как пентаэритрит, полифосфат аммония, полифосфат натрия, диоксид титана, гидроксид алюминия и меламин. Представляло интерес определить состав и количества вводимых систем для достижения наилучшего результата. Добавки были введены в различных соотношениях и количествах в раствор полиэфируретана. Для анализа структуры и свойств полученных модифицированных полиэфируретановых пленок были использованы традиционные методы исследования. Тепловые характеристики пленок были исследованы методом термогравиметрического анализа, определена термостабильность, горючесть по методу зажигания и воспламенения. Также были определены физико-механические характеристики пленок и показатели гигроскопичности. В результате проведенных исследований показано влияние количества и типа интумесцентных систем на характеристики пожаро-безопасности материалов и даны рекомендации по их использованию.*

*Пожаробезопасность; огнезащитные покрытия; интумесцентные системы; пентаэритрит; меламин; полиэфируретан; термостабильность; термогравиметрический анализ.*

**N.V. Chernousova, V.V. Matyushina, G.P. Andrianova**

**THE INFLUENCE OF INTUMESCENCE SYSTEMS ON CHARACTERISTICS  
OF FIRE DANGER OF POLIEFIRURETAN COVERINGS OF ARTIFISIAL  
LEATHER**

*The work is devoted to studying the influence of intumescence systems on characteristics of fire danger and operational properties of poliefiruretan coverings of artificial leather. The solution of poliefiruretan, intumescence additives, such as pentaerytol, ammonium polyphosphate, polyphosphate of sodium, titanium dioxide, aluminium hydroxide and melamine are used. It was of interest to determine the composition and quantity of input systems for the best results. The above additives were introduced in various ratios and quantities into the solution of poliefiruretan. For the analysis of the structure and properties of the received modified poliefiruretan films traditional methods of research were used. Thermal characteristics of films were investigated by the method of the thermogravimetric analysis, determination of thermal stability, combustibility on an ignition and spontaneous ignition method. Physicomechanica characteriatics of films and indica-*

*tors of hygroscopicity of samples were also defined. As a result of the carried-out researches the influence of the quantity and type of intumescence systems on the studied characteristics fire safety materials is shown and some recommendations about their use are made.*

*Fire safety; fire retardant coatings; intumescent systems; pentaerythritol; melamine; polyuretan; thermal stability; thermogravimetric analysis.*

Создание материалов пониженной пожароопасности является сложной задачей, поскольку для одновременного снижения горючести, дымообразования и выделения токсичных веществ требуются взаимоисключающие подходы. Особенно сложна проблема разработки многослойных пожаробезопасных материалов вследствие малой толщины каждого из слоев, различного их состава, структуры и назначения. В частности, одним из многослойных материалов, к которому предъявляется требование пониженной пожароопасности, является искусственная кожа (ИК), используемая для оббивки мебели и салонов средств транспорта. При пожаре в условиях замкнутого пространства и наличия больших площадей, покрытых ИК, создается реальная угроза для жизни людей от возгорания, токсичности выделяемых летучих веществ и задымления.

Полимерные материалы невозможно сделать полностью пожаробезопасными, но можно снизить их способность к возгоранию и поддержанию горения. Для этой цели применяются добавки, затрудняющие воспламенение и снижающие скорость распространения пламени – антипирены, часто используются специальные синергические или вспенивающиеся, они же интумесцентные системы, которые останавливают горение полимера на стадии термического распада, сопровождающегося выделением горючих газообразных продуктов. Процесс заключается в комбинации коксообразования и вспучивания поверхности горящего полимера в интервале температур 280–430 °С. Образующийся вспененный ячеистый коксовый слой предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени [1].

Однако введение добавок приводит к ухудшению физико-механических, диэлектрических и других эксплуатационных и технологических свойств, повышению стоимости материала. Высокая концентрация добавок исключает возможность их применения в тонких полимерных слоях покрытий ИК, в том числе полиэфируретановых. Поэтому снижение пожарной опасности полимерных материалов является важной задачей по оптимизации комплекса характеристик создаваемого материала.

Целью данной работы являлось снижение пожароопасности ИК путем введения интумесцентных добавок, таких как пентаэритрит (ПЭ), полифосфат натрия (ПФNa), полифосфат аммония (ПФАм) и меланин (МА) в полиэфируретановые (ПЭУ) покрытия.

В качестве объектов исследования был использован ПЭУ марки Витур, синергические системы ПЭ+ПФNa, ПЭ+ПФАм, МА+ПФАм вводили в количестве 5, 10, 15 и 20 м.ч. на 100 м.ч. полимера. Пленки получали из раствора ПЭУ в ДМФА методом сушки при температуре 100 °С. Для полученных образцов модифицированных пленок были определены характеристики горючести, показатели термостабильности и гигроскопичности, а также показатели деформационно-прочностных свойств.

При горении большое значение имеет количество и состав выделяемых газообразных веществ, от этого зависит токсичность используемых материалов. Поэтому были определены характеристики термостабильности. Термостабильность оценивали потерей массы образцов ( $\Delta m_t$ ) при термообработке в течение 30 мин при 180 °С. Так как летучие продукты деструкции могут содержать горючие и токсичные вещества, то уменьшение их концентрации способствует снижению пожа-

роопасности материала. Отмечено, что у образцов, содержащих системы ПЭ+ПФАм и МА+ПФАм при содержании антипирена от 5 мас. ч до 15 мас. ч показатель потери массы снижается, а для образцов, содержащих систему МА+ПФНа, не изменяется. Введение добавки МА+ПФНа более 15 мас. ч не приводит к изменению  $\Delta m_T$ , а при введении добавок ПЭ+ПФАм и МА+ПФАм показатель потери массы резко увеличивается.

Горючесть пленок характеризовали потерей массы образцов в режимах зажигания ( $\Delta m_3$ ) и самовоспламенения ( $\Delta m_c$ ). В первом случае пламя горелки контактировало с поверхностью образца в течение 5 с, во втором – находилось на расстоянии 2 см от поверхности и время воздействия пламени составляло 60 с. Цвет и количество дыма оценивали визуально. Наблюдение в ходе исследования показало, что для всех образцов характерно небольшое выделение белого дыма. Отмечено, что образцы без антипирена и с добавлением системы МА и ПФНа вспыхивают ярким пламенем, затухают и плавятся лишь в режиме зажигания. Образцы с добавлением системы ПЭ и ПФАм вообще не воспламенялись при воздействии огня, наблюдалась лишь их быстрое плавление и карбонизация. Были определены характеристики показателя потери массы ( $\Delta m$ , %) и площадь прогорания окна ( $\Delta S$ , %). Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Показатели горючести и деформационно-прочностных свойств пленок**

Образец	Количество антипирена, мас. ч	Режим зажигания		Режим самовоспламенения		Деформационно-прочностные свойства	
		$\Delta m_3$ , %	$\Delta S_3$ , %	$\Delta m_c$ , %	$\Delta S_c$ , %	$\sigma$ , МПа	E, %
ПЭУ	-	1,6	21,43	1,7	9,71	2,77	234
ПЭ+ПФАм	5	5,46	19,93	6,84	18,21	4,89	410
	10	1,47	14,29	1,66	12,57	4,32	315
	15	2,94	16,39	0,32	15,18	3,45	170
	20	4,35	14,64	2,88	8,04	6,01	319
МА+ПФАм	5	3,57	20,57	5,29	16,0	2,32	254
	10	1,28	19,0	0,19	10,71	3,64	370
	15	2,27	20,57	1,43	12,07	5,78	420
	20	4,39	17,64	4,3	12,14	1,12	198
МА+ПФНа	5	7,64	18,32	0,17	18,21	3,65	407
	10	3,33	17,36	0,68	11,61	3,97	428
	15	4,15	21,86	0,32	14,79	4,26	386
	20	2,5	20,0	0,12	8,93	1,40	278

Термические характеристики определяли методом термогравиметрического анализа. Термостойкость пленок исследовали на приборе TGA Q-500 и характеризовали температурами интенсивного разложения ( $T_{инт}$ ) и остаточной массой ( $\Delta m$ ) при температуре 300 °С, 400 °С ( $\Delta m_{300}$ ), ( $\Delta m_{400}$ ). Анализ термограмм наполненных пленок показал, что для всех систем показатель потери массы при 300°С выше по сравнению с ненаполненными образцами ПЭУ пленки, что связано с карбонизацией и процессами, происходящими при повышении температуры в интумесцентных

системах. На всех термограммах присутствуют 2 характерных пика на дифференциальных кривых, интенсивность которых зависит от вида и количества интумесцентных систем. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Характеристики термостойкости пленок**

Образец	$\Delta m_{300}$ , %	$\Delta m_{400}$ , %	$T_{инт1}$ , °C	$T_{инт2}$ , °C	Изменение веса		Изменение веса	
					$T$ , °C	%/°C	$T$ , °C	%/°C
ПЭУ-пленка	12,0	53,45	257,62	–	290,35	9,717	326,09	20,59
МА + ПФАм 10 мас. ч	16,0	54,94	265,08	–	302,82	16,62	330,94	26,71
МА + ПФНа 10 мас. ч	14,5	48,12	261,48	–	293,33	12,22	328,93	21,99
ПЭ + ПФАм 5 мас. ч	12,5	48,36	181,67	278,2	309,84	16,72	337,46	24,94
ПЭ + ПФАм 10 мас. ч	17,0	57,23	173,20	267,9	297,26	16,95	326,09	25,52
ПЭ + ПФАм 15 мас. ч	21,0	59,57	177,97	263,2	295,63	19,83	322,84	27,62
ПЭ + ПФАм 20 мас. ч	21,5	58,08	183,50	254,2	288,73	18,16	323,65	27,86

В комплексе показателей свойств материалов важными показателями являются деформационно-прочностные свойства, которые характеризуются пределом прочности при разрыве ( $\sigma$ , МПа) и относительным удлинением ( $E$ , %). Данные при определении этих показателей представлены в табл. 1. Отмечено, что у образцов при увеличении содержания МА+ПФАм и МА+ПФНа до 15 мас.ч. увеличиваются показатели предела прочности и относительное удлинение образцов, следовательно, данные наполнители являются активными по отношению к ПЭУ. Система ПЭ + ПФАм напротив является инертным наполнителем по отношению к полимеру, что подтверждают исследования дифференциально-прочностных свойств образцов.

Гигроскопичность один из важных показателей гигиенических свойств материалов. Установлено, что показатель гигроскопичности не наполненной ПЭУ пленки меньше, чем у пленок, модифицированных антипиренами и составляет 1,4 %. При увеличении содержания антипиренов с 5 мас. ч до 15 мас. ч показатель гигроскопичности уменьшается у всех образцов. У пленок с содержанием 20 мас. ч антипирена показатель гигроскопичности заметно увеличивается и достигает значения 4,5 % в случае использования системы МА+ПФНа.

Таким образом, проведенное комплексное исследование по оценке пожароопасности ПЭУ покрытий искусственных кож, модифицированных различными видами интумесцентных систем, позволило выбрать наиболее эффективную систему. Целесообразно использовать системы ПЭ+ПФАм, МА+ПФАм, МА+ПФНа в количестве 10–15 мас. ч. Учитывая хорошие органолептические свойства плёнок с использованием системы ПЭ+ПФАм, ее можно применять в отделочном слое покрытий ИК, системы МА+ПФАм, МА+ПФНа без дополнительного диспергирования возможно использовать во внутренних слоях ИК.

Указанные системы и соотношения компонентов позволяют получать опытные образцы, отличающиеся меньшим дымовыделением, большей устойчивостью к самовоспламенению, отсутствием токсичных целевых добавок и соответственно характеризующиеся пониженной пожароопасностью.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ненахов С.А., Пименова В.П.* Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2010. – Т. 19, № 38. – С. 12-60.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Л.П. Милешко.

**Черноусова Наталья Владимировна** – Московский государственный университет дизайна и технологий; e-mail: chersov@gmail.com; 117997, Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1; тел.: 89163151898; кафедра технологии полимерных плёночных материалов и искусственной кожи; к.т.н.; доцент.

**Матюшина Валерия Валентиновна** – e-mail: valeriyamatyushina@rambler.ru; тел.: 89031645821; студентка.

**Андрианова Гелина Павловна** – e-mail: gp\_andrianova@mail.ru; тел.: 84959513826; кафедра технологии полимерных плёночных материалов и искусственной кожи; д.х.н.; профессор.

**Chernousova Natalia Vladimirovna** – Moscow State University of Design and Technology; e-mail: chersov@gmail.com; 33, Sadovnicheskaya street, p. 1, Moscow, 117997, Russia; phone: +79163151898; the department of polymer film materials technology and artificial leather; cand. of eng. sc.; associate professor.

**Matyushina Valery Valentinovna** – e-mail: valeriyamatyushina@rambler.ru; phone: +79031645821; student.

**Andrianova Geleena Pavlovna** – e-mail: gp\_andrianova@mail.ru; phone: +74959513826; the department of polymer film materials technology and artificial leather; dr. of chem. sc.; professor.

УДК 678.5

**А.В. Никифоров, Е.С. Свешникова, Л.Г. Панова**

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ОТХОДОВ ОБМОЛОТА ПРОСА И ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

*Целью работы является разработка составов пожаробезопасных эпоксидных компаундов на основе модифицированных отходов обмолота проса.*

*В работе использовались следующие методы исследования: термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, оптическая микроскопия, газовая хроматография, метод низкотемпературной сорбции азота, а также стандартные методы определения свойств материала. В данной работе проведены исследования по направленному изменению структуры и свойств отходов обмолота проса с целью создания наполнителей, обеспечивающих получение пожаробезопасных эпоксидных компаундов.*

*Определено влияние отходов обмолота проса на физико-химические свойства эпоксидного олигомера. Доказано, что при наполнении эпоксидной смолы, отходами обмолота проса можно направленно регулировать физико-механические свойства эпоксидных составов. Исследован химический состав отходов обмолота проса и доказана его идентичность целлюлозе. На основании комплексного анализа морфологии поверхности отходов обмолота проса, их гранулометрического состава и спектров ИКС установлена зависимость изменения структуры отходов обмолота проса от параметров термообработки. Исследован химический состав газов пиролиза ООП. Определено изменение структуры и свойств*