МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УДМУРТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ГРАЖДАНСКОЙ ЗАЩИТЫ
Кафедра защиты в чрезвычайных ситуациях и управление рисками

Допустить к защите
Зав. кафедрой ЗЧС и УР
_____ С.В. Широбоков
«____» _____ 2026 г.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
к выпускной квалификационной работе
(исследовательской работе) на тему

«МОДИФИКАЦИЯ ПВХ-ПЛАСТИКАТОВ ДЛЯ КАБЕЛЬНОЙ ИЗОЛЯЦИИ С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ И ДЫМООБРАЗОВАНИЯ»

направление подготовки
20.03.01 «Техносферная безопасность»
профиль «Защита в чрезвычайных ситуациях»

ВКР УДГУ

Научный руководитель
доцент кафедры ЗЧС и УР, д-р наук:
____ С.Г. Шуклин.
«__» _____ 2026 г.

Работу выполнил
студент группы ОБ-20.03.01.02-41
_____Наговицын А.А
«__» _____ 2026г.

Ижевск 2026

АННОТАЦИЯ

ВКР УдГУ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
Глава 1. Анализ литературных источников 7
1.1 ПВХ-пластикаты: состав, свойства и горение 7
1.1.1 Общая характеристика пластикатов 7
1.1.2 Пластификаторы кабельных ПВХ-пластикатов и их влияние на горючесть .. 9
1.1.3 Механизм горения и дымообразования ПВХ 10
1.2 Методы снижения горючести полимерных материалов 12
1.2.1 Классификация антипиренов для ПВХ 12
1.2.2 Вспучивающиеся (интумесцентные) антипирены 13
1.2.3 Невспучивающиеся антипирены 14
1.2.4 Сравнительная характеристика вспучивающихся и невспучивающихся антипиренов 15
1.2.5 Синергетические эффекты при комбинировании антипиренов 16
1.3 Методы исследования горючести и дымообразования 17
1.3.1 Метод кислородного индекса (КИ) 17
1.3.2 Определение дымообразующей способности 17
1.3.3 Термогравиметрический анализ (ТГА) 18
1.3.4 Метод определения коксового остатка (КО) 19
1.3.5 Вертикальный тест горения (UL 94) 20
1.4 Технологии приготовления модифицированных композиций 21
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ 22
2.1 Характеристики выбранных компонентов 22
2.1.1 ПВХ-пластикат для кабельной изоляции 22
2.1.2 Вермикулит как модификатор 23
2.1.3 Гидроксид алюминия как модификатор 25
2.1.4 Борсодержащие добавки 26
2.1.5 Сравнительная характеристика модификаторов 26
2.2 Технология приготовления модифицированных композиций 28
2.2.1 Общие принципы приготовления 28
2.2.2 Приготовление образцов 28

ВКР УдГУ

2.3 Методы исследования образцов 34
2.3.1 Испытания на огнестойкость с использованием газовой горелки 34
2.3.2 Оценка дымообразования 35
2.3.3 Оценка коксового остатка 36
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ 37
3.1 Испытание образцов на огнестойкость 38
3.1.1 Контрольный образец (без модификаторов) 39
3.1.2 Образцы с вермикулитом 40
3.1.3 Образцы с гидроксидом алюминия 43
3.1.4 Комбинированные образцы 46
3.2 Анализ полученных результатов 51
3.2.1 Влияние модификаторов на время воспламенения 51
3.2.2 Влияние модификаторов на максимальную температуру 52
3.2.3 Влияние модификаторов на время самозатухания 53
3.2.4 Влияние модификаторов на дымообразование 55
3.2.5 Влияние модификаторов на коксообразование 55
3.2.6 Сравнительная характеристика модификаторов 56
3.2.7 Обобщенный анализ модификаторов 56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 58
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 61

ВКР УлГУ

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлоридные пластикаты (ПВХ-пластикаты), разработанные в середине прошлого века, сегодня широко востребованы благодаря своим отличным электроизоляционным свойствам. Они являются основным материалом для изоляции силовых и контрольных кабелей. Сфера применения ПВХ – пластикатов охватывает кабельную промышленность, строительство, автомобилестроение, а также производство линолеума, искусственной кожи и герметизирующих профилей.

ПВХ-пластикаты позволяют создавать материалы с высокой химической стойкостью, низким влагопоглощением и стабильными диэлектрическими характеристиками. Однако, наряду с преимуществами они обладают существенным недостатком – высокой горючестью и интенсивным домовыделением при нагреве. В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на повышение пожарной безопасности кабельной изоляции из ПВХ-пластикатов.

Проблема снижения пожарной опасности кабельной продукции, в частности, уменьшения распространения пламени и дымообразования, остается актуальной. Разработка огнезащитных композиций на основе ПВХ-пластикатов с использованием минеральных добавок является перспективным направлением.

Целью данной выпускной квалификационной работы является снижение горючести и дымообразующей способности ПВХ-пластиката для кабельной изоляции путем введения вермикулита и гидроксида алюминия в качестве модификаторов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ научной литературы, публикаций и нормативных документов по теме исследования, изучить существующие методы модификации ПВХ-пластикатов минеральными наполнителями и выбрать подходящие методы исследования.
2. Обосновать выбор вермикулита и гидроксида алюминия в качестве модификаторов для снижения горючести и дымообразования ПВХ-пластиката.
3. Изготовить опытные образцы ПВХ-пластикатов с различными концентрациями вермикулита и гидроксида алюминия.
4. Исследовать полученные образцы на показатели горючести и дымообразования, установить экспериментальные зависимости.

Гипотеза

Предполагается, что добавление вермикулита и гидроксида алюминия (по отдельности, а также в паре) в ПВХ-пластикат приведет к снижению его горючести, дымообразования и скорости тепловыделения. Вермикулит, вспучиваясь при нагреве, может образовывать на поверхности материала термобарьерный слой, препятствующий распространению пламени. Гидроксид алюминия, разлагаясь эндотермически с выделением воды, будет охлаждать зону горения и разбавлять горючие газы.

ВКР УлГУ

В рамках работы планируется исследовать пять методов модификации:

1. Введение вермикулита в ПВХ-пластикат в концентрациях от 10 до 30 % от массы пластиката.
2. Введение гидроксида алюминия в ПВХ-пластикат в концентрациях от 30 до 50 % от массы пластиката.
3. Введение в ПВХ-пластикат гидроксида алюминия в объеме 30 % от массы пластиката, а также введение вермикулита в концентрации 20 % от массы пластиката.
4. Дополнительное введение тетрабората натрия и борной кислоты по 5 % от массы пластиката к образцам с вермикулитом (20%) и гидроксидом алюминия (40%).

Объект исследования: гранулированный ПВХ-пластикат, используемый для производства кабелей.

Предмет исследования: горючесть и дымообразование ПВХ-пластиката.

ВКР УДГУ

Глава 1. Анализ литературных источников

В современной кабельной отрасли поливинилхлоридные пластикаты занимают лидирующие позиции благодаря оптимальному сочетанию диэлектрических свойств, устойчивости к химическим воздействиям и экономической выгоды по сравнению с полиэтиленом или полипропиленом[23]. Рынок кабельной продукции демонстрирует стабильный рост, а спектр применения материалов расширяется от промышленного силового оборудования до систем электроснабжения жилых комплексов и транспортной инфраструктуры[24,25].

Несмотря на преимущества, широкое использование ПВХ-пластикатов ограничено их склонностью к горению и интенсивным выделением дыма при термическом разрушении[8,19]. В процессе пожара материал генерирует токсичный хлороводород (HCl), который не только представляет угрозу для здоровья человека, но и ускоряет распространение огня за счет образования новых горючих соединений при пиролизе[5,15].

Законодательство РФ, в частности Федеральный закон «О пожарной безопасности»[11], устанавливает ограничения на использование материалов, активно выделяющих дым, в зонах с массовым пребыванием людей. Параллельно Технический регламент ТР ЕАЭС 043/2017[12] ужесточает нормативы для кабельной продукции в части показателей дымообразования и скорости распространения огня. Это обуславливает высокую актуальность разработки решений по снижению горючести и дымообразования ПВХ-пластикатов в сфере изоляции кабелей[8,19,23].

На сегодняшний день активно ведутся научные исследования, направленные на разработку экологичных и действенных антипиренов для таких пластикатов. Тем не менее, большинство существующих вариантов либо не обеспечивают достаточный уровень защиты, либо негативно сказывается на механических и технологических свойствах материала. В связи с этим поиск модификаторов, способных гармонично сочетать высокие показатели пожарной безопасности с сохранением эксплуатационных характеристик, остается нерешенной проблемой[21,32].

1.1 ПВХ-пластикаты: состав, свойства и горение

1.1.1 Общая характеристика пластикатов

Поливинилхлорид(ПВХ) представляет собой термопластичный полимер, синтезирующий путем радикальной полимеризации винилхлорида в массе,

ВКР УлГУ

суспензии и эмульсии[13]. Технология получения определяет молекулярную массу и степень полидисперсности материала, что напрямую сказывается на его экслуатационных и технологических характеристиках. Согласно работе[14], ПВХ относится к полярным полимерам, благодаря чему обладает высокой адгезией к металлическим жилам кабелей и устойчивостью к маслам, бензину и иным органическим растворителям.

Однако чистый ПВХ не подходит для изоляции кабелей из-за хрупкости при температурах +5°С, низкой термостабильности (разложение начинается при 150°С) и высокой вязкости расплава. Для решения этих проблем используются ПВХ-пластикаты - многокомпонентные композиции, содержащие помимо основного полимера следующие добавки[15,17]:

- Пластификаторы (например, диоктилфталат - ДОФ, дибутилфталат - ДБФ, диизодецилфталат - ДИДФ, трикрезилфосфат - ТКФ) вводятся в количестве 20 - 40 массовых частей на 100 массовых частей ПВХ. Они снижают температуру стеклования, повышают эластичность при низких температурах и облегчают переработку. Однако большинство пластификаторов являются горючими жидкостями, что повышает пожарную опасность композиции.
- Стабилизаторы, к которым относятся свинцовые соединения (трехосновный сульфат и стеарат свинца), кальций-цинковые системы (стеараты Ca и Zn), а также оловоорганические препараты, добавляются в объеме 2-5 массовых частей. Их основная функция заключается в нейтрализации выделяющегося при термическом воздействии хлороводорода, что предотвращает дальнейшую деградацию полимера. Несмотря на высокую эффективность свинцовых стабилизаторов, их экологическая токсичность привела к активному внедрению более безопасных кальций-цинковых аналогов[13,14].
- Наполнители, включающие мел, каолин, тальк и барит, вводятся в количестве 5-30 массовых частей. Они позволяют снизить себестоимость продукции, повысить жесткость изделия, уменьшить усадку и улучшить диэлектрические характеристики. Однако чрезмерное содержание наполнителя негативно сказывается на эластичности и прочностных показателях материала[37,38].
- Смазочные компоненты (стеариновая кислота, парафин, полиэтиленовый воск) способствуют улучшению процессов переработки и предотвращают прилипание массы к валкам и шнекам экструдера.
- Модификаторы, повышающие ударную вязкость (например, акриловые полимеры или хлорированные полиэтилены), используются для увеличения морозостойкости изделий.

ВКР УДГУ

- Красящие вещества и пигменты необходимы для придания материалу заданного оттенка. В частности, для изоляции кабелей часто применяется черный цвет, который достигается путем добавления технического углерода.
- Антипирены предназначены для снижения горючести материала и уменьшения интенсивности дымообразования.

Таблица 1.1 содержит требования к ПВХ-пластикатам, используемым для изоляции кабелей, согласно действующему ГОСТ Р 72121-2025 «Поливинилхлоридные пластикаты для электрических кабелей общепромышленного применения. Общие технические условия» [1].

Таблица 1.1 – Основные характеристики кабельных ПВХ-пластикатов [1, стр.3].

Наименование показателя	**Нормативное значение**
Предел прочности при растяжении, МПа	Не менее 12,5
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 150
Температура хрупкости, °С	Не выше -40
Температура размягчения по Вика, °С	Не ниже 60
Кислородный индекс (КИ), %	Не менее 22
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом□см	Не менее $1 \cdot 10^{12}$
Коэффициент дымообразования	Нормируется по МЭК 61034[9]
Содержание летучих веществ, %	Не более 0,5

ВКР УДГУ

1.1.2 Пластификаторы кабельных ПВХ-пластикатов и их влияние на горючесть

Пластификаторы играют ключевую роль в составе ПВХ-пластикатов для кабелей, гарантируя эластичность и устойчивость изоляции к низким температурам. В отрасли кабельной промышленности наиболее востребован диоктилфталат (ДОФ). Тем не менее, поскольку ДОФ является горючим материалом с температурой вспышки около 215°С, его применение значительно увеличивает пожароопасность и теплотворную способность пластиката[34].

Исследование [34] демонстрирует, что переход от фталатных соединений к фосфатным аналогам, таким как трикрезилфосфат (ТКФ), способен повысить кислородный индекс на 3-5 единиц. Однако высокая вязкость фосфатных добавок и их слабая совместимость с ПВХ негативно сказываются на технологических характеристиках смеси.

Применение полимерных пластификаторов, включая полиэфирные композиции на базе фталевой или адипиновой кислот, минимизирует вымывание вещества в ходе эксплуатации, тем самым продлевая срок службы изоляции. Но эти материалы отличаются более высокой стоимостью и требуют тщательной корректировки рецептуры [13].

Следовательно, подбор пластификатора представляет собой поиск баланса: при введении антипиренов в состав ПВХ-пластиката необходимо строго контролировать их взаимодействие с пластификатором, чтобы не допустить потери эластичности и морозостойкости.

1.1.3 Механизм горения и дымообразования ПВХ

Сгорание поливинилхлорида представляет собой многоэтапное физико-химическое явление, объединяющее реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимерной матрицы с интенсивным тепло- и массопереносом [15, 20]. Особенность ПВХ заключается в том, что его разрушение начинается при относительно низких температурах (150-200°C) за счет процесса дегидрохлорирования, то есть отщепления молекул хлороводорода. В результате этого в твердой фазе формируется система сопряженных двойных связей (полиены), которые впоследствии циклизуются, превращаясь в ароматические соединения и сажистый углерод [5, 13].

Механизм дегидрохлорирования носит цепной радикальный характер. Поскольку выделяющийся хлороводород ускоряет дальнейшее отщепление HCl, процесс приобретает автокаталитический характер. Чтобы предотвратить такое ускорение деградации, в состав пластикатов добавляют стабилизаторы, которые нейтрализуют кислоту. Например, реакция взаимодействия с оксидом свинца описывается следующим уравнением [13]:

$$2HCl + Pb_3O_4 \rightarrow PbCl_2 + 2PbO + 2H_2O$$

Когда температура достигает диапазона 300-400 °C, продукты предыдущих реакций подвергаются дальнейшим трансформациям: происходит разрыв связей между атомами углерода с образованием низкомолекулярных углеводородов (таких как бензол, толуол, этилбензол и стирол), а также циклизация, ведущая к формированию структур, близких к графиту [15].

Согласно исследованию [15], процесс горения ПВХ-пластиката протекает в пять последовательных стадий:

ВКР УлГУ

1. Зона нагрева (150-250°C): происходит выделение пластификатора, начинается дегазация хлороводорода, а также размягчение и расплавление полимерной матрицы. При этом интенсивность выделения тепла остается низкой.

2. Зона пиролиза (250-350°C): наблюдается активное выделение HCI, а также образование как горючих газов (бензол, толуол, пропан, этилен), так и негорючих (HCI, углекислый газ). Поверхностная температура материала в этот период составляет 250-350°C.

3. Предпламенная зона: здесь происходит смешивание выделяющихся продуктов с атмосферным кислородом. Концентрация горючих компонентов достигает уровня, необходимого для воспламенения (нижнего концентрационног предела).

4. Зона пламени (500-800°C): протекает процесс окисления углеводородов, сопровождающийся значительным тепловыделением (15-20 кДж/г). Температура в зоне факела превышает 800°C. Именно на этой стадии происходит основное выделение энергии и распространение огня.

5. Зона догорания: при температуре 500-700°C происходит окисление коксового остатка (углеродного скелета) с образованием монооксида и диоксида углерода.

Особенность поливинилхлорида заключается в том, что выделяющийся при его воспламенении хлороводород выступает в роли ингибитора, тормозящего радикально-цепные процессы в газовой среде. Это происходит за счет взаимодействия с высокореакционными радикалами H• и OH• согласно реакциям [18]:

$$HCl + H \bullet \rightarrow H_2 + Cl \bullet$$

$$HCl + OH \bullet \rightarrow H_2O + Cl \bullet$$

В высоких дозах соляная кислота представляет собой ядовитое вещество и выступает главным фактором летальности во время пожаров: согласно статистике [19], около половины всех смертельных случаев связано с отравлением парами HCI и угарным газом. Интенсивное выделение дыма при возгорании поливинилхлорида объясняется процессом пиролиза, в ходе которого формируется графитоподобный углерод в виде мелкодисперсной сажи (частицы 0,01-0,1 мкм) [19]. Эти микрочастицы объединяются в более крупные агрегаты размером от 10 до 50 мкм, создавая плотный аэрозоль, который значительно ослабляет световой поток и ухудшает видимость [20].

Состав дыма от ПВХ также включает капли пластификатора, пары соляной кислоты, низкомолекулярные ароматические углеводороды (такие как бензол,

ВКР УДГУ

толуол и стирол), а также полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), часть из которых обладает канцерогенными свойствами [20].

1.2 Методы снижения горючести полимерных материалов

1.2.1 Классификация антипиренов для ПВХ

Антипирены классифицируются по принципу своего воздействия на процесс горения, который может происходить в газовой или конденсированной фазах [20, 23]. Поливинилхлорид (ПВХ) демонстрирует комбинированный эффект торможения пламени: он действует одновременно через газовую фазу (выделение HCl) и конденсированную (формирование кокса) [18].

Согласно данным учебного пособия [17], существует следующая типология антипиренов:

1. Газофазные ингибиторы. К ним относятся оксид сурьмы, хлорпарафины и триоксид сурьмы в комбинации с галогенорганическими соединениями. Их работа заключается в обрыве цепных реакций горения посредством выделения галогеноводородов (HCl, HBr). Несмотря на высокую эффективность, эти вещества представляют экологическую угрозу, так как при возгорании генерируют высокотоксичные диоксины и фураны [23].

2. Ингибиторы конденсированной фазы. Сюда входят фосфаты (например, полифосфат аммония) и оксиды металлов (MoO_3, ZnO, SnO_2). Они способствуют формированию на поверхности полимера защитного слоя из кокса. Данный механизм реализуется за счет дегидратации материала и создания углеродистой структуры [36].

3. Эндотермические разлагающиеся добавки. Представлены гидроксидами магния и алюминия. Они снижают температуру в зоне горения благодаря поглощению тепла при собственном разложении, а также выделяют водяной пар, который способствует разбавлению горючих газов [26, 30].

Антипирены разделяют на группы в зависимости от того, в какой фазе они подавляют горение газовой или конденсированно [20, 23]. Поливинилхлорид (ПВХ) обладает двойным механизмом действия: он тормозит пламя как в газовой среде (за счет выделения HCl), так и в твердой фазе (образуя коксовый слой) [18].

Согласно классификации, приведенной в учебном пособии [17], выделяют следующие типы антипиренов:

1. Газофазные ингибиторы. К этой категории относятся оксиды сурьмы, хлорпарафины и триоксид сурьмы совместно с галогенорганическими веществами. Их функция заключается в прерывании цепных химических реакций горения благодаря высвобождению галогеноводородов (HCl, HBr). Несмотря на

ВКР УлГУ

высокую результативность, эти соединения экологически опасны, так как при пожаре выделяют крайне токсичные диоксины и фураны [23].

2. Ингибиторы конденсированной фазы. В эту группу входят фосфаты (в частности, полифосфат аммония) и различные оксиды металлов (MoO3, ZnO, SnO2). Они стимулируют образование на поверхности полимера защитного коксового слоя. Этот процесс происходит за счет обезвоживания материала и формирования углеродистой структуры [36].

3. Эндотермические добавки, разлагающиеся при нагреве. К ним относятся гидроксиды магния и алюминия. Они снижают температуру в зоне возгорания, поглощая тепло в ходе собственного разложения, а также выделяют водяной пар, которыьы разбавляет горючие газы [26, 30].

1.2.2 Вспучивающиеся (интумесцентные) антипирены

Любые огнезащитные композиции, применяемые для полимеров, классифицируются на два основных типа по принципу их функционирования: интумесцентные (вспучивающиеся) и невспучивающиеся [36, 40]. Это разделение носит фундаментальный характер, поскольку именно оно определяет стратегию защиты материала при возникновении пожара.

Под воздействием высоких температур или прямого контакта с пламенем вспучивающиеся составы многократно увеличиваются в объеме иногда в десятки раз формируя на поверхности плотный пористый слой из пенококса. Этот барьер надежно изолирует конструкцию от воздействия огня [36, 40].

Структура и принцип действия

Типичная интумесцентная система включает три ключевых компонента [36, 40]:

1. Кислотообразователь (кислота-донор). В его роли выступают соединения фосфора (например, полифосфат аммония или ортофосфорная кислота) либо серы. При нагреве эти вещества разлагаются, выделяя кислоту, которая выступает катализатором дегидратации полимера. Так, полифосфат аммония при температуре около 300 °C распадается на аммиак и полифосфорную кислоту [36, 40].

2. Источник углерода (карбонизатор). Обычно это многоатомные спирты (такие как пентаэритрит), крахмал, сахароза или сам полимерный материал (в случае ПВХ). Под влиянием кислоты карбонизатор подвергается дегидратации, в результате чего формируется углеродный скелет [36, 40].

3. Газообразователь (вспенивающий агент). Это соединения, которые при нагревании выделяют негорючие газы, такие как аммиак, водяной пар или углекислый газ. К ним относятся меламин, мочевина и полифосфат аммония

ВКР УДГУ

(выделяющий NH3). Выделяющийся газ вызывает вспенивание расплавленного полимера, что приводит к созданию пористой структуры [36,40].

Этап вспучивания материала представляет собой многоступенчатый процесс [36, 40, 50], включающий следующие фазы:

1. Разогрев и размягчение поверхностного слоя полимера.

2. Термическое разложение газообразователя, в результате которого выделяются негорючие газы (аммиак, углекислый газ и вода).

3. Генерация кислоты из донорных соединений, таких как полифосфат аммония, преобразующегося в полифосфорную кислоту.

4. Кислотная дегидратация и карбонизация полимерной матрицы, приводящая к формированию углеродного скелета.

5. Набухание массы: выделяющиеся газы создают внутреннее давление, формируя в расплаве ячеистую структуру.

6. Закрепление формы: пенная структура затвердевает, превращаясь в плотный пенококс.

Полученный пенококс характеризуется пористой углеродной структурой и низким коэффициентом теплопроводности, что позволяет ему эффективно защищать нижележащие слои полимера от теплового воздействия [40, 50]. Основным фактором, обеспечивающим такую теплоизоляцию, является воздух, заключенный в порах коксовой корки [50].

Критерии качества эффективного пенококса:

Для обеспечения максимальной защиты материал должен обладать равномерной микропористой структурой и достаточной механической прочностью [40, 50]. Согласно исследованиям ряда авторов [36, 40], для усиления физического барьера в конденсированной фазе в состав вводят борные соединения (например, буру или борную кислоту). Эти добавки способствуют формированию стеклообразного слоя и повышают прочность образующегося коксового остатка.

1.2.3 Невспучивающиеся антипирены

Огнезащитные составы, не склонные к вспучиванию, при термическом воздействии не расширяются в объеме и функционируют по принципиально иной схеме [20, 23, 36].

Принципы работы невспучивающихся антипиренов [26, 30, 36]:

ВКР УДГУ

- Газофазное действие - термическое разрушение антипиренов сопровождается выделением инертных газов (HCI, HBr, H:O), которые снижают концентрацию горючих веществ в зоне возгорания и прерывают цепные реакции окисления. К данной категории относятся соединения, содержащие галогены [23].
- Конденсированно-фазное действие - антипирены инициируют формирование плотного коксового остатка без существенного расширения или создают на поверхности полимера стекловидный барьер. Ярким примером служат борная кислота и тетраборат натрия, нагрев которых приводит к образованию пленки из B.O», блокирующей доступ кислорода [19, 36].
- Эндотермическое разложение - процесс поглощения значительного объема тепла при распаде антипиренов, что способствует охлаждению очага горения. В качестве примера можно привести гидроксид алюминия, который при термическом воздействии затрачивает 35,6 кДж/г энергии на разложение и выделяет пар [26, 30].

Классификация невспучивающихся антипиренов [20, 26, 30]:

- Минеральные наполнители (тальк, мел, гидроксиды магния и алюминия) - преимущественно работают за счет эндотермических процессов и создания защитного барьера из оксидов.
- Стеклообразующие компоненты (фосфаты, борная кислота, бура) - под воздействием высоких температур плавятся, формируя на поверхности полимера защитную стекловидную пленку.
- Галогенорганические соединения (бром- и хлорпарафмны) - воздействуют в газовой фазе, подавляя горениее путем обрыва радикальных цепей[23].

1.2.4 Сравнительная характеристика вспучивающихся и невспучивающихся антипиренов

В таблице 1.2 приведено сравнение свойств и механизмов вспущивающихся и невспучивающихся огнезащитных систем.

Таблица 1.2 – Сравнительная характеристика вспучивающихся и невспучивающихся антипиренов [20, стр. 112; 23, стр. 4; 26, стр. 48; 30, стр. 18; 36, стр. 73; 40, стр. 31].

Параметр сравнения	**Вспучиающиеся**	**Невспучивающиеся материалы**

ВКР УлГУ

Изменение объема при нагреве	Увеличивается в 10-40 раз	Не изменяется или незначительно увеличивается
Основной механизм действия	Образование пористого пенококса	Эндотермическое разложение, газофазное ингибирование, стеклообразование
Характерные образцы	Полифосфат аммония + пентаэритрит + меламин, вермикулит	Гидроксид магния, бура, борная кислота
Способность к теплоизоляции	Высокая (низкая теплопроводность пенококса)	Средняя или низкая
Влияние на дымообразование	Снижение за счет адсорбции частиц	Снижение за счет охлаждения и адсорбции
Требуемая дозировка	15-30%	30-60%

ВКР УДГУ

1.2.5 Синергетические эффекты при комбинировании антипиренов

В научной литературе [30, стр. 18; 36, стр. 73; 40, стр. 31] подчеркивается, что совместное использование разных антипиренов способно вызывать синергетический эффект, при котором общая эффективность композиции превосходит простую сумму показателей ее индивидуальных компонентов.

Для ПВХ-пластикатов наибольшим потенциалом обладают следующие сочетания [30, 36, 40, 42]:

- Гидроксид алюминия в паре с борной кислотой или тетраборатом натрия. При этом гидроокись алюминия обеспечивает эндотермическое охлаждение за счет выделения пара воды, а соединения бора способствуют формированию защитного стекловидного слоя и активизируют процесс коксования.
- Вермикулит совместно с полифосфатом аммония. В данной системе вермикулит выполняет функцию физического барьера, тогда как полифосфат аммония работает как интумесцентный огнезащитный агент [36, 40].
- Гидроксид алюминия и вермикулит. Интеграция эффектов эндотермического охлаждения и физической защиты позволяет достичь необходимых норм пожарной безопасности при снижении общих дозировок добавок [30, 36].

1.3 Методы исследования горючести и дымообразования

1.3.1 Метод кислородного индекса (КИ)

Кислородный индекс представляет собой минимальную объемную долю кислорода в азотно-кислородной смеси, необходимую для поддержания свечеобразного горения материала в ходе специфических испытаний [2, 35]. Данный метод регламентирован стандартом ГОСТ 21793-76 [2]. В качестве испытуемого образца используется вертикально зафиксированный фрагмент размером 100х10х4 мм.

Суть методики заключается в помещении образца в прозрачную камеру, через которую пропускается газовая смесь с заданным содержанием кислорода. Верхняя часть образца поджигается, после чего оценивается устойчивость процесса горения. Путем пошаговой корректировки концентрации кислорода определяется его минимальное значение, при котором материал продолжает гореть в течение минимум 180 секунд либо до полного выгорания участка длиной 50 мм [35].

Высокое значение КИ свидетельствует о низкой горючести материала [35]:

- КИ < 21% указывает на горючие материалы (способные гореть в атмосферном воздухе);
- 21% < КИ < 28% характеризует трудногорючие материалы (требующие обогащенной кислородом среды);
- КИ > 28% соответствует самозатухающим материалам (прекращающим горение после устранения источника воспламенения).

Согласно требованиям ГОСТ 31565-2012 [8], для кабельной изоляции, применяемой в зданиях с массовым пребыванием людей, должен обеспечиваться кислородный индекс не ниже 28%.

Методика отличается высокой воспроизводимостью (погрешность составляет не более ±0,5%) и широко применяется в научных исследованиях для сравнительной оценки горючести материалов, изучения влияния антипиренов и оптимизации их дозировок [35].

В данном исследовании также рассчитывается скорость самозатухания, вычисляемая по следующей формуле [35, с. 899]:

$$V_{\text{зат}} = \frac{1}{t_{\text{зат}}} \qquad (1.1)$$

где $V_{\text{зат}}$ – скорость самозатухания, с^{-1}; $t_{\text{зат}}$ – время самозатухания, с.

1.3.2 Определение дымообразующей способности

Выделение дыма в процессе горения и термического распада полимерных структур выступает ключевым показателем пожарной опасности, поскольку

ВКР УдГУ

задымление критически снижает видимость, препятствует безопасной эвакуации и содержит опасные токсичные вещества [3, 19].

В соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.044-89 [3] и ГОСТ 24632-81 [4], способность материалов к дымообразованию оценивается через коэффициент дымообразования (Dm). Данный параметр отражает оптическую плотность дыма, образовавшегося при сжигании тестового образца, нормированную на его массу.

Согласно описанному методу [4], эксперимент проводится следующим образом:

1. Образец габаритами 25×25×6 мм размещают в герметичной камере объемом 0,5 м³.
2. Зажигание образца осуществляется посредством электрической спирали.
3. С помощью фотометрического метода фиксируется степень ослабления светового потока при прохождении сквозь Дымовую завесу в камере.
4. Расчет коэффициента дымообразования производится на основе формулы [4, с. 6]:

$$D_m = \frac{V}{L \cdot m} \cdot \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (1.2)$$

где V – объем испытательной камеры, м^3; L – длина оптического пути, м; T-светопропускание, %; m – масса образца, кг;

Выделяют следующие режимы [4]:

- Тление (без пламени) отражает степень опасности нагретого кабеля в пожарных условиях до момента его воспламенения.
- Пламенное горение свидетельствует о прямом участии кабеля в развитии пожара.

Для кабельных пластикатов в режиме пламенного горения установлен норматив по коэффициенту дымообразования, который не должен превышать 600 м²/кг [8].

1.3.3 Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термогравиметрический анализ представляет собой методический подход, заключающийся в фиксировании колебаний массы исследуемого образца при его изменении температуры по заданному температурному режиму [16, 22]. Данная методика дает возможность изучать такие явления, как деградация материала, формирование кокса, испарение летучих веществ и удаление влаги.

ТГ-анализ активно применяется в следующих целях [22]:

Выявление температурных порогов начала и пика термического разрушения полимерных материалов.

ВКР УдГУ

Оценка устойчивости полимерных систем к воздействию высоких температур.

Определение уровня влажности в анализируемых образцах.

Определение количественного соотношения органических и неорганических фракций в составе вещества.

Вычисление коксового числа, то есть массы твердого остатка после нагрева до определенной температуры.

В рамках термогравиметрии используются два основных режима проведения экспериментов [22]:

1. Изотермический режим, при котором образец подвергается длительному выдерживанию при неизменной температуре.

2. Динамический режим, предполагающий нагрев образца с заданной постоянной скоростью (как правило, в диапазоне 5-20 °С/мин). Этот подход является наиболее популярным.

По итогам исследования строят термогравиметрическую кривую (ТГ), демонстрирующую зависимость потери массы от температуры, а также дифференциальную термогравиметрическую кривую (ДТГ), которая характеризует скорость этих изменений [16].

Способность модификатора к образованию кокса оценивается по величине остаточной массы навески при температуре 600°С [22]. Для гидроксида алюминия (АТН) конечным продуктом является оксид алюминияAl_2O_3, что теоретически составляет 65% от первоначальной массы АТН. Для вермикулита остаточная масса варьируется в пределах 80-90% от исходной, образуя вспученную структуру.

1.3.4 Метод определения коксового остатка (КО)

Карбонизированный остаток, или коксовый остаток, представляет собой твердый материал, который образуется в результате термического распада углеродсодержащих соединений в среде инертного газа или окислительной атмосфере [7, 40]. Процедура определения данного показателя строго регламентирована стандартом ГОСТ 19932-99 [7].

Алгоритм проведения эксперимента [7]:

1. Образец загружают в тигель и осуществляют его первичное взвешивание.

2. Тигель с помещенным в него материалом размещают в муфельной печи, предварительно доведенной до температуры 850-950°С.

3. Выдерживают образец в условиях нагревания на протяжении установленного периода (как правило, от 30 до 60 минут).

4. После завершения термообработки тигель с остатком охлаждают и повторно взвешивают.

ВКР УдГУ

Расчет коксового числа производится согласно следующей формуле [7, с. 4]:

$$КО = \frac{m_{ост}}{m_0} \cdot 100\% \quad (1.3)$$

где $m_{ост}$ – масса остатка после испытаний, г; m_0 – масса образца до испытаний, г;

Значительная доля коксового остатка (КО) указывает на образование защитного слоя на поверхности полимера. Для чистого поливинилхлорида (ПВХ) этот показатель варьируется в пределах 5-10%, что зависит от присутствия наполнителей. Добавление гидрата алюминия (АТН) или вермикулита способно повысить КО до 15-30%, что свидетельствует об активном процессе коксообразования [30].

Согласно исследованию [40], существует прямая связь между величиной КО и кислородным индексом: более высокий остаток кокса соответствует более высокому индексу материала. Это обусловлено тем, что образующийся коксовый слой выступает в роли физического барьера, замедляющего процессы тепло- и массообмена в зоне горения.

1.3.5 Вертикальный тест горения (UL 94)

Метод вертикального горения представляет собой один из самых строгих и повсеместно применяемых подходов к оценке горючести полимерных материалов. Его международным эквивалентом выступает стандарт UL 94, а в России он регламентирован ГОСТ Р МЭК 60695-11-10 [9, 10, 21].

Принцип проведения испытаний [9, 21] заключается в следующем:
Вертикально закрепленный образец габаритами 125×13×3 мм подвергают воздействию пламени от газовой горелки в течение 10 секунд, после чего источник огня удаляют и фиксируют время догорания (11). После полного затухания пламени процедуру повторяют: снова подносят горелку на 10 секунд и записывают время догорания (12). Кроме того, регистрируют момент воспламенения ватного тампона, расположенного под образцом (время тления), а также фиксируют факт падения горящих капель с образца.

Классификация результатов испытаний [9, 21]:

Класс V-0:

- $t_1 \leq 10$ с для каждого из пяти образцов.
- Суммарное время догорания $11 + 2 \leq 50$ с для каждой группы из пяти образцов.
- $t_2 \leq 30$ с для каждого образца после второго воздействия пламени.

ВКР УдГУ

- Горящие капли не должны воспламенять ватный тампон (капли либо отсутствуют, либо не горят при падении).
- Отсутствие процесса тления после завершения горения.

Класс V-1:

- $t_1 \leq 30$ с
- $t_1 + t_2 \leq 250$
- $t_2 \leq 60$
- Горящие капли не воспламеняют ватный

Класс V-2:

- $t_1 \leq 30$ с
- $t_1 + t_2 \leq 250$
- $t_2 \leq 60$
- допускается воспламенение ватного тампона горящими каплями.

Класс V-0 согласно UL 94 соответствует категории самозатухающих материалов и является обязательным требованием для кабельной изоляции, применяемой в местах массового пребывания людей [8, 21].

Ключевым преимуществом тестирования по стандарту UL 94 является четкая определенность критериев классификации полимеров и высокая воспроизводимость результатов (межлабораторная погрешность составляет не более 5-10%) [9].

ВКР УлГУ

1.4 Технологии приготовления модифицированных композиций

Методика внедрения модификатора в полимерную основу критически важна, поскольку от нее зависит однородность распределения наполнителя и качество межфазного контакта [39]. В источнике [39] рассматриваются ключевые технологии синтеза полимерных композитов.

Типичная технология производства композиционных материалов с дисперсными добавками предусматривает получение пресс-порошков или гранул путем мокрого или сухого смешивания [43].

Сухой способ подразумевает смешивание всех ингредиентов в порошкообразном виде с последующей гомогенизацией в смесительных аппаратах. К плюсам относятся технологическая простота и низкое энергопотребление. Минусы связаны с неравномерным распределением

наполнителя, что особенно актуально при значительной разнице в плотности и размере частиц [43].

Мокрый метод включает смешивание компонентов в жидкой фазе (растворителе или пластификаторе) с последующим удалением жидкости. Главным преимуществом является высокая степень однородности смеси. Основным недостатком считается необходимость удаления растворителя и связанные с этим риски для экологии [43].

В исследовании [39] различают два фундаментальных подхода к введению модификаторов:

Прямое введение (классический подход) предполагает поочередное добавление компонентов в расплав или раствор полимера с перемешиванием после каждого этапа. Основной недостаток склонность ультрадисперсных порошков к агломерации и неравномерному распределению, особенно при высоких концентрациях наполнителя (более 20%).

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны ПВХ-пластикаты для кабельной изоляции, модифицированные вермикулитом, гидроксидом алюминия, тетраборатом натрия и борной кислотой для снижения горючести и дымообразования.

2.1 Характеристики выбранных компонентов

2.1.1 ПВХ-пластикат для кабельной изоляции

ПВХ-пластикаты занимают лидирующие позиции среди материалов, применяемых в кабельном производстве. Их популярность обусловлена отличными диэлектрическими свойствами, устойчивостью к химическим воздействиям и экономичностью. Тем не менее, главным минусом таких материалов выступает высокая пожароопасность и интенсивное выделение дыма при термическом разрушении [13, 19].

В исследовании применяется коммерческий ПВХ-пластикат марки И40-13А, отвечающий нормам ГОСТ Р 72121-2025 [1]. Этот материал рассчитан на эксплуатацию изоляции силовых и контрольных кабелей в температурном диапазоне до 70 °С. Широкое распространение И40-13А в отрасли связано с его хорошими изоляционными характеристиками, химической стабильностью и доступной ценой.

Как указано в стандарте ГОСТ Р 72121-2025 [1], технические параметры пластиката И40-13А должны соответствовать показателям, приведенным в таблице 2.1

ВКР УлГУ

Таблица 2.1 – Основные характеристики ПВХ – пластиката марки И40-13А [1, стр.3]

Показатель	**Значение**
Предел прочности при растяжении, МПа	Не менее 12,5
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 150
Температура хрупкости, ℃	Не выше -40
Температура размягчения по Вика, ℃	Не ниже 60
Кислородный индекс(КИ), %	Не менее 22
Плотность, $г/см^3$	1,28-1,32
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом□см	$1 \cdot 10^{13}$

Пластикат И40-13А это однородная смесь на базе поливинилхлорида, включающая пластификаторы, стабилизаторы, наполнители и смазочные компоненты.

Такой состав обеспечивает высокую перерабатываемость посредством экструзии и литья под давлением, а также гарантирует стабильность рабочих характеристик при значительных температурных колебаниях.

ВКР УлГУ

2.1.2 Вермикулит как модификатор

Вермикулит природный минерал из группы гидрослюд, обладающий слоистой структурой и способностью к вспучиванию при нагреве. Название происходит от латинского vermiculus - «червячок», что связано с характерной формой частиц минерала при термическом расширении.

Вермикулит представляет собой водный алюмосиликат магния и железа. Обобщенная химическая формула вермикулита имеет следующий вид [46]:

$$(Mg, Fe, Al)_2[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$$

Основные характеристики вермикулита представлены в таблице 2.2

Таблица 2.2 – Характеристики вермикулита

Параметр	**Значение**

Химическая формула	$(Mg,Fe,Al)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$
Цвет (исходный)	От желтого до бурого
Цвет (вспученный)	Серебристо-серый, золотистый
Температура вспучивания, ℃	300-900
Кратность вспучивания	15-40 раз
Насыпная плотность (вспученный), $г/см^3$	0,06-0,13
Теплопроводность (вспученный), Вт/(м□К)	0,04-0,06
Удельная поверхность, $м^2/г$	30-80
Температура плавления, ℃	1300-1350

При нагреве до температур 300-900 °С вермикулит увеличивается в объеме в 15-40 раз, образуя пористый, легкий, термоизоляционный материал. Процесс вспучивания происходит за счет удаления межслоевой воды, которая превращается в пар и раздвигает слои минерала [46, 77].

Механизм действия вермикулита в качестве антипирена включает несколько аспектов [30, 36, 46]:

1. Теплоизоляционный барьер. Вспученный вермикулит имеет очень низкую теплопроводность (0,04-0,06 Вт/(м·К)), что позволяет ему эффективно экранировать полимер от теплового потока, поступающего от пламени.

2. Армирование коксового слоя. Частицы вермикулита, особенно чешуйчатой формы, действуют как микроарматура, укрепляя коксовый слой, образующийся при горении.

3. Адсорбция газов. Вермикулит обладает высокой удельной поверхностью (30-80 м²/г) и развитой пористостью, что позволяет ему адсорбировать часть выделяющегося при горении хлороводорода и других токсичных газов.

4. Экологическая безопасность. Вермикулит не вступает в химические реакции с полимером, не выделяет токсичных газов при нагреве и не изменяет химического состава ПВХ.

В работе используется вспученный вермикулит фракции 0,5-1,0 мм. Вермикулит вводится в состав ПВХ-пластиката в концентрациях 10, 20, 30% от массы пластиката

ВКР УлГУ

2.1.3 Гидроксид алюминия как модификатор

Гидроксид алюминия $(Al(OH)_3)$ - один из наиболее распространенных и хорошо изученных минеральных антипиренов. В мировой практике он занимает до 40% рынка антипиренов благодаря своей эффективности, экологической безопасности и доступности [26, 47].

При нагреве до 200-220 °C гидроксид алюминия разлагается с поглощением большого количества тепла и выделением водяного пара. Реакция термического разложения описывается следующим уравнением [26, 30]:

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{>220℃} Al_2O_3 + 3H_2O - 35{,}6\ \text{кДж/г}$$

Основные характеристики гидроксида алюминия предоставлены в таблице 2.3

Таблица 2.3 – Характеристики гидроксида алюминия [26,47].

Параметр	**Значение**
Химическая формула	$Al(OH)_3$
Молекулярная масса	78, 00 г/моль
Содержание Al_2O_3 , %	64,5-65,5
Содержание связанной воды, %	До 35
Температура начала разложения, ℃	200-220
Теплота разложения, кДж/г	35,6
Плотность, г/см^3	2,42
Насыпная плотность, г/см^3	0,3-0,6
Удельная поверхность, м^2/г	2-15

ВКР УДГУ

Механизм действия гидроксида алюминия в качестве антипирена включает несколько составляющих [30, 32, 38]:

1. Эндотермический эффект. При разложении 1 г гидроксида алюминия поглощается около 35,6 кДж тепла, что позволяет снизить температуру в зоне горения на 30-50 °C.

2. Разбавление горючих газов. Выделяющийся водяной пар (до 35% от массы гидроксида алюминия) разбавляет концентрацию горючих продуктов пиролиза в газовой фазе.

3. Барьерный эффект. Образующийся при разложении оксид алюминия (Al2O3) в виде пористого слоя осаждается на поверхности полимера, замедляя диффузию кислорода.

4. Адсорбция дыма. Частицы оксида алюминия имеют высокую удельную поверхность и способны адсорбировать твердые частицы сажи, снижая плотность дыма.

В работе гидроксид алюминия вводится в состав ПВХ-пластиката в концентрациях 30, 40 и 50% от массы пластиката.

2.1.4 Борсодержащие добавки

В работе в качестве дополнительных модификаторов, усиливающих антипирен-действие основных компонентов, используются тетраборат натрия и борная кислота.

Тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ - неорганическое соединение, хорошо известное как антисептик и компонент огнезащитных составов. При нагреве бура теряет кристаллизационную воду, вспучивается и образует стеклообразный слой на поверхности материала, который затрудняет доступ кислорода к зоне горения [13, 17]. Кроме того, бура способствует карбонизации органических веществ, увеличивая коксовый остаток. При нагреве тетраборат натрия проходит через несколько стадий: сначала теряет кристаллизационную воду с образованием безводной соли, которая затем плавится с образованием стеклообразной плёнки B_2O_3.

Борная кислота (H_3BO_3) также проявляет огнезащитные свойства благодаря выделению воды при нагреве и образованию борного ангидрида (B2O3), который создает защитную пленку на поверхности полимера [20]. При нагреве борная кислота разлагается с образованием метаборной кислоты, затем пироборной кислоты и оксида бора B_2O_3, около 450 °C и образует стеклообразное покрытие. В сочетании с минеральными наполнителями борная кислота может проявлять синергетический эффект, усиливая их антипирен-действие.

В работе тетраборат натрия и борная кислота вводятся в состав композиций в количестве 5% от массы пластиката дополнительно к основным модификаторам - вермикулиту (20% от массы пластиката) или гидроксиду алюминия (40% от массы пластиката). Выбор данных концентраций и комбинаций обусловлен литературными данными о синергизме борсодержащих соединений с минеральными антипиренами [13, 20, 36].

2.1.5 Сравнительная характеристика модификаторов

ВКР УлГУ

В таблице 2.4 проведено сравнение свойств гидроксида алюминия и вермикулита как модификаторов ПВХ-пластикатов [23,30,46].

Таблица 2.4 – Сравнительная характеристика модификаторов [23, стр. 4; 30, стр. 18; 46].

Параметр	**Гидроксид алюминия**	**Вермикулит(вспученный)**
Химическая формула	$Al(OH)_3$	$(Mg,Fe,Al)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$
Температура разложения/вспучивания	200-220 ℃ (разложение)	300-900 ℃ (вс
Механизм действия	Эндотермическое разложение, выделение H_2O	Физический барьер (вспучивание), адсорбция HCl
Рекомендуемая дозировка, % от массы пластиката	30-50	10-30
Влияние на эластичность	Снижение на 30-40%	Снижение на 5-10%
Влияние на дымообразование	Снижение на 30-50%	Снижение на 25-35%
Влияние на кислородный индекс	Повышение на 4-6 пунктов	Повышение на 3-4 пункта

Из представленных данных видно, что каждый из модификаторов имеет свои преимущества и ограничения. Вермикулит эффективен при меньших концентрациях и лучше сохраняет эластичность пластиката, но уступает гидроксиду алюминия в способности снижать дымообразование. Гидроксид алюминия обеспечивает более значительное повышение кислородного индекса и снижение дымообразования, но требует высоких дозировок.

ВКР УДГУ

2.2 Технология приготовления модифицированных композиций

2.2.1 Общие принципы приготовления

Приготовление полимерных композиций является важнейшим этапом экспериментального исследования, так как именно на этой стадии закладываются свойства конечного материала. От тщательности смешения компонентов, правильности выбора температурного режима и длительности термической обработки зависит равномерность распределения модификатора в объеме полимера, а следовательно, и эффективность его действия в условиях пожара [39, 43].

В работе использовался сухой метод смешения компонентов, который является наиболее простым и технологичным способом получения полимерных композиций в лабораторных условиях. Данный метод широко применяется в практике научных исследований и позволяет получать образцы с воспроизводимыми свойствами при минимальных затратах времени и ресурсов.

Перед началом приготовления образцов все компоненты проходили предварительную подготовку. ПВХ-пластикат марки И40-13А выдерживался при комнатной температуре в течение суток для достижения равновесной влажности. Вермикулит, гидроксид алюминия, тетраборат натрия и борная кислота перед использованием хранились в сухом месте в закрытой таре для предотвращения увлажнения и комкования, так как даже незначительное количество влаги может ухудшить их диспергируемость в полимерной матрице [38, 73].

Для приготовления образцов использовались металлические пластины, которые служили одновременно и подложкой для плавления, и основой для последующих испытаний. Такой подход позволял сохранить целостность образца и исключить его деформацию при переносе, что особенно важно для сохранения структуры материала, сформировавшейся при охлаждении [24].

2.2.2 Приготовление образцов

Приготовление образцов осуществлялось в следующей последовательности:

Стадия 1 - Дозирование компонентов.

На лабораторных весах отвешивалась навеска ПВХ-пластиката марки И40-13А массой 25,00 г. Масса навески была выбрана как оптимальная для получения образцов размером, достаточным для проведения испытаний на огнестойкость, и удобная для обработки. Затем рассчитывалась масса модификатора, которую необходимо добавить к пластикату.

ВКР УлГУ

Модификаторы вводились в количестве процентов от массы пластиката. Для вермикулита были выбраны концентрации 10%, 20% и 30% от массы пластиката. Для гидроксида алюминия – 30%, 40% и 50% от массы пластиката. Дополнительно был приготовлен образец с комбинированным модификатором, содержащий 20% вермикулита и 30% гидроксида алюминия от массы пластиката.

Для исследования синергетического эффекта борсодержащих добавок были приготовлены образцы, содержащие:

- 20% вермикулита + 5% тетрабората натрия (от массы пластиката);
- 20% вермикулита + 5% борной кислоты (от массы пластиката);
- 40% гидроксида алюминия + 5% тетрабората натрия (от массы пластиката);
- 40% гидроксида алюминия + 5% борной кислоты (от массы пластиката).

Соответствующие навески модификаторов взвешивались на лабораторных весах с точностью до 0,01 г. Всего было приготовлено 12 образцов, включая контрольный (без добавок). Рецептуры представлены в таблице 2.5.

ВКР УДГУ



А Б

Рисунок 1.1 - Подготовка материалов. А – измерение массы; Б – ПВХ-пластикат

Стадия 2 - Смешение компонентов.

Навеска ПВХ-пластиката помещалась в лабораторный стаканчик. Затем в этот же стаканчик добавлялась рассчитанная навеска модификатора (или смеси модификаторов для комбинированных образцов). Компоненты тщательно перемешивались вручную с помощью деревянной палочки в течение 3-5 минут до получения визуально однородной сыпучей смеси.

Качество смешения контролировалось визуально смесь считалась готовой к термической обработке, когда частицы модификатора равномерно распределялись по объему пластиката, без видимых скоплений и неоднородностей. Особое внимание уделялось равномерности распределения, так как даже локальные скопления модификатора могли привести к неравномерности свойств по объему образца и искажению результатов испытаний [39, 41].

Стадия 3 - Укладка на металлическую пластину.

После тщательного перемешивания полученная смесь высыпалась на металлическую пластину, которая одновременно служила подложкой для плавления и основой для последующих испытаний. Смесь распределялась по поверхности пластины таким образом, чтобы после плавления образовался слой достаточно равномерной толщины. Металлическая пластина выполняла функцию теплоотводящего экрана, имитирующего реальные условия нагрева кабеля в конструкции [24].

ВКР УДГУ

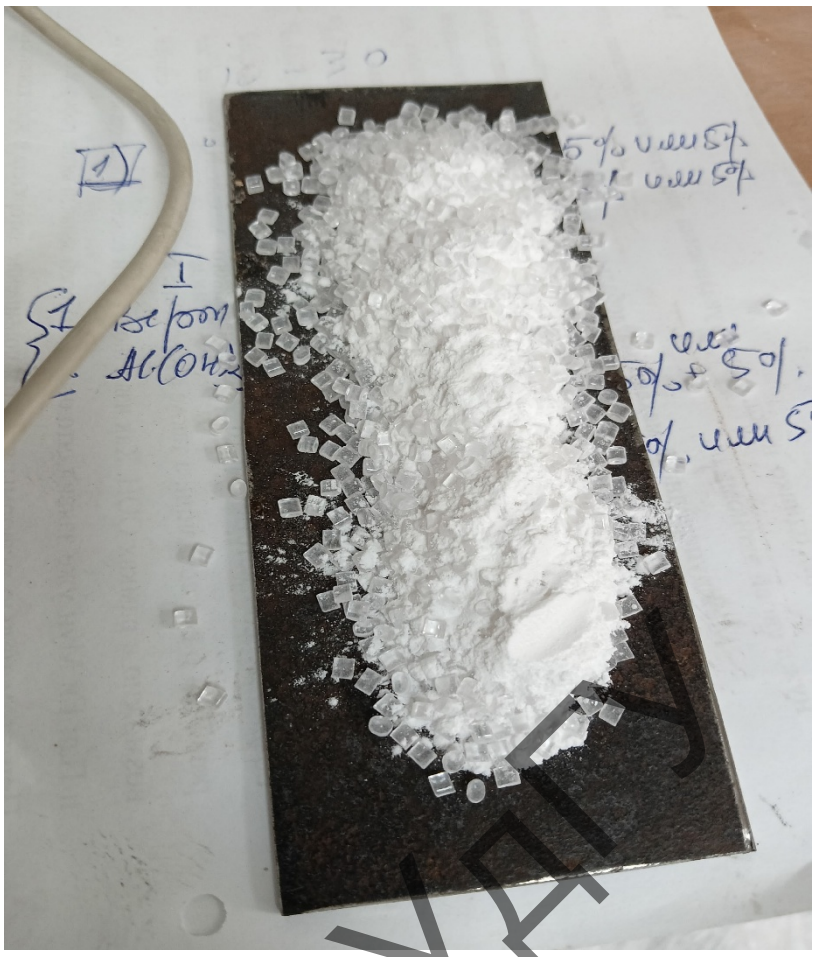


Рисунок 1.2 – Укладка материала на металлическую пластину после сухого смешивания

ВКР УлГТУ

Стадия 4 – Термическая обработка (плавление и гомогенизация).

Металлическая пластина с высыпанной на нее смесью помещалась в сушильную камеру (термошкаф), предварительно разогретую до температуры 130 °С. Выбор данной температуры обусловлен тем, что при 130 °С ПВХ-пластикат переходит в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность эффективного распределения частиц модификатора в объеме полимера. При более низких температурах пластикат не достигает достаточной текучести, а при более высоких температурах (свыше 160-170 °С) возможно начало термической деструкции поливинилхлорида с выделением хлороводорода [13, 14].

Выдержка при 130 °С составляла 15-20 минут - время, достаточное для полного расплавления пластиката и гомогенизации смеси. В процессе нагрева

содержимое пластины периодически перемешивалось с помощью стеклянной палочки или шпателя. Перемешивание выполняло две важные функции: во-первых, оно обеспечивало удаление пузырьков воздуха из расплава, которые могли бы образовать поры в готовом образце, а во-вторых, способствовало достижению максимальной однородности распределения модификатора по объему пластиката [43].



А Б

Рисунок 1.3 – Плавление образцов в сушильной печи.

ВКР УДГ

Стадия 5 - Охлаждение и затвердевание.

По окончании выдержки в сушильной камере металлическая пластина с расплавом извлекалась из термошкафа и охлаждалась при комнатной температуре в естественных условиях (без принудительного охлаждения) в течение 30-40 минут до полного затвердевания материала. Медленное охлаждение позволяло избежать возникновения внутренних напряжений в образце, которые могли бы привести к растрескиванию или короблению [14].

В результате охлаждения на металлической пластине формировался образец в виде пластины неправильной формы, прочно связанный с поверхностью пластины. Образец не отделялся от металлической пластины, так как в

дальнейшем испытания на огнестойкость проводились непосредственно на пластине, что позволяло сохранить целостность образца и исключить его деформацию при переносе [24].

Толщина полученного слоя составляла около 3-5 мм и зависела от растекания расплава по поверхности пластины.



А Б

Рисунок 1.4 – Готовые образцы. А – образец с вермикулитом; Б – образец с гидроксидом алюминия

ВКР УлГУ

2.2.3 Рецептуры исследованных композиций

Таблица 2.5 – Рецептуры исследованных композиций.

№ образца	ПВХ-пластикат, г	Вермикулит, %	Al(OH) %	Тетраборат натрия, %	Борная кислота, %	Примечание
1	25,00	-	-	-	-	Контрольный образец

2	25,00	10	-	-	-	С вермикулитом
3	25,00	20	-	-	-	С вермикулитом
4	25,00	30	-	-	-	С вермикулитом
5	25,00	-	30	-	-	С гидроксидом алюминия
6	25,00	-	40	-	-	С гидроксидом алюминия
7	25,00	-	50	-	-	С гидроксидом алюминия
8	25,00	20	30	-	-	Комбинированный
9	25,00	20	-	5	-	Вермикулит + тетраборат
10	25,00	20	-	-	5	Вермикулит + борная кислота
11	25,00	-	40	5	-	$Al(OH)_3$ тетраборат
12	25,00	-	40	-	5	$Al(OH)_3$ борная кислота

ВКР УДГУ

2.3 Методы исследования образцов

Полученные образцы исследуются с помощью стандартных методов оценки горючести и дымообразования полимерных материалов, а также с использованием методики с использованием газовой горелки.

2.3.1 Испытания на огнестойкость с использованием газовой горелки

Основным методом оценки огнестойкости являлось воздействие открытым пламенем газовой горелки на поверхность образца. Данный метод позволяет

моделировать реальные условия пожара и оценить способность материала сопротивляться распространению горения [24].

Оборудование:

- Газовая горелка на пропан-бутановой смеси с регулируемой интенсивностью пламени
- Металлическая пластина (подложка), на которой находился образец;
- Мультиметр с хромель-алюмелевой термопарой (тип К) для измерения температуры с тыльной стороны пластины;
- Секундомер.

Методика проведения испытания:

Образец на металлической пластине помещался на огнеупорную поверхность. Газовая горелка устанавливалась на фиксированном расстоянии от поверхности образца. Пламя направлялось под углом 45° в центр образца. Воздействие пламени продолжалось в течение 2-5 минут, в зависимости от того, сколько выдержит образец.

В процессе испытания фиксировались следующие параметры:

1. Время до воспламенения образца (с) определялось как промежуток времени от начала воздействия пламени до появления устойчивого пламени на поверхности образца;

2. Время самостоятельного горения после удаления пламени (с) определялось как время, в течение которого образец продолжал гореть после прекращения воздействия горелки;

3. Температура тыльной стороны пластины (°C) измерялась мультиметром через каждые 30 секунд в процессе воздействия пламени, фиксировалась максимальная температура;

4. Характер горения оценивался визуально как интенсивное, вялое или тление;

5. Состояние поверхности образца после испытания наличие и структура коксового слоя.

2.3.2 Оценка дымообразования

Дымообразующая способность образцов оценивалась визуальным методом в процессе испытаний с газовой горелкой [21]. Данный метод позволяет провести сравнительную оценку эффективности различных модификаторов по

ВКР УдГУ

интенсивности дымообразования, что является важным показателем пожарной опасности материала.

Визуальная оценка дымообразования проводилась по пятибалльной шкале:

Балл	**Характеристика дымообразования**
0	Дым отсутствует
1	Слабое дымообразование (дым едва заметен)
2	Умеренное дымообразаование (дым хорошо заметен)
3	Интенсивное дымообразование (дым плотный
4	Очень сильное дымообразование (плотный черный дым, полностью закрывает образец)

В процессе испытаний фиксировались:

- Время начала дымообразования;
- Интенсивность дымообразования;
- Цвет дыма (белый, серый, черный)

2.3.3 Оценка коксового остатка

После проведения испытаний на огнестойкость и полного затухания образца визуально оценивалось состояние его поверхности. Коксовый остаток является важным показателем эффективности антипирена, так как его наличие свидетельствует о формировании защитного барьера, препятствующего дальнейшему распространению пламени [24, 40].

Оценка коксового остатка проводилась по трехбалльной шкале:

Балл	**Характеристика коксового слоя**
0	Отсутствует – рыхлый сажистый слой, легко осыпается
1	Слабый – тонкий, неравномерный слой
2	Средний – заметный, относительно равномерный слой
3	Хороший – плотный, равномерный, толстый слой, устойчивый к механическому воздействию

ВКР УДГУ

Оценивались следующие параметры коксового слоя:

- Наличие и равномерность покрытия;
- Толщина;
- Структура (плотный или рыхлый, пористый или сплошной);
- Прочность (устойчивость к механическому воздействию);

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

В соответствии с разработанной в главе 2 методикой были проведены испытания всех 12 образцов. Основное внимание уделялось поведению материалов под воздействием открытого пламени, а именно: времени воспламенения, температуре тыльной стороны пластины, времени самостоятельного горения после удаления пламени, характеру дымообразования и способности к образованию коксового слоя.

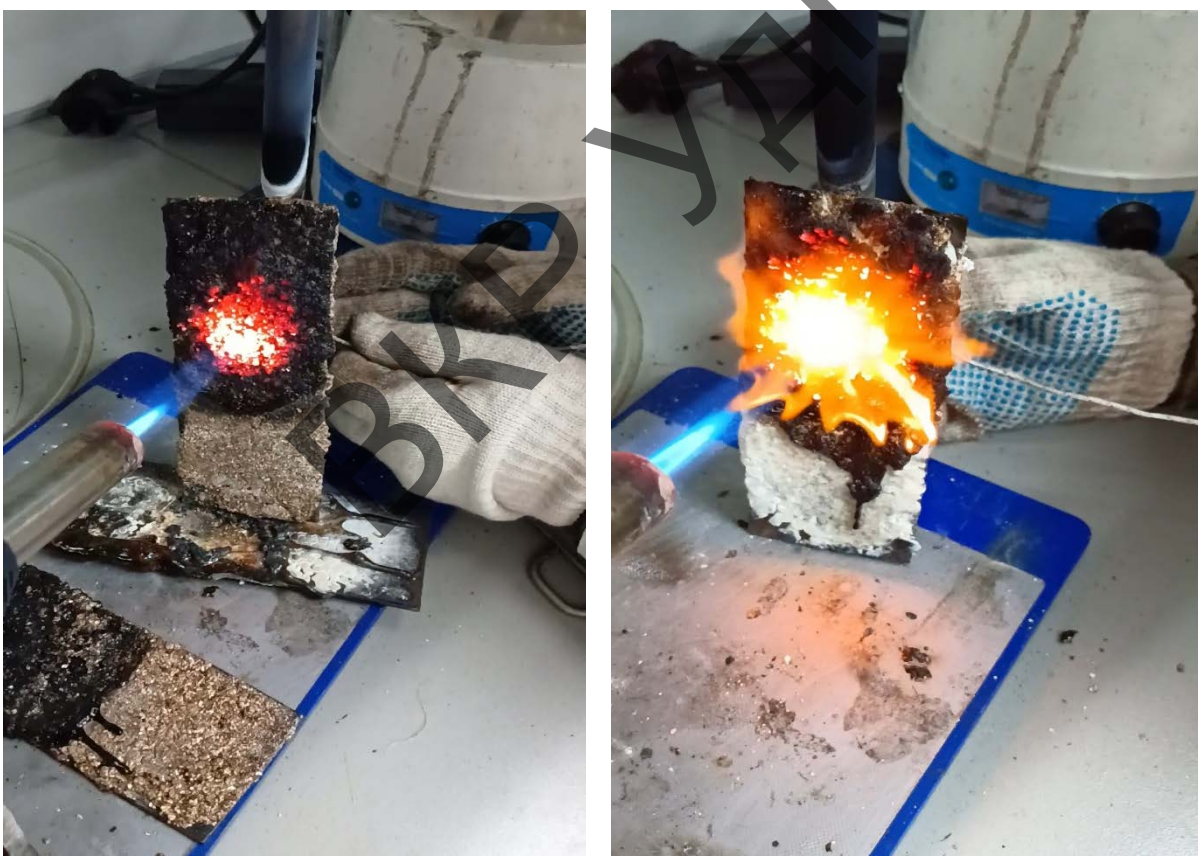


Рисунок 2 – Воздействие огнем на образцы при помощи газовой горелки и измерение температуры тыльной стороны образца.

ВКР УГГУ

3.1 Испытание образцов на огнестойкость

В ходе проведения экспериментальных исследований были получены результаты, представленные в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты испытаний образцов на огнестойкость.

№	Состав	Воспламенение,с	Максимальная температура, ℃	Горение после горелки, с	Дым, баллы	Кокс, баллы
1	Контрольный образец	7	96	4	3	0
2	Вермикулит 10%	13	195	5	2	1
3	Вермикулит 20%	16	146	12	2	2
4	Вермикулит 30%	10	158	8	2	3
5	$Al(OH)_3$ 30%	10	185	18	2	1
6	$Al(OH)_3$ 40%	10	142	14	1	1

ВКР УДГУ

7	$Al(OH)_3$ 50%	12	135	20	1	2
8	Вермикулит 20% + $Al(OH)_3$ 30%	9	207	3	1	2
9	Вермикулит 20% + тетраборат натрия 5%	14	180	0	2	3
10	Вермикулит 20% + борная кислота 5%	11	176	2	2	3
11	$Al(OH)_3$ + тетраборат натрия 5%	11	203	0	2	3
12	$Al(OH)_3$ + борная кислота 5%	9	250	20	2	2

ВКР УДГУ

3.1.1 Контрольный образец (без модификаторов)

Контрольный образец ПВХ-пластиката без добавок показал ожидаемо высокую горючесть. После подачи пламени образец воспламенялся в течение 7 секунд. Горение сопровождалось интенсивным выделением густого черного дыма с резким характерным запахом. Языки пламени быстро распространялись по всей поверхности образца.

Температура на тыльной стороне пластины в процессе воздействия пламени быстро возрастала. Через 30 секунд температура достигла 36 °C, через 60 секунд - 62 °C, через 90 секунд – 75 °C, через 120 секунд - 86 °C, через 150 секунд - 93 °C, через 180 секунд - 96 °C (максимальная). После удаления горелки образец

продолжал гореть еще 4 секунды. На поверхности образца оставался рыхлый сажистый слой, не обладающий защитными свойствами. Образец выдержал всего 38 секунд до плавления, пламя в точке воздействия дошло до металлической пластины.

Результаты контрольного образца:

- время до воспламенения: 7 с;
- максимальная температура тыльной стороны пластины: 96 °С;
- время самостоятельного горения после удаления пламени: 4 с;
- дымообразование: 3 балла (интенсивное, черный дым);
- коксовый остаток: 0 баллов (отсутствует).



А Б

ВКР УДГ

Рисунок 3.1 – Образец до воздействия огнем – А; Образец после воздействия огнем – Б.

3.1.2 Образцы с вермикулитом

Образец №2 – Добавление вермикулита (10%)

При введении 10% вермикулита наблюдалось улучшение огнестойкости по сравнению с контролем.

Образец воспламенялся через 13 секунд. Температура тыльной стороны пластины: через 30 секунд - 68 °С, через 60 секунд 148 °С, через 90 секунд 195 °С, через 120 секунд - 195 °С (максимальная). После удаления горелки

образец горел еще 5 секунд. На поверхности образца сформировался тонкий коксовый слой (1 балл). Дымообразование снизилось до 2 баллов.



А Б

Рисунок 3.2 – Образец с вермикулитом (10%). А- образец до испытания; Б - образец после испытания.

Образец № 3 (20% вермикулита)

Увеличение содержания вермикулита до 20% привело к дальнейшему улучшению показателей. Время до воспламенения увеличилось до 16 секунд. Температура тыльной стороны: через 30 секунд - 36 °С, через 60 секунд 66 °С, через 90 секунд - 95 °С, через 120 секунд 115 °С, через 150 секунд - 129 °С, через 180 секунд 146 °С. Максимальная температура составила 146 °С. Время самостоятельного горения 12 секунд. Коксовый слой стал более толстым и равномерным (2 балла). Дымообразование 2 балла.



ВКР УДГУ



А Б

Рисунок 3.3 – Образец с вермикулитом (20%). А – до испытания огнем; Б – после испытания

Образец № 4 (30% вермикулита)

Увеличение содержания вермикулита до 30% показало улучшение коксообразования, однако время воспламенения сократилось до 10 секунд. Температура тыльной стороны: через 30 секунд -24 °С, через 60 секунд - 36 °С, через 90 секунд - 58 °С, через 120 секунд - 82 °С, через 150 секунд 112 °С, через 180 секунд - 130 °С, через 210 секунд - 145 °С, через 240 секунд - 146 °С, через 270 секунд - 145 °С, через 300 секунд - 158 °С. Максимальная температура – 158 °С. Время самостоятельного горения 8 секунд. Коксовый слой - 3 балла (плотный, пористый). Дымообразование - 2 балла.

ВКР УдГУ



А



Б

Рисунок 3.4 – Образец с вермикулитом (40%). А – до испытания;

Б – после испытания.

ВКР УДГУ

3.1.3 Образцы с гидроксидом алюминия

Образец № 5 (30% $Al(OH)_3$)

При введении 30% гидроксида алюминия образец воспламенялся через 10 секунд. Температура тыльной стороны: через 30 секунд 36 °С, через 60 секунд 88 °С, через 90 секунд - 185 °С.

Максимальная температура 185 °С. Время самостоятельного горения 18 секунд.

Дымообразование снизилось до 2 баллов. Коксовый слой 1 балл. Наблюдались значительные подтеки расплава.



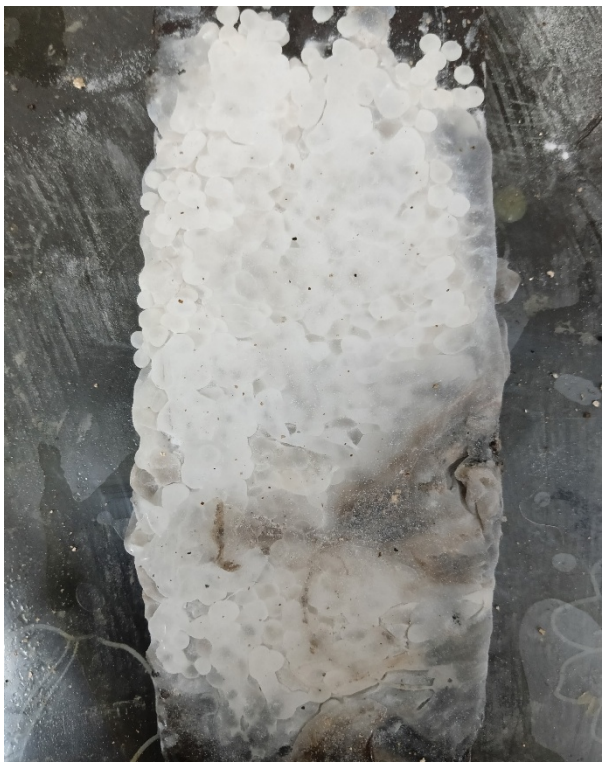
А Б

Рисунок 3.5 - Образец с гидроксидом алюминия (30%). А - до испытания огнем; Б - образец после испытания

Образец № 6 (40% $Al(OH)_3$)

Увеличение содержания гидроксида алюминия до 40% привело к снижению максимальной температуры до 142 °С. Образец воспламенялся через 10 секунд. Температура по 30 с: 35→80→118→142 °С. Время самостоятельного горения 14 секунд. Дымообразование снизилось до 1 балла. Коксовый слой 1 балл. Подтеки расплава сохранялись.

ВКР УДГУ



А



Б

Рисунок 3.6 - Образец с гидроксидом алюминия (40%). А- до испытаний; Б – после испытаний.

Образец № 7 (50 % $Al(OH)_3$)

Максимальная концентрация гидроксида алюминия (50%) обеспечила дальнейшее снижение максимальной температуры до 135 °С. Воспламенение произошло через 12 секунд. Температура по 30 с: 32→68→95→118→128→135 °С. Время самостоятельного горения – 20 секунд. Дымообразование - 1 балл. Коксовый слой - 2 балла. Образец выдержал 3 минуты воздействия пламени.

ВКР УдГУ



А



Б

Рисунок 3.7 – Образец с гидроксидом алюминия (50%). А – до испытаний; Б – после испытаний

ВКР УдГУ

3.1.4 Комбинированные образцы

Образец № 8 (вермикулит 20% + $Al(OH)_3$ 30%)

Комбинирование вермикулита и гидроксида алюминия показало синергетический эффект.

Воспламенение - через 9 секунд. Температура по 30 с: 43-74-122-149-169-187-199-207 °С.

Максимальная температура 207 °С. Время самостоятельного горения 3 секунды.

Дымообразование – 1 балл. Коксовый слой - 2 балла.



А Б

Рисунок 3.8 – Образец с вермикулитом (20%) и гидроксидом алюминия (40%).

А – до испытаний; Б - после испытаний

Образец № 9 (вермикулит 20% + тетраборат натрия 5%)

Добавление тетрабората натрия к вермикулиту показало один из лучших результатов. Воспламенение через 14 секунд. Температура по 30 с: 27-46-84-92-118-149-140-150-187-160°С. Максимальная температура - 180 °С. Время самостоятельного горения 0 секунд (самозатухание). Дымообразование - 2 балла. Коксовый слой - 3 балла (плотный, равномерный).

ВКР УДГ



А Б

Рисунок 3.9 – Образец с вермикулитом (20%) и тетраборатом натрия (5%).

А – до испытаний; Б – после испытаний.

Образец № 10 (вермикулит 20% + борная кислота 5%)

Добавление борной кислоты к вермикулиту также показало высокие результаты. Воспламенение через 11 секунд. Температура по 30 с: 57-80-95-112-125-129-149-160-162-176 °С.

Максимальная температура – 176 °С. Время самостоятельного горения – 2 секунды.

Дымообразование - 2 балла. Коксовый слой - 3 балла.

ВКР УДГ



А



Б

Рисунок 3.10 – Образец с вермикулитом (20%) и борной кислотой (5%).

А – образец до испытаний; Б- образец после испытаний

ВКР УдГУ

Образец № 11 ($Al(OH)_3$ 40% + тетраборат натрия 5%)

Комбинация гидроксида алюминия с тетраборатом натрия показала высокую эффективность.

Воспламенение - через 11 секунд. Температура по 30 с: 27-46-86-107-125-152-170-186-203 °С. Максимальная температура - 203 °С. Время самостоятельного горения - О секунд (самозатухание). Дымообразование - 2 балла. Коксовый слой – 3 балла.



А Б

Рисунок 3.11 – Образец с гидроксидом алюминия (40%) и тетраборатом натрия (5%). А – до испытаний; Б – после испытаний.

Образец № 12 ($Al(OH)_3$ 40% + борная кислота 5%)

Комбинация гидроксида алюминия с борной кислотой показала менее стабильные результаты. Воспламенение – через 9 секунд. Температура по 30 с: 50-75-110-140-150-166-250 °С.

Максимальная температура - 250 °С. Время самостоятельного горения – 20 секунды.

Дымообразование - 2 балла. Коксовый слой - 2 балла.

ВКР УлГУ



А Б

Рисунок 3.12 – Образец с гидроксидом алюминия (40%) и борной кислотой (5%). А – до испытаний; Б – после испытаний.

3.2 Анализ полученных результатов

3.2.1 Влияние модификаторов на время воспламенения

Время до воспламенения является одним из ключевых показателей пожарной опасности материала. Чем дольше материал сопротивляется воспламенению, тем больше времени остаётся для эвакуации людей и тушения пожара.

Результаты анализа:

- Контрольный образец показал наименьшее время до воспламенения 7 секунд. Это объясняется отсутствием каких-либо антипиренов, замедляющих прогрев и пиролиз материала.
- Наилучший результат среди всех образцов показал состав с 20% вермикулита более чем в 2 раза превышает контрольное значение. Это свидетельствует о высокой эффективности вермикулита как теплоизоляционного барьера. 16 секунд, что
- Вермикулит при концентрации 10% обеспечил время воспламенения 13 секунд, что указывает на дозозависимый эффект: с увеличением

ВКР УДГ

содержания вермикулита время до воспламенения возрастает. Однако при 30% вермикулита наблюдается снижение до 10 секунд. Это может быть связано с изменением структуры материала при высоком наполнении или с неравномерным распределением частиц вермикулита в матрице ПВХ.

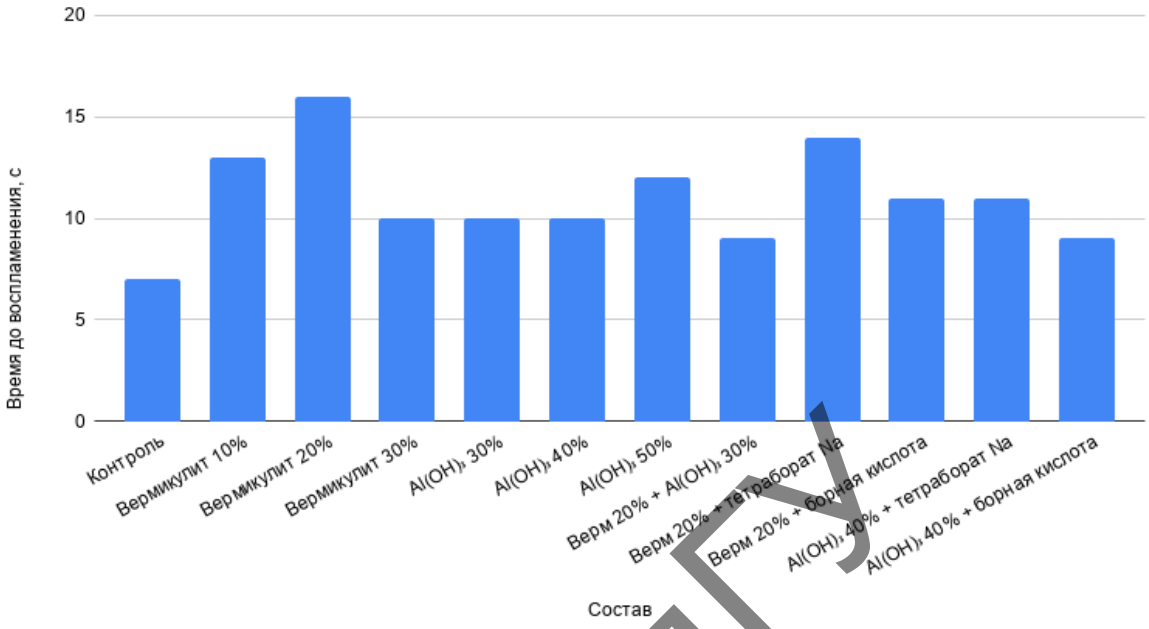


Рисунок 4.1 - Время до воспламенения образцов

3.2.2 Влияние модификаторов на максимальную температуру

Максимальная температура тыльной стороны пластины характеризует теплоизолирующую способность материала. Чем ниже эта температура, тем лучше материал защищает нижележащие конструкции от теплового воздействия.
Результаты анализа:

Контрольный образец показал максимальную температуру 96 °C. Однако важно отметить, что образец прогорел за 38 секунд, и температура измерялась в условиях сквозного проплавления, что не отражает реальную теплоизолирующую способность материала.

Вермикулит 20% обеспечил снижение максимальной температуры до 146 °C, что на 50 °C ниже, чем у вермикулита 10% (195 °C). Это указывает на то, что при концентрации 20% начинает эффективно работать механизм вспучивания, создающий теплоизоляционный слой.

Гидроксид алюминия 50% показал самую низкую максимальную температуру среди всех образцов 135 °C. Это объясняется активным эндотермическим разложением АТН с поглощением тепла.

Вермикулит 30% показал повышение температуры до 158 °C по сравнению с 20%. Это может быть связано с ухудшением теплоотвода из-за изменения

ВКР УдГУ

структуры материала или с нарушением целостности коксового слоя при высоких концентрациях.

Комбинированный образец с вермикулитом 20% и гидроксидом алюминия 30% показал максимальную температуру 207 °C, что значительно выше, чем у отдельных компонентов. Это указывает на отсутствие синергетического эффекта при комбинировании этих модификаторов в данных концентрациях — скорее наблюдается антагонизм, когда один компонент мешает эффективной работе другого.

Образец с гидроксидом алюминия 40% и борной кислотой 5% показал наиболее высокую температуру - 250 °C. Это может быть связано с тем, что борная кислота вступает в реакцию с гидроксидом алюминия, образуя соединения, которые снижают эндотермический эффект АТН.

Вывод: для кабельной изоляции, где важна теплоизоляция, наиболее эффективны гидроксид алюминия (особенно 50%) и вермикулит 20%. Комбинирование этих модификаторов не дало ожидаемого эффекта, а их смесь показала результат хуже, чем каждый по отдельности.

ВКР УДГУ

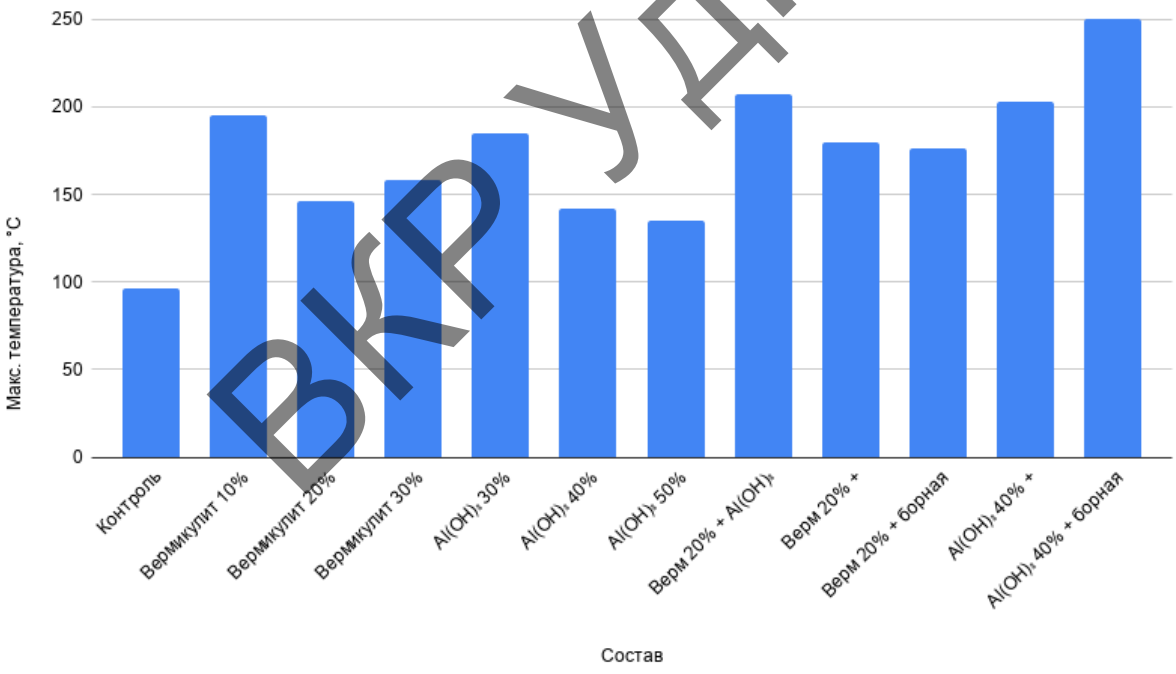


Рисунок 4.2 - Максимальная температура тыльной стороны пластины

3.2.3 Влияние модификаторов на время самозатухания

Время самостоятельного горения после удаления источника пламени является критическим показателем способности материала к самозатуханию.

Результаты анализа:

Контрольный образец горел 4 секунды после удаления пламени. Хотя это значение невысокое, важно отметить, что контрольный образец быстро прогорал насквозь, не образуя защитного слоя.

Тетраборат натрия показал выдающийся результат: образцы с вермикулитом и тетраборатом натрия, а также с гидроксидом алюминия и тетраборатом натрия продемонстрировали самозатухание (0 секунд). Это делает эти составы наиболее перспективными для требований пожарной безопасности, где нормируется самозатухание в течение 10 секунд.

Борная кислота в комбинации с вермикулитом показала отличный результат 2 секунды горения.

Гидроксид алюминия 40% с тетраборатом натрия самозатухание.

Образец с гидроксидом алюминия 40% и борной кислотой 5% показал наибольшее время горения 20 секунд. Это указывает на то, что данная комбинация менее эффективна.

Вывод: тетраборат натрия является наиболее эффективным синергистом, обеспечивающим самозатухание. Борная кислота также эффективна, но только в комбинации с вермикулитом. Для требований пожарной безопасности к кабельной изоляции (самозатухание не более 10 с) подходят все комбинированные образцы с тетраборатом натрия и борной кислотой.

ВКР УлГУ

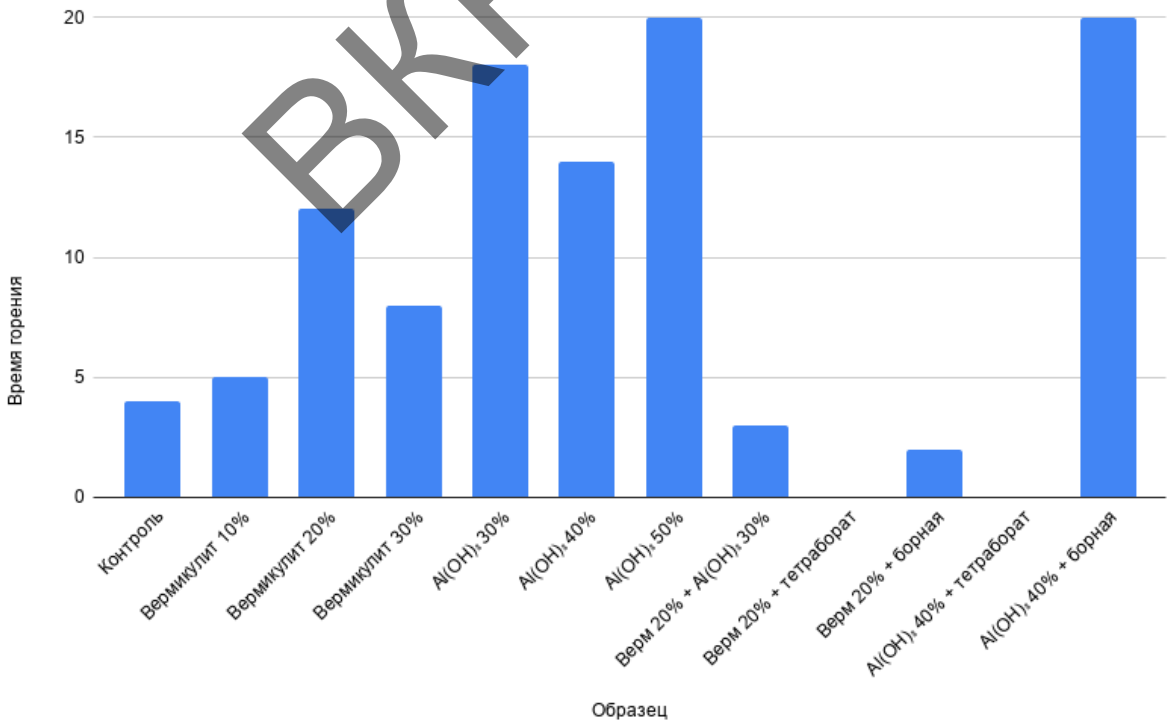


Рисунок 4.3 -Время самостоятельного горения после удаления пламени

3.2.4 Влияние модификаторов на дымообразование

Дымообразование является критическим фактором для кабельной изоляции, так как плотный дым затрудняет эвакуацию людей и содержит токсичные компоненты.

Результаты анализа:

Контрольный образец показал максимальное дымообразование с выделением густого чёрного дыма, что характерно для чистого ПВХ.

Гидроксид алюминия 40% и 50% обеспечили минимальное дымообразование. Это подтверждает литературные данные о способности АТН адсорбировать частицы сажи и снижать плотность дыма.

Вермикулит снизил дымообразование до умеренного уровня при всех концентрациях.

Комбинированные образцы с вермикулитом и гидроксидом алюминия, а также с вермикулитом и тетраборатом натрия показали умеренное или слабое дымообразование.

Борсодержащие добавки в большинстве случаев не ухудшали дымообразование.

Вывод: гидроксид алюминия является наиболее эффективным модификатором для снижения дымообразования. Вермикулит также снижает дымообразование, но в меньшей степени. Борсодержащие добавки не ухудшают этот показатель.

ВКР УдГУ

3.2.5 Влияние модификаторов на коксообразование

Способность образца формировать коксовый слой является важным механизмом защиты, так как кокс создаёт физический барьер между зоной горения и полимером.

Результаты анализа:

Контрольный образец не образовал коксового слоя, на поверхности оставался рыхлый сажистый слой.

Вермикулит показал дозозависимый эффект: при концентрации 10% коксовый слой был слабым, при 20% средним, при 30% наилучшим.

Гидроксид алюминия показал слабое коксообразование, что соответствует литературным данным.

Комбинированные образцы с вермикулитом и тетраборатом натрия, а также с вермикулитом и борной кислотой показали наилучший коксовый слой, что свидетельствует о синергизме вермикулита с борсодержащими добавками.

Тетраборат натрия и борная кислота в комбинации с вермикулитом усилили коксообразование до максимального значения.

Вывод: вермикулит является наиболее эффективным модификатором для коксообразования. Борсодержащие добавки усиливают этот эффект. Гидроксид алюминия слабо влияет на коксообразование.

3.2.6 Сравнительная характеристика модификаторов

На основе анализа всех параметров можно выделить три группы образцов:
Высокоэффективные составы:

- Вермикулит 20% + тетраборат натрия 5% - показал высокое время воспламенения (14 с), самозатухание (0 с), плотный коксовый слой (3 балла) и умеренное дымообразование (2 балла).
- Вермикулит 20% + борная кислота 5% - показал хорошее время воспламенения (11 с), минимальное время горения (2 с), плотный коксовый слой (3 балла) и умеренное дымообразование (2 балла).
- Гидроксид алюминия 40% + тетраборат натрия 5% - показал самозатухание (0 с), плотный коксовый слой (3 балла) и умеренное дымообразование (2 балла).

Эффективные составы:

- Вермикулит 20% - коксовый слой (2 балла) - хорошее время воспламенения (16 с), низкая температура (146 °C), хороший коксовый слой (2 балла).
- Вермикулит 30% - наилучший коксовый слой (3 балла), умеренные остальные показатели.
- Гидроксид алюминия 50% - минимальная температура (135 °C), слабое дымообразование (1 балл), но длительное горение

Умеренно эффективные и малоэффективные составы:

- Чистый ПВХ - ожидаемо худшие показатели по всем параметрам.
- Гидроксид алюминия 40% + борная кислота 5% - показал аномально высокую температуру (250 °C) и длительное горение (20 с).

3.2.7 Обобщенный анализ модификаторов

Вермикулит эффективно работает как теплоизоляционный барьер и способствует коксообразованию. Оптимальной концентрацией является 20% от массы пластиката, при которой достигается максимальное время до воспламенения (16 с) и формируется качественный коксовый слой (2 балла). При

ВКР УДГУ

30% вермикулита коксовый слой становится более плотным (3 балла), однако время воспламенения сокращается до 10 секунд.

Гидроксид алюминия эффективно снижает дымообразование (до 1 балла при 40-50%) и максимальную температуру (до 135 °С при 50%). Однако он способствует образованию подтеков расплава, что может быть недостатком для кабельной изоляции. Оптимальной является концентрация 40-50%.

Тетраборат натрия проявил себя как наиболее эффективный синергист, обеспечивающий самозатухание (0 секунд горения) и плотный коксовый слой (3 балла) в комбинации как с вермикулитом, так и с гидроксидом алюминия.

Борная кислота также усиливает антипирен-действие основных модификаторов, но в комбинации с гидроксидом алюминия показала менее стабильные результаты (высокая температура 250 °С и длительное горение). В комбинации с вермикулитом она показала отличные результаты (2 секунды горения, 3 балла кокса).

ВКР УДГУ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведён анализ литературных источников.

В ходе анализа научной и технической литературы установлено, что ПВХ-пластикаты обладают высокими диэлектрическими свойствами (удельное объемное сопротивление $> 10^{12}$ Ом□см) и химической стойкостью, но имеют низкий кислородный индекс (22-24%) и высокую дымообразующую способность (> 1000 м²/кг). Это требует обязательной модификации антипиренами для использования в местах с повышенными требованиями пожарной безопасности.

Рассмотрены две основные группы антипиренов:

- Вспучивающиеся (интумесцентные) системы, которые при нагреве образуют пористый пенококс, эффективно экранирующий полимер от теплового потока.
- Невспучивающиеся системы, действующие за счёт эндотермического разложения (гидроксид алюминия), газофазного ингибирования или образования стеклообразного слоя (борсодержащие соединения).

Установлено, что наиболее эффективным подходом к снижению горючести и дымообразования ПВХ-пластикатов является комбинирование различных механизмов защиты.

2. Обоснован выбор модификаторов

Для проведения экспериментальных исследований выбраны следующие модификаторы:

- Вермикулит - природный минерал, способный к вспучиванию при нагреве, создающий теплоизоляционный барьер и армирующий коксовый слой.
- Гидроксид алюминия - эндотермический антипирен, охлаждающий зону горения и снижающий
- Тетраборат натрия - синергист, усиливающий антипирен-действие основных модификаторов за счёт образования стеклообразного слоя.
- Борная кислота синергист, способствующий коксообразованию и образованию защитной плёнки.

3. Разработана методика приготовления образцов

Приготовлено 12 серий образцов ПВХ-пластиката марки И40-13А с различным содержанием модификаторов (в процентах от массы пластиката):

- вермикулит: 10%, 20%, 30%;
- гидроксид алюминия: 30%, 40%, 50%;

ВКР УДГУ

- комбинированные составы: вермикулит 20% + $Al(OH)_3$ 30%; вермикулит 20% + тетраборат натрия 5%; вермикулит 20% + борная кислота 5%; $Al(OH)_3$ 40% + тетраборат натрия 5%; $Al(OH)_3$ 40% + борная кислота 5%.

Приготовление образцов осуществлялось сухим методом с термической обработкой при 130 °C на металлических пластинах в течение 15-20 минут. Образцы не отделялись от металлических пластин для сохранения целостности при испытаниях.

4. Проведены экспериментальные исследования

Использована методика испытаний, включающая воздействие открытым пламенем газовой горелки в течение 3–5 минут с регистрацией температуры тыльной стороны пластины через каждые 30 секунд, а также визуальную оценку дымообразования и коксового остатка.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Модификация ПВХ-пластиката вермикулитом и гидроксидом алюминия позволяет существенно снизить горючесть материала. Оба модификатора увеличивают время до воспламенения, снижают максимальную температуру и дымообразование.

2. Вермикулит при концентрации 20% обеспечивает наибольшее время до воспламенения (16 с), снижение максимальной температуры до 146 °C и формирование коксового слоя (2 балла). При 30% вермикулита коксовый слой становится более плотным (3 балла), однако время воспламенения сокращается до 10 секунд.

3. Гидроксид алюминия при концентрации 50% обеспечивает снижение максимальной температуры до 135 °C, дымообразования до 1 балла, однако сопровождается образованием подтеков расплава.

4. Тетраборат натрия является наиболее эффективным синергистом, обеспечивающим самозатухание (0 секунд горения) в комбинации с основными модификаторами.

5. Наилучшие результаты достигнуты для комбинированных составов с тетраборатом натрия: вермикулит 20% + тетраборат натрия 5% (время воспламенения 14 с, максимальная температура 180 °C, самозатухание, кокс 3 балла) и $Al(OH)_3$ 40% + тетраборат натрия 5% (время воспламенения 11 с, максимальная температура 203 °C, самозатухание, кокс 3 балла).

6. Огнезащитные композиции на основе ПВХ-пластиката с добавлением вермикулита, гидроксида алюминия, тетрабората натрия и борной кислоты могут быть рекомендованы для применения в кабельной промышленности с целью повышения пожарной безопасности кабельных изделий, используемых в местах

ВКР УДГУ

массового скопления людей, высотных зданиях, метрополитене и на других объектах с повышенными требованиями пожарной безопасности.

ВКР УДГУ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Нормативно-техническая документация

1. ГОСТ Р 72121-2025. Поливинилхлоридные пластикаты для электрических кабелей общепромышленного применения. Общие технические условия. – М.: Российский институт стандартизации, 2025. – 28 с. (введён в действие с 01.01.2026; применяется взамен ГОСТ 5960-72).
2. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 8 с.
3. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Стандартинформ, 2006. – 112 с.
4. ГОСТ 24632-81. Пластмассы. Метод определения коэффициента дымообразования. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 10 с.
5. ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Метод определения термостабильности поливинилхлорида по выделению хлористого водорода. – М.: Стандартинформ, 2005. – 7 с.
6. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 6 с.
7. ГОСТ 19932-99. Пластмассы. Метод определения коксового остатка. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, 2000. – 9 с.
8. ГОСТ 31565-2012. Кабельные изделия. Требования пожарной безопасности. – М.: Стандартинформ, 2014. – 28 с.
9. ГОСТ Р МЭК 61034-2-2005. Измерение плотности дыма при горении кабелей в заданных условиях. – М.: Стандартинформ, 2006. – 18 с.
10. ГОСТ Р МЭК 60695-11-10-2013. Испытания на пожарную опасность. Часть 11-10. Испытательные пламена. – М.: Стандартинформ, 2014. – 38 с.

Законодательные акты

11. Федеральный закон от 21.12.1994 № 69-ФЗ (ред. от 25.04.2026) «О пожарной безопасности» // Собрание законодательства Российской Федерации. – 1994. – № 35. – Ст. 3649. – (с изменениями, вступающими в силу с 06.05.2026).
12. Технический регламент Евразийского экономического союза «О требованиях к средствам обеспечения пожарной безопасности и пожаротушения» (ТР ЕАЭС 043/2017). – М.: ЕЭК, 2017. – 85 с. (применяется с учетом изменений,

ВКР УДГУ

внесенных Решением Коллегии ЕЭК от 24.12.2025, вступающих в силу с 08.04.2026).

Книги, учебные пособия и диссертации

13. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного поливинилхлорида. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 426 с.
14. Гроссман Р.Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 614 с.
15. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
16. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В.А. Степанова. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
17. Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксент В.И. Полимерные композиционные материалы: учебное пособие. – М.: Форум, 2010. – 288 с.
18. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 118 с.
19. Ушков В.А. Пожарная опасность полимерных материалов. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2018. – 210 с.
20. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
21. Кычанова В.А. Совершенствование технологии изготовления трудногорючих полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы: ВКР. – Ижевск: УдГУ, 2022. – 84 с.
22. Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А. и др. Термический анализ: учебное пособие. – Саранск: Изд-во Мордовского университета, 2017. – 44 с.

Статьи из российских журналов

23. Пешков И.Б., Уваров Е.И. Тенденции применения некоторых полимерных материалов в кабельной промышленности // Кабели и провода. – 2013. – Т. 339. – № 2. – С. 3-6.
24. Каменский М.К. Применение полимерных материалов на предприятиях Ассоциации «Электрокабель» // Кабель-news. – 2010. – № 3. – С. 55-61.

ВКР УдГУ

25. Николаев В.Г. Сравнительная оценка современных поливинилхлоридных пластикатов и безгалогенных композиций // Кабели и провода. – 2010. – Т. 324. – № 5. – С. 19-26.

26. Фомин Д.Л., Дебердеев Р.Я. Влияние гидроксидов алюминия и магния на свойства ПВХ-пластикатов // Пластические массы. – 2012. – № 12. – С. 47-50.

27. Мартынов А.В., Мазина Л.А., Ключников О.Р. Модификация кабельных поливинилхлоридных пластикатов пониженной горючести // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 15. – С. 73-75.

28. Аблеев Р.И. Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии // Кабель-news. – 2009. – № 6-7. – С. 64-69.

29. Фомин Д.Л., Мазина Л.А., Дебердеев Н.В. и др. Модернизация рецептур негорючих поливинилхлоридных пластикатов // Вестник КТУ. – 2012. – Т. 15. – № 18. – С. 107-109.

30. Мартынов А.В., Ушков В.А., Лалаян В.М. и др. Горючесть и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов с разлагающимися минеральными наполнителями // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – № 8. – С. 15-24.

31. Шарипов Б.Ф., Абдрахманов Л.А., Артамонов А.В. и др. Влияние гидроксидов металлов на свойства ПВХ-композиции // Известия КГАСУ. – 2016. – Т. 38. – № 4. – С. 402-408.

32. Борукаев Т.А., Маламатов А.Х., Саламов А.Х. О возможности модернизации состава кабельного ПВХ-пластиката гидроксидом алюминия // Пластические массы. – 2021. – № 1-2. – С. 7-10.

33. Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Малкандуев Ю.А. Влияние соединений молибдена на огнестойкость и физико-механические свойства ПВХ-пластиката // Пластические массы. – 2017. – № 11-12. – С. 35-40.

34. Ушков В.А., Лалаян В.М., Невзоров Д.И., Ломакин С.М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – № 10. – С. 25-33.

35. Ушков В.А. Воспламеняемость и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12. – Вып. 8 (107). – С. 897-903.

36. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. и др. Замедлители горения // Вестник КТУ. – 2012. – Т. 15. – № 7. – С. 71-86.

ВКР УДГУ

37. Гукепшева Л.М., Тхакахов Р.Б., Бегретов М.М., Тхакахов Э.Р. Влияние концентрации и степени измельчения антипирена-наполнителя на физические свойства ПВХ композиций // Пластические массы. – 2006. – № 6. – С. 13-14.

38. Гузеев В.В. Рациональный выбор добавок для композиций ПВХ // Полимерные материалы. – 2010. – № 7-8. – С. 38-48.

39. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные методы получения полимерных композиционных материалов и изделий из них // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2018. – № 8. – С. 123-129.

40. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. – № 8. – С. 11-58.

41. Мельниченко М.А., Ершова О.В., Чупрова Л.В. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов // Молодой ученый. – 2015. – № 16. – С. 199-202.

42. Хасанов А.И., Кольцов Н.И. Исследование огнезащитных свойств полифосфата аммония в эпоксидных композициях // Кирпичниковские чтения: сб. материалов. – Казань: КНИТУ, 2013. – С. 124-126.

Электронные ресурсы

43. Полимерные композиционные материалы: сайт. – URL: https://vzp-nn.ru/articles/polimernye-kompozitnye-materialy/ (дата обращения: 05.04.2022).

44. Справка 01. Портал Пожарной Безопасности. Токсичность продуктов горения. – URL: https://spravka01.ru (дата обращения: 05.05.2022).

45. Классификация и виды наполнителей: сайт. – URL: http://sammas.ru/spravochnik-materialov/napolniteli/ (дата обращения: 26.05.2017).

46. Вермикулит: свойства и применение: информационный портал. – URL: https://vermiculite.ru (дата обращения: 10.05.2022).

47. Гидроксид алюминия как антипирен: обзор рынка. – URL: https://polymerinsights.ru/alumina-trihydrate (дата обращения: 12.05.2022).

48. ПВХ в кабельной промышленности: технологии и перспективы. – URL: https://cable-tech.ru/articles/pvc (дата обращения: 18.05.2022).

49. Растровый микроскоп: устройство и принцип работы: сайт. – URL: https://sernia.ru/training/rastrovyj-mikroskop/ (дата обращения: 11.04.2022).

ВКР УлГУ

50. Линейная скорость распространения пламени: сайт. – URL: https://propb.ru/library/wiki/lineynaya-skorost-rasprostraneniya-plameni/ (дата обращения: 11.04.2022).

51. Термогравиметрический анализ полимерных материалов: методика. – URL: https://analysis-lab.ru/tga (дата обращения: 01.06.2022).

52. Минеральные наполнители для полимеров: справочник. – URL: https://mineralfillers.ru (дата обращения: 28.05.2022).

ВКР УДГУ