

Влияние состава ПВХ-пластиката на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность полимерных материалов на его основе

Андрей Анатольевич Галигузов^{1, 2}✉, Анхель Анхелевич Сердан (мл.)¹, Николай Владимирович Яшин¹, Виктор Васильевич Авдеев¹

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия

² АО УНИХИМТЕК, Московская область, г. Подольск, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. В последние несколько лет пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ), наполненный интумесцентными материалами, используется как компонент пассивной огнезащиты. Важными характеристиками таких материалов являются физико-механические свойства, степень и температурный профиль вспенивания, воспламеняемость. Эти характеристики значительно зависят от свойств полимерной матрицы интумесцентного материала. В данной работе исследована взаимосвязь между составом ПВХ-пластиката и свойствами огнезащитных материалов на его основе.

Материалы и методы исследования. В работе были использованы интумесцентные огнезащитные материалы на основе ПВХ-пластиката различного состава: с изменением молекулярной массы ПВХ и содержания пластификатора в составе пластиката. Пластикат был получен методом интенсивного смешения порошка ПВХ с пластификатором и комплексным стабилизатором. Огнезащитный материал получали методом сухого смешения порошков пластиката, эластомерного компонента, антипирена и интумесцентного материала с последующим экструдированием смеси через плоскощелевую фильеру. Для полученных материалов был определен комплекс свойств: плотность, твердость, прочность и удлинение при растяжении, термостойкость, степень вспенивания в интервале 300–800 °С, воспламеняемость, морфология поверхности изломов, показатель текучести расплава.

Результаты и их обсуждение. В работе приведены результаты исследования физико-механических и термических свойств огнезащитных материалов, их огнезащитной эффективности. Было установлено, что прочность при растяжении при введении наполнителей в полимерный материал снижается на 20–62 %, что типично для наполнителей с низкой адгезией к полимеру. При этом увеличение твердости может достигать 32 %. Вязкость полимерной матрицы в основе огнезащитного материала определяет процесс его вспенивания.

Выводы. Для огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластиката наблюдается:

- 1) снижение физико-механических свойств относительно полимерного материала;
- 2) наличие окисленного графита в составе огнезащитного материала определяет снижение термостойкости полимерной матрицы при получении огнезащитных материалов;
- 3) вязкость полимерной основы в составе огнезащитного материала может служить показателем, определяющим изменение термостойкости и степени вспенивания.

Ключевые слова: поливинилхлорид; пластификатор; окисленный графит; интумесцентный материал; огнезащитный материал; компаундирование; экструзия; степень вспенивания; вязкость

Благодарности. Статья выполнена на основании результатов работ по теме «Разработка технологических процессов производства новых огнезащитных материалов и изделий на их основе», гос. задание № 123030200019-5.

Для цитирования: Галигузов А.А., Сердан А.А. (мл.), Яшин Н.В., Авдеев В.В. Влияние состава ПВХ-пластиката на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность полимерных материалов на его основе // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2023. Т. 32. № 5. С. 26–39. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39

✉ Галигузов Андрей Анатольевич, e-mail: agaliguzov@yandex.ru

Influence of PVC compound composition on the performance properties and flame retardant efficiency of polymer materials

Andrey A. Galiguzov^{1,2}✉, Angel A. Serdan (jr.)¹, Nikolay V. Yashin¹, Viktor V. Avdeev¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russian Federation

² JSC UNICHIMTEK, Moscow Region, Podolsk, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. In the last few years, plasticized PVC filled with intumescent materials was used as a passive fire protection component. Important characteristics of such materials are physical and mechanical properties, degree and temperature profile of foaming and flammability. These characteristics significantly depend on the properties of the polymer matrix of the intumescent material. In this paper, the relationship between the composition of PVC compound and the properties of flame-retardant materials based on it is investigated.

Materials and methods of research. Intumescent flame-retardant materials based on PVC compound of different compositions were used in this paper: with changes in the molecular weight of PVC and plasticizer content in the composition of the PVC compound. The PVC compound was obtained by intensive mixing of PVC powder with a plasticizer and a complex stabilizer. The flame retardant material was obtained by dry mixing powders of PVC compound, elastomeric component, flame retardant and intumescent material, followed by extrusion of the mixture through a flat slot die. A set of properties was determined for the obtained materials: density, hardness, tensile strength and elongation, heat resistance, degree of foaming in the range of 300–800 °C, flammability, fracture surface morphology, melt flow index.

Results and their discussion. The paper presents the results of the study of physical, mechanical and thermal properties of the flame retardant materials and their flame retardant effectiveness. It was found that tensile strength when introducing fillers into polymer material decreases by 20–62 %, which is typical for fillers with low adhesion to the polymer. At the same time, hardness increases up to 32 %. The viscosity of the polymer matrix at the base of the flame retardant material determines the process of its foaming.

Conclusions. For the flame retardant materials based on PVC compound, the following is observed:

- 1) reduction of physical and mechanical properties relative to the polymer material;
- 2) the presence of oxidized graphite in the composition of the flame retardant material determines the decrease in the thermal resistance of the polymer matrix when producing fire-retardant materials;
- 3) viscosity of polymer base in the composition of the flame retardant material is an indicator that determines the change in heat resistance and degree of foaming.

Keywords: polyvinylchloride; plasticizer; oxidized graphite; intumescent material; fire-retardant material; compounding; extrusion; foaming degree; viscosity

Acknowledgment. The article is based on the results of the work on the theme “Development of technological processes for the production of new flame retardant materials and products based on them”, government contract No. 123030200019-5.

For citation: Galiguzov A.A., Serdan A.A. (jr.), Yashin N.V., Avdeev V.V. Influence of PVC compound composition on the performance properties and flame retardant efficiency of polymer materials. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2023; 32(5):26-39. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39 (rus).

✉ Andrey Anatolevich Galiguzov, e-mail: agaliguzov@yandex.ru

Введение

В последние несколько лет пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ), наполненный интумесцентными материалами, находит применение как компонент пассивной огнезащиты [1, 2]. Это обусловлено главным образом двумя причинами:

1) ПВХ характеризуется высоким содержанием хлора (56,7–74,0 масс. %) [3] и высоким кислородным индексом (КИ) — до 49 % [4];

2) при воздействии пламени на поверхности материала образуется вспененный кокс с низкой теплопроводностью, который изолирует полимер от высоких температур, тем самым снижая скорость пиролиза и распространение пламени [2, 5].

Одним из примеров интумесцентных материалов является интеркалированный графит. В усло-

виях термического удара он увеличивается в объеме в 300–400 раз. В процессе разложения интеркалята развивается давление до 15 бар [6, 7]. В зависимости от природы интеркалята при термолитическом разложении выделяются газы, являющиеся движущей силой терморасширения: SO₂, NO₂, NO, CO₂, CO, H₂O, CF₂, C₂F₄, пары кислот H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, H₃PO₄ и другие [8–12].

В ряде работ отмечено [13–15], что кинетика процесса вспенивания и кратность вспенивания высоковязких полимерных композиций значительно зависят от вязкости расплава полимера. Так, при повышении вязкости расплавов ПВХ-композиций процесс роста пузырьков замедляется, а в некоторых случаях полностью подавляется, что становится особенно заметным при вспенивании наполненных ПВХ-композиций. Данное явление хорошо изу-

чено на примере ПВХ в сочетании с порофорами. В зависимости от порофора имеет место влияние продуктов разложения порофора на структурирование ПВХ-композиции. В свою очередь, пластификаторы, технологические добавки, лубриканты и наполнители также оказывают влияние на процесс разложения порофора.

ПВХ — это высокомолекулярный полимер. В зависимости от степени полимеризации он имеет среднюю молекулярную массу от 40 000 до 180 000 [16]. Известно, что вязкость ПВХ-композиций существенно зависит как от степени пластификации (содержания пластификатора), так и от молекулярной массы исходного ПВХ. С увеличением содержания пластификатора в ПВХ-композиции происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия между цепями макромолекул, в результате чего вязкость полимера снижается. С другой стороны, с увеличением молекулярной массы суспензионного ПВХ вязкость пластифицированных композиций на его основе возрастает.

На сегодняшний день влияние состава пластифицированных ПВХ-композиций на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность интумесцентных материалов на их основе изучено недостаточно хорошо. Целью данной работы было исследование эксплуатационных характеристик и огнезащитной эффективности интумесцентных материалов на основе пластифицированных ПВХ-композиций в зависимости от их состава.

Материалы и методы исследования

Для исследования влияния состава ПВХ-пластиката на свойства интумесцентных огнезащитных материалов (ОЗМ / FRM — fire retardant materials) был использован суспензионный ПВХ трех марок (табл. 1).

Для получения пластиката был использован порошок ПВХ, фталатный пластификатор (диоктилфталат (ДОФ) высшего сорта по ГОСТ 8728–88¹) и комплексный стабилизатор на основе свинца. Пластикат получали в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS (LabTech) при конечной температуре смешения 105–110 °С с последующим охлаждением и кондиционированием при комнатной температуре в течение 24 ч. Содержание пластификатора варьировали в ряду 30, 70 и 110 м.ч. ДОФ на 100 м.ч. ПВХ для марки 271PC. Для марок 257RF и 263RB пластикаты содержали 70 м.ч. ДОФ на 100 м.ч. ПВХ. Согласно описанной процедуре, были получены следующие ПВХ-пластикаты (табл. 2).

¹ ГОСТ 8728–88. Пластификаторы. Технические условия (дата введ. 01.01.90).

Таблица 1. Свойства суспензионного ПВХ различных марок
Table 1. Properties of suspension PVC of different grades

Показатель Characteristic	Марка ПВХ PVC grade		
	257RF	263RB	271PC
Константа Фикентчера (Кф) K-value	57,0 ± 1,0	63,0 ± 1,0	71,0 ± 1,0
Насыпная плотность, г/см ³ Bulk density, g/cm ³	0,53–0,60	0,54–0,59	0,46–0,57
Массовая доля влаги и летучих веществ, % Moisture and volatiles content, %	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30
Массовая доля винилхлорида, мг/кг Vinyl chloride content, mg/kg	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0

Таблица 2. Перечень полученных ПВХ-пластикатов
Table 2. List of obtained PVC compounds

Марка ПВХ PVC grade	Обозначение пластиката PVC compound code		
	Содержание ДОФ (весовая часть) на 100 весовых частей ПВХ / DOP content (weight part) per 100 weight parts of PVC		
	30	70	110
257RF	–	257–70	–
263RB	–	263–70	–
271PC	27–30	271–70	271–110

Для получения интумесцентных огнезащитных материалов (ОЗМ) был использован базовый состав на основе следующих компонентов:

- ПВХ-пластикат;
- бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук марки ПБНК-3365 с содержанием связанного акрилонитрила (31–35) %, ТУ 38.30328–2008²;
- ультрадисперсный гидроксид алюминия (TS303) (D50 — 3–6 мкм, потеря массы при прокаливании — 33,0–34,5) %, ТУ 2322-001-23374430–2015³;
- каолин марки КР-1 по ГОСТ 19608–84⁴;
- стеариновая кислота (SA1860, производство Китай);

² ТУ 38.30328–2008. Каучуки бутадиеннитрильные порошкообразные ПБНК-28, ПБНК-33.

³ ТУ 20.13.25.117-001-23374430–2022. Тонкодисперсный гидроксид алюминия. TS 302, TS 303, TS 305, TS 315, NS 330, TS 350.

⁴ ГОСТ 19608–84. Каолин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей. Технические условия.

- бисульфатный окисленный графит (EG-250, производство Китай) ($D = 2,20 \text{ г/см}^3$, степень расширения — $300 \text{ см}^3/\text{г}$, выход пенографита — 65 %).

Был использован двухстадийный процесс получения ОЗМ. На первой стадии указанные компоненты в виде порошков были смешаны в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS (LabTech) при комнатной температуре с получением премиксов. Далее премиксы ОЗМ были компаундированы и экструдированы на двухшнековом экструдере LTE20-44 (LabTech) ($D = 20 \text{ мм}$, $L/D 44$) при температуре $150\text{--}165 \text{ }^\circ\text{C}$ с использованием Т-образной плоскощелевой фильеры до получения полотна шириной $48\text{--}52 \text{ мм}$ и толщиной $1,5\text{--}1,6 \text{ мм}$.

Также дополнительно, согласно описанной процедуре, были получены образцы полимерных материалов (ПМ) состава «пластикат ПВХ, каучук ПБНК-3365, стеариновая кислота» в том же соотношении, в котором они были смешаны в составе ОЗМ.

Плотность и твердость экструдированных лент определяли по ГОСТ 15139–69⁵ и ГОСТ 24621–2015⁶ соответственно. Для полимерных смесей был определен показатель текучести расплава (ПТР) по ГОСТ 11645–2021⁷ с использованием аналитического пластометра XNR-400 при температуре $190 \text{ }^\circ\text{C}$ и нагрузке $3,8 \text{ кг}$.

Для образцов полимерных материалов и ОЗМ были определены прочность и относительное удлинение при растяжении согласно ГОСТ 270–75⁸. Испытание было проведено при комнатной температуре на образцах типа II с использованием универсальной испытательной машины серии HxK-S/U, модификация H5K-S при скорости перемещения (500 ± 50) мм/мин.

Термические свойства антипиренов, ПМ и ОЗМ были определены с помощью термогравиметрического анализа в динамическом режиме в атмосфере воздуха ($60 \text{ см}^3/\text{мин}$) с использованием синхронного термоанализатора STA 449 (Netzsch) в температурном интервале $40\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ при скорости подъема температуры 20 К/мин . В результате были получены кривые потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ). В качестве критерия термостойкости были использованы темпе-

ратура начала разложения (T_i) и температура максимальной скорости разложения (T_{max}) [17–19].

Воспламеняемость материалов была определена согласно UL 94.

Степень вспенивания была определена в условиях термического удара при температуре в диапазоне от 300 до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (с шагом $100 \text{ }^\circ\text{C}$) и изотермической выдержкой 8 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры. Данный показатель был рассчитан согласно уравнению:

$$FR = H/h \cdot 100 \%,$$

где FR — степень вспенивания, %;

H — высота вспененного образца, мм;

h — высота исходного образца, мм.

На основании результатов была получена динамика вспенивания как зависимость от температуры и свойств ПВХ-композиций.

Структура и морфология изломов образцов ОЗМ были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMU при ускоряющем напряжении 20 В .

Результаты и их обсуждение

В настоящее время интумесцентные ОЗМ на основе полимеров активно используются в качестве рулонных материалов для пассивной огнезащиты конструкций и сооружений различного назначения: лифтов, противопожарных дверей, вентиляционных клапанов, элементов трубопровода, канализационных труб и т.д. Из них изготавливают противопожарные муфты (манжеты) [20–24], огнезащитные ленты и профили [25–28], терморасширяющиеся втулки для защиты сварных швов стальных трубопроводов⁹ и т.д. Для таких материалов контролируют комплекс характеристик: физико-механические (твердость, прочность на разрыв), термические (термостойкость) и огнезащитные свойства (температура начала вспенивания, степень вспенивания, воспламеняемость, прочность/каркадность пенококса). Эти характеристики существенно зависят от полимерной основы, применяемой при получении рулонных ОЗМ.

Поливинилхлорид — это высокомолекулярный полимер, который имеет хорошую совместимость с широким рядом пластификаторов. В непластифицированном виде ПВХ является жестким. При введении пластификатора в результате ослабления межмолекулярного взаимодействия между цепями макромолекул ПВХ изменяется ряд технологических и эксплуатационных свойств полимерного

⁵ ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).

⁶ Межгосударственный стандарт ГОСТ 24621–2015 (ISO 868:2003). Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору) (введ. в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 ноября 2015 г. № 1936-ст).

⁷ ГОСТ 11645–2021. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов.

⁸ ГОСТ 270–75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

⁹ Михайлов С.С. Устройство внутренней защиты сварного шва трубопровода. Патент № RU 139694, заявка № 2013145503/02, опубл. 20.04.2014.

материала: улучшается технологичность полимерной массы, увеличиваются эластичность и морозостойкость, снижается твердость конечного изделия [29]. В табл. 3 и 4 для полимерных материалов и ОЗМ, соответственно, представлены значения показателей, указанных в экспериментальной части.

Как видно из данных, представленных в таблицах, при увеличении содержания пластификатора

и увеличении молекулярной массы ПВХ наблюдается характеристичное изменение физико-механических свойств ПМ и ОЗМ. В первом случае происходит:

1) снижение прочности и увеличение относительного удлинения при растяжении (рис. 1). В этом случае прочность для ПМ и ОЗМ снижается не в равной степени: в 2,95 раза для ПМ и в 2,2 раза для ОЗМ. Это связано с явлением взаимодействия

Таблица 3. Свойства ПМ

Table 3. Properties of PM

Показатель Characteristic	Обозначение ПМ PM code				
	ПМ (257–70) PM (257–70)	ПМ (263–70) PM (263–70)	ПМ (271–30) PM (271–30)	ПМ (271–70) PM (271–70)	ПМ (271–110) PM (271–110)
Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	1,170	1,178	1,244	1,172	1,133
Твердость по Шору А Shore A Hardness	52	55	76	56	42
Прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	5,3	6,6	14,2	8,0	4,8
Относительное удлинение при растяжении, % Tensile elongation, %	255	312	340	403	495
ПТР, при 190 °С, 3,8 кг, г/10 мин MFI, at 190 °C, 3.8 kg, g/10 min	33,6	17,7	0,5	4,3	39,4
Температура начала разложения, °С Decomposition onset temperature, °C	272	275	276	273	272
Температура максимальной скорости разложения, °С Temperature of maximum decomposition rate, °C	291	296	296	296	294

Таблица 4. Свойства ОЗМ

Table 4. Properties of FRM

Показатель Characteristic	Обозначение ОЗМ FRM code				
	ОЗМ (257–70) FRM (257–70)	ОЗМ (263–70) FRM (263–70)	ОЗМ (271–30) FRM (271–30)	ОЗМ (271–70) FRM (271–70)	ОЗМ (271–110) FRM (271–110)
Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	1,371	1,361	1,310	1,338	1,330
Твердость по Шору А Shore A Hardness	69	69	76	68	62
Прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	4,1	4,9	8,8	5,8	4,0
Относительное удлинение при растяжении, % Tensile elongation, %	108,3	162,0	116	281,8	355,5
Температура начала разложения, °С Decomposition onset temperature, °C	223	226	247	230	220
Температура максимальной скорости разложения, °С Temperature of maximum decomposition rate, °C	244	249	275	255	244
Воспламеняемость Flammability	V–0	V–0	V–0	V–0	V–0

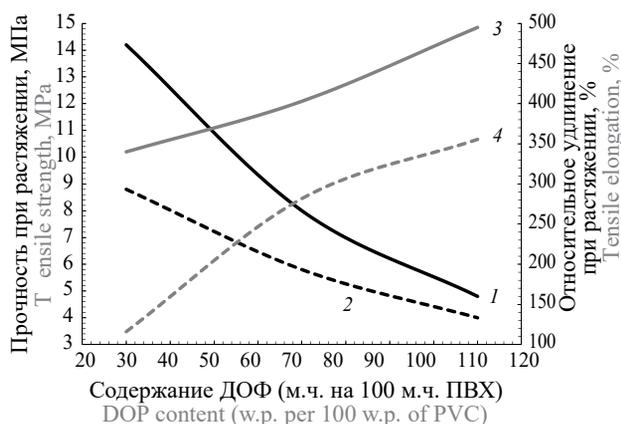
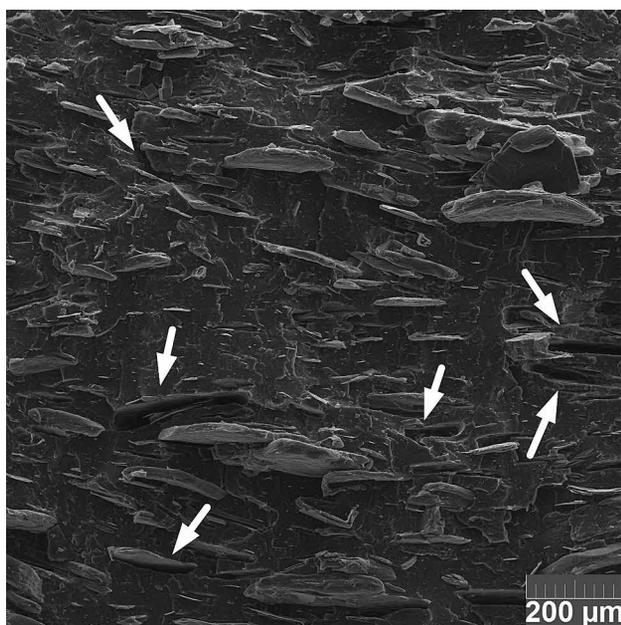


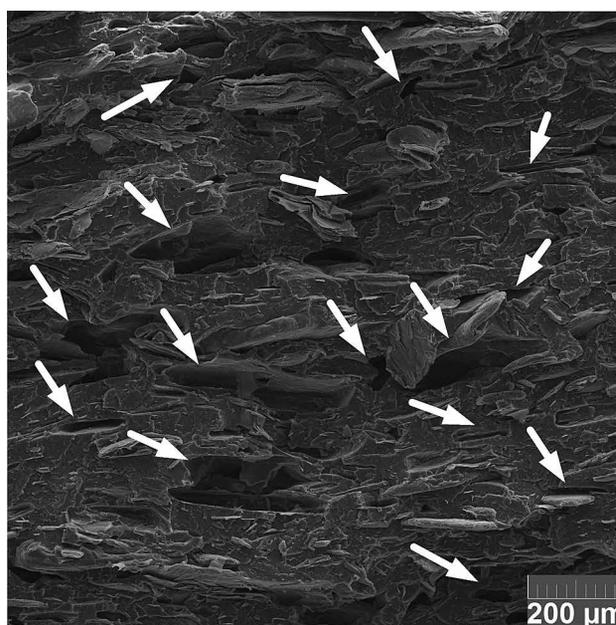
Рис. 1. Кривые зависимости прочности и относительного удлинения при растяжении от содержания ДОФ: 1 и 2 — прочности ПМ и ОЗМ; 3 и 4 — относительного удлинения ПМ и ОЗМ соответственно

Fig. 1. Dependence of tensile strength and elongation on the DOP content: 1 and 2 — strength of PM and FRM; 3 and 4 — elongation of PM and FRM respectively

между полимером и наполнителем при деформации ОЗМ: на границе фаз наполнителя и матрицы при растяжении наблюдается образование так называемых вакуолей, по которым происходит отслаивание матрицы от наполнителя. При увеличении содержания пластификатора доля образующихся вакуолей снижается [30]. Кроме того, при переработке более вязких полимеров, каким является ОЗМ (271–30), при введении наполнителей происходит образование большего количества дефектов как в самом полимере, так и на границе фаз «полимер–наполнитель» (рис. 2). Как видно из рис. 2, структура ОЗМ (271–30) более дефектная и пористая по сравнению ОЗМ (271–110).



a



b

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности изломов ОЗМ (271-110) (а) и ОЗМ (271-30) (b)

Fig. 2. SEM-images of fracture surface of FRM (271-110) (a) and FRM (271-30) (b)

Следствием последнего также являются практически равные значения плотности ОЗМ при изменении содержания ДОФ, тогда как в случае ПМ плотность снижается соответственно увеличению содержания пластификатора (рис. 3);

2) линейное снижение твердости ПМ по Шору А при увеличении содержания ДОФ является закономерным (см. рис. 3). Снижение этого показателя лежит в основе методики определения эффективности пластификатора [31]. При добавлении наполнителей (при получении ОЗМ) наблюдается увеличение твердости только для составов ОЗМ (271–70) и ОЗМ (271–110) относительно ПМ. Для составов ПМ (271–30) и ОЗМ (271–30) значения твердости равны и составляют 76 усл. ед. Данное явление связано с тем, что наполнители усиливают связь между макромолекулами полимера, затрудняя их скольжение относительно друг друга [30].

При увеличении значения Кф (увеличении молекулярной массы) ПВХ происходит рост длины макромолекул, в результате прочность при растяжении как для ПМ, так и для ОЗМ увеличивается. Характер изменений прочности для двух типов материалов схож и представляет собой линейную зависимость от значения Кф (рис. 4). Снижение прочности ОЗМ относительно ПМ составляет около 26–28 %. Это является типичным при введении в ПВХ наполнителей с низкой поверхностной активностью относительно полимера, каким является окисленный графит. В результате при введении наполнителя адгезионная связь на поверхности «наполнитель–полимер» становится менее прочной,

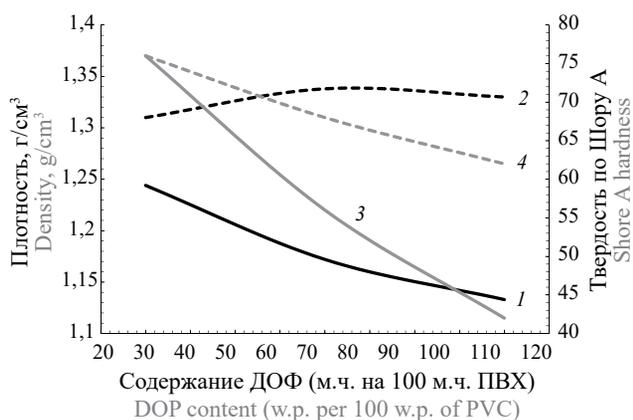


Рис. 3. Кривые зависимости плотности и твердости от содержания пластификатора: 1 и 2 — прочности ПМ и ОЗМ; 3 и 4 — твердости ПМ и ОЗМ соответственно
Fig. 3. Dependence of density and hardness on the DOP content: 1 and 2 — density of PM and FRM; 3 and 4 — hardness of PM and FRM respectively

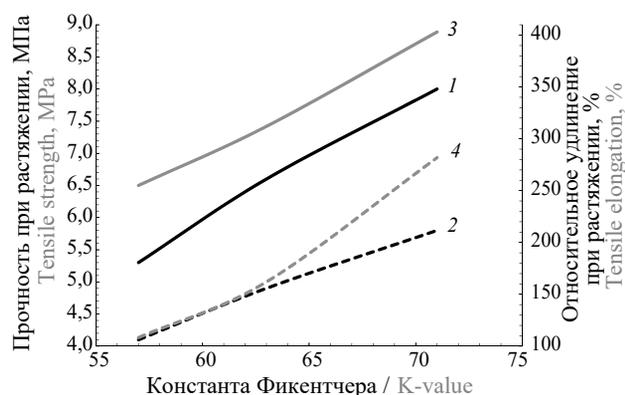


Рис. 4. Кривые зависимости прочности и относительного удлинения при растяжении от значения Кф: 1 и 2 — прочности ПМ и ОЗМ; 3 и 4 — относительного удлинения ПМ и ОЗМ соответственно
Fig. 4. Dependence of tensile strength and elongation on the K-value: 1 and 2 — strength of PM and FRM; 3 and 4 — elongation of PM and FRM, respectively

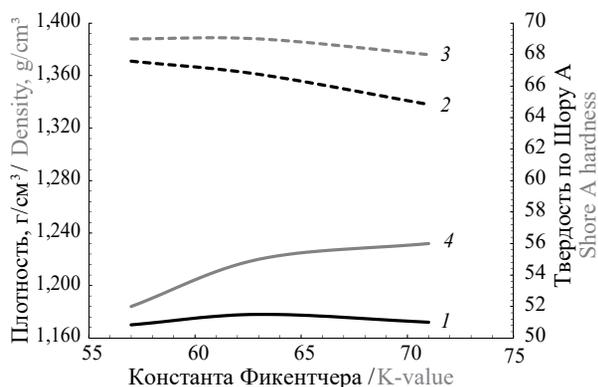
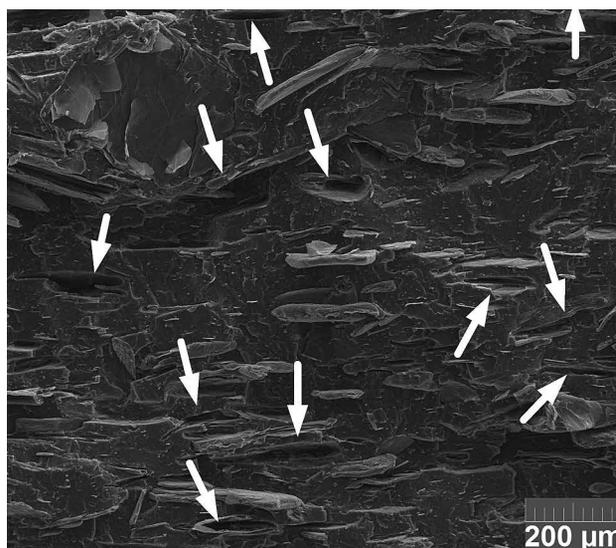
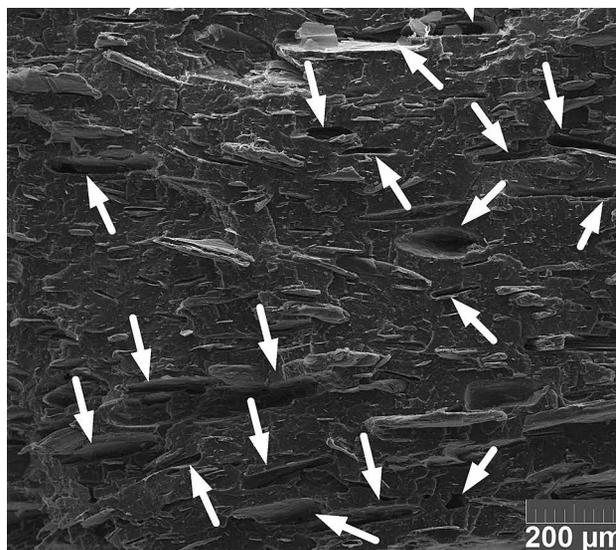


Рис. 5. Кривые зависимости плотности и твердости от значения Кф: 1 и 2 — прочности ПМ и ОЗМ; 3 и 4 — твердости ПМ и ОЗМ соответственно
Fig. 5. Dependence of density and hardness on the K-value: 1 and 2 — density of PM and FRM; 3 and 4 — hardness of PM and FRM respectively



a



b

Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности изломов ОЗМ (257–70) (а) и ОЗМ (271–70) (б)
Fig. 6. SEM-images of fracture surface of FRM (257–70) (a) and FRM (271–70) (b)

чем между макромолекулами в ПМ, даже в случае пластифицированных компаундов [30, 32].

При изменении молекулярной массы ПВХ значение плотности ПМ практически не меняется (рис. 5), тогда как для ОЗМ происходит снижение плотности, в результате образования более пористой и дефектной структуры в случае состава с ПВХ с большей молекулярной массой (рис. 6), который имеет более высокую вязкость при переработке (см. табл. 3). Как видно на рис. 5, значение твердости ПМ при увеличении Кф от 57 до 71 увеличивается на 4 усл. ед., тогда как для ОЗМ данный показатель практически не изменяется.

Поливинилхлорид обладает превосходными свойствами огнестойкости, которые обусловлены высоким содержанием хлора в составе полимера,

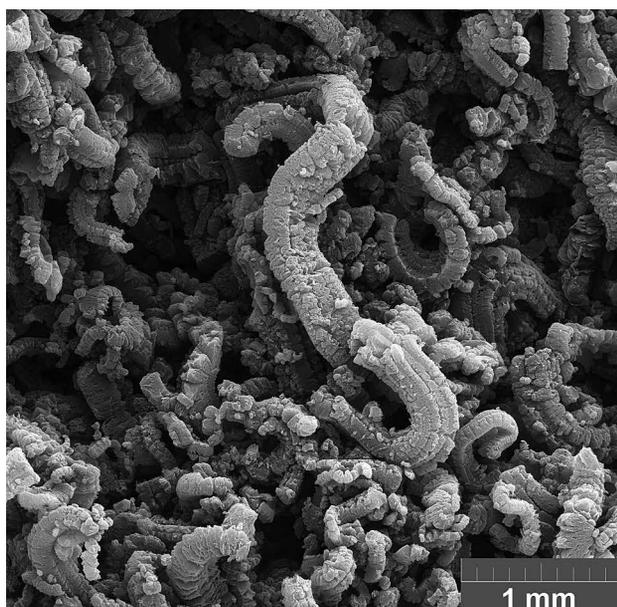


Рис. 7. СЭМ-изображение образца ОЗМ, вспененного в условиях термического удара при температуре 600 °С и изотермической выдержки в течение 8 мин

Fig. 7. SEM-image of FRM sample treated under thermal shock conditions at a temperature of 600 °C and isothermal exposure for 8 min

в результате чего ПВХ, как правило, не поддерживает горения после удаления источника тепла или пламени [33]. Добавление горючих пластификаторов приводит к снижению кислородного индекса и повышению воспламеняемости. Так, жесткий ПВХ имеет значение КИ 49,8 %, тогда как добавление горючего пластификатора ДОФ (КИ 16,4 [17]) в количестве 50 м.ч. ДОФ на 100 м.ч. снижает значение КИ пластика до 23,9 % [34]. При получении огнезащитных материалов на основе горючего ПВХ-пластика используются антипирены. В данном случае в качестве антипиренов в работе были использованы ультрадисперсный гидроксид алюминия и бисульфатный окисленный графит. Последний также является интумесцентным материалом, который при вспенивании образует «червеобразные» фрагменты пенографита (рис. 7).

При разложении этих антипиренов выделяется значительное количество газов: H₂O (для Al(OH)₃ [35]) и H₂O, SO₂, CO₂ и CO (для окисленного графита [36]), которые разбавляют горючие продукты разложения ОЗМ. Согласно полученным результатам, воспламеняемость ОЗМ не зависит от содержания горючего пластификатора и молекулярной массы ПВХ в рассматриваемом диапазоне и имеет критерий по UL94, равный V-0.

Важной характеристикой ОЗМ является температура начала разложения (вспенивания) и термостойкость. На рис. 8 приведены кривые потери массы для полимерного материала ПМ (271–70), Al(OH)₃, окисленного графита и ОЗМ (271–70).

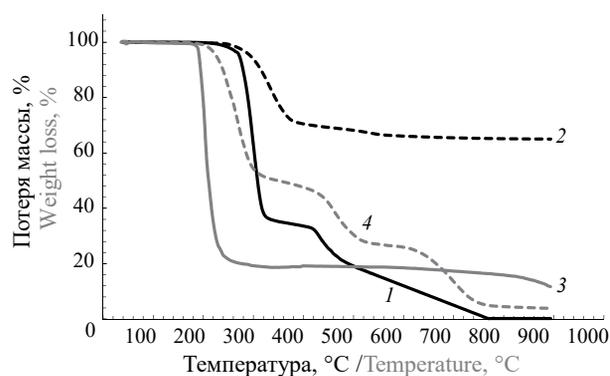


Рис. 8. Кривые потери массы материалов и антипиренов в окислительной атмосфере: 1 — ПМ (271–70); 2 — Al(OH)₃; 3 — окисленный графит; 4 — ОЗМ (271–70)

Fig. 8. Mass loss curves of materials and fire retardants in an oxidizing atmosphere: 1 — PM (271–70); 2 — Al(OH)₃; 3 — oxidized graphite; 4 — FRM (271–70)

В табл. 5 приведены показатели термостойкости (T_i и T_{max}) этих материалов.

Согласно данным табл. 5, при добавлении антипиренов в полимерный материал (при получении ОЗМ) температура начала разложения (T_i) снижается с 273 до 230 °C (на 43 °C), в то время как значение T_{max} практически не изменяется. Первое связано, главным образом, с наличием окисленного графита в составе ОЗМ, который в свободном состоянии начинает разлагаться уже при температуре 189 °C. Схожая тенденция наблюдается и для других ОЗМ (см. табл. 3 и 4). Следует отметить, что существует взаимосвязь между

Таблица 5. Показатели термостойкости (T_i и T_{max}) ПМ (271–70), окисленного графита, Al(OH)₃ и ОЗМ (271–70)

Table 5. Thermal resistance data (T_i and T_{max}) of PM (271–70), oxidized graphite, Al(OH)₃ and FRM (271–70)

Показатель Characteristic	ПМ (271–70) PM (271–70)	Al(OH) ₃	Окис- ленный графит Oxidized graphite	ОЗМ (271–70) FRM (271–70)
Темпера- тура начала разложения, T_i , °C Decompo- sition onset temperature, T_i , °C	273	290	189	230
Температура макси- мальной скорости разложения, T_{max} , °C Temperature of maximum decompo- sition rate, T_{max} , °C	296	332	206	301

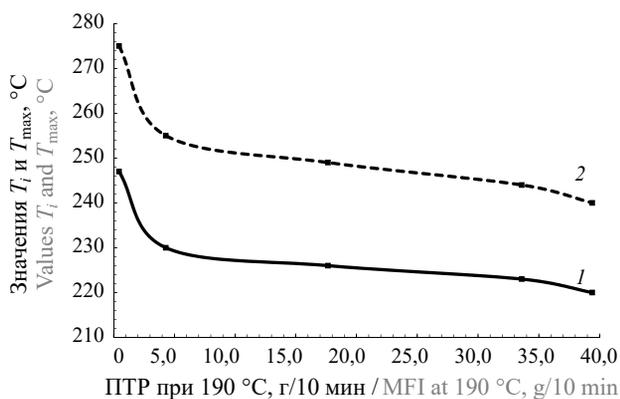


Рис. 9. Зависимость значений T_i (1) и T_{max} (2) для ОЗМ от ПТР соответствующего ПМ

Fig. 9. Dependence of T_i (1) and T_{max} (2) values for FRM on MFI of the corresponding PM

составом ПВХ-пластиката и показателями термостойкости, которая выражается в зависимости значений T_i и T_{max} для ОЗМ от вязкости соответствующего ПМ: в диапазоне ПТР от 4 до 40 г/10 мин она близка к линейной (рис. 9). Данное явление связано с кинетикой пенообразования на стадии разложения окисленного графита, которая определяется вязкостью полимерной матрицы. Ранее было установлено [37], что лимитирующей стадией процесса пенообразования является зародышеобразование в объеме жидкой фазы: зародыши газовых пузырьков образуются в объеме реагента при его переходе в вязкотекучее состояние с определенным значением вязкости. При вспенивании ОЗМ вязкость играет определяющую роль до момента начала образования перекрестных связей и циклических структур, которые приводят к формированию каркасного пенококка [38, 39]. На рис. 10 и 11 приведены зависимость степени расширения ОЗМ (FR) от значения ПТР соответствующего ПМ и динамика вспенивания различных ОЗМ в температурном интервале 300–800 °С. В заданном интервале температур наблюдается зависимость значения FR от ПТР, близкая к линейной. Для всех составов ОЗМ наблюдается падение степени расширения при температуре более 700 °С, что связано с окислением верхней части образца пенококка, которая, как правило, характеризуется наибольшей пористостью. Так, при увеличении продолжительности изотермической выдержки при 800 °С образца ОЗМ (271–110) с 8 до 16 мин высота образца уменьшается на 9,5 %. Кроме того, может иметь место уменьшение высоты образца при вспенивании в результате действия силы тяжести на участок ОЗМ, который находится в вязкотекучем состоянии. Известно, что структура пенококка интумесцентных материалов является неоднородной [40, 41]: верхняя часть образца является более пористой вследствие неоднородности нагрева (рис. 12). При испытании ОЗМ тепловой поток воздействует в первую очередь на «огневую»

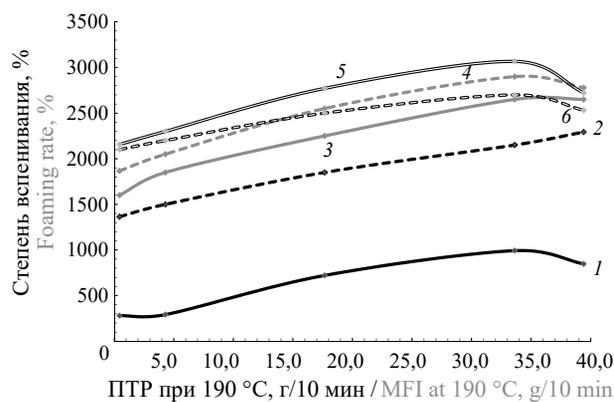


Рис. 10. Зависимость степени вспенивания ОЗМ от ПТР соответствующего ПМ при разных температурах: 1 — 300 °С; 2 — 400 °С; 3 — 500 °С; 4 — 600 °С; 5 — 700 °С; 6 — 800 °С

Fig. 10. Dependence of the foaming rate of the FRM on the MFI of the corresponding PM at different temperatures: 1 — 300 °С; 2 — 400 °С; 3 — 500 °С; 4 — 600 °С; 5 — 700 °С; 6 — 800 °С

сторону образца, которая наиболее быстро реагирует на тепловой поток. Далее вспененный слой действует как тепловой барьер, снижая скорость распространения тепла внутрь образца. Таким образом, при вспенивании ОЗМ в условиях термического удара максимальная скорость нагрева характерна только для верхней части образца. В структуре пенококка можно выделить три зоны: 1) рыхлая (наиболее пористая); 2) переходная и 3) плотная. Для всех типов ОЗМ наблюдается наличие всех трех зон. В случае ОЗМ (271–110) зона I имеет наибольшую высоту вследствие большего газовыделения, которое связано с высоким содержанием ДОФ. Согласно рис. 11, значение FR после 500 °С остается постоянным и при 800 °С незначительно снижается вследствие образования более пористой пены и ее окисления при изотермической выдержке.

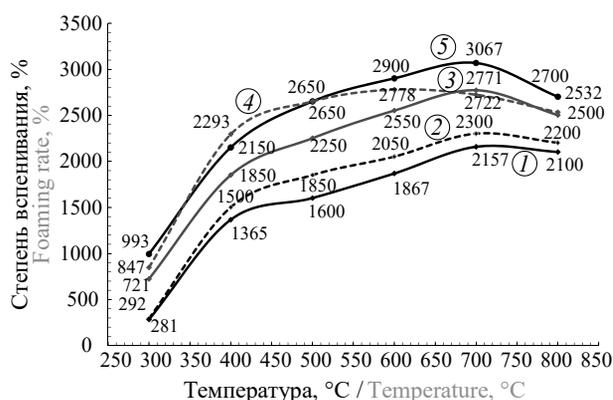


Рис. 11. Динамика вспенивания ОЗМ различного состава в температурном интервале 300–800 °С: 1 — ОЗМ (271–30); 2 — ОЗМ (271–70); 3 — ОЗМ (263–70); 4 — ОЗМ (271–110); 5 — ОЗМ (257–70)

Fig. 11. Foaming dynamics of different composition FRM in the temperature range 300–800 °С: 1 — FRM (271–30); 2 — FRM (271–70); 3 — FRM (263–70); 4 — FRM (271–110); 5 — FRM (257–70)

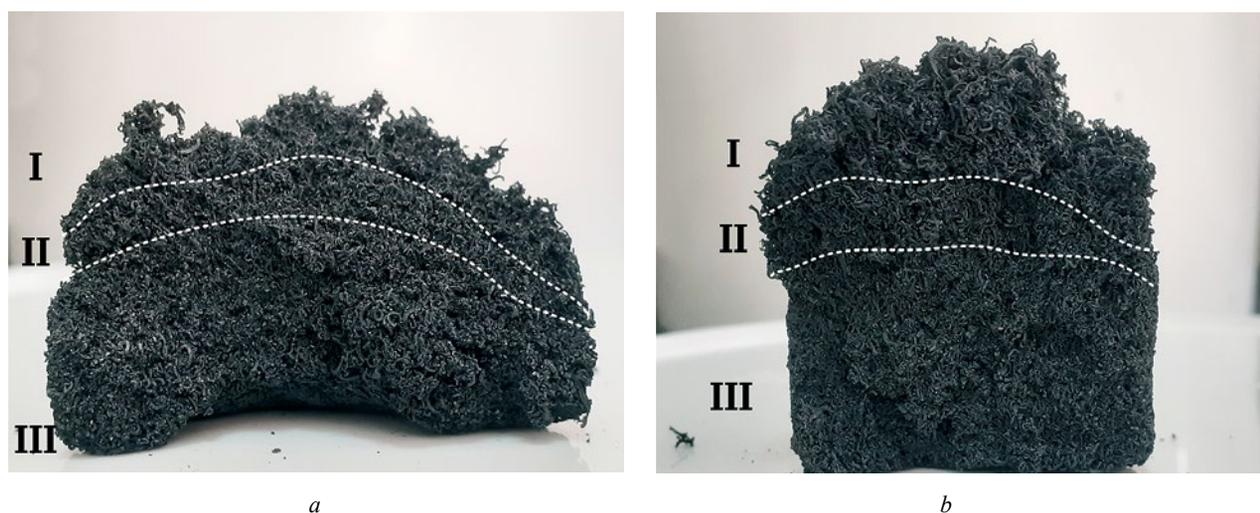


Рис. 12. Изображения поперечного сечения образцов пенококса, полученного в условиях термического удара при температуре 600 °С (8 мин) для ОЗМ (271–30) (а) и ОЗМ (271–110) (б): I — пористая зона; II — переходная зона; III — плотная зона
Fig. 12. Images of the cross section of foam char samples obtained under thermal shock conditions at a temperature of 600 °C (8 min) for FRM (271–30) (a) and FRM (271–110) (b): I — porous zone; II — transition zone; III — high density zone

Заключение и выводы

В результате проведенного исследования было установлено:

1) введение тригидрата алюминия и окисленного графита в полимерный материал на основе ПВХ приводит к ухудшению физико-механических свойств ОЗМ: в случае более вязких составов полимерного материала имеет место наличие более дефектной структуры в виде пор и отслоений как в самой матрице, так и на межфазной границе «полимер – наполнитель»;

2) термостойкость ОЗМ определяется, главным образом, наличием интумесцентного материала

(окисленного графита) в ОЗМ: при введении наполнителей в полимерный материал температура начала разложения снижается на 29–52 °С (в зависимости от состава пластиката);

3) процесс вспенивания ОЗМ на основе ПВХ-пластиката определяется вязкостью полимерного материала в его основе: в диапазоне ПТР до 40 г/10 мин (при 190 °С, 3,8 кг) наблюдается, как правило, прямая зависимость степени вспенивания ОЗМ от значения ПТР (при температурах в диапазоне от 300 до 800 °С);

4) на основании полученных результатов становится возможным прогнозировать свойства ОЗМ в зависимости от состава ПВХ-пластиката, а также содержания и природы наполнителей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Qu H., Wu W., Xie J., Xu J.* A novel intumescent flame retardant and smoke suppression system for flexible PVC // *Polymers for Advanced Technologies*. 2011. Vol. 22. Pp. 1174–1181. DOI: 10.1002/pat.1934
2. *Focke W.W., Muiambo H., Mhike W., Kruger H.J., Ofosu K.* Flexible PVC flame retarded with expandable graphite // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 100. Pp. 63–69. DOI: 10.1016/j.polyimdeggradstab.2013.12.024
3. *Coaker A.W.* Fire and flame retardants for PVC // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2003. Vol. 9. Vol. 3. Pp. 108–115. DOI: 10.1002/vnl.10072
4. *Lagreve C., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M.* Flame Retardant Polymer Materials Design for Wire and Cable Applications. In *Flame Retardant Polymeric Materials : a Handbook* / Edited by Y. Hu, X. Wang. Boca Raton : Taylor and Francis Group, 2020. 294 p. DOI: 10.1201/b22345-14
5. *Халтуринский Н.А., Новиков Д.Д., Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Рудакова Т.А.* Влияние интумесцентных антипиренов на горючесть ПВХ пластикатов // *Химическая физика и мезоскопия*. 2009. Т. 11. № 1. С. 22–27. EDN: PJLTP.
6. *Фиалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М. : Аспект Пресс, 1997. С. 365.
7. *Кропачев Р.В., Новокионов В.В., Вольфсон С.И., Михайлова С.Н.* Терморасширяющиеся полимерные композиционные материалы // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18. № 5. С. 60–63.
8. *Nobuatsu W., Satoshi K., Hiroki I.* Thermal Decomposition of Graphite Fluoride. I. Decomposition Products of Graphite Fluoride, (CF)_n in a Vacuum // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1980. Vol. 53. Vol. 10. Pp. 2731–2734. DOI: 10.1246/bcsj.53.2731

9. Саудиаминов М.И. Термолиз графита, интеркалированного азотной кислотой, в различных газовых средах : дис. ... канд. хим. наук. М., 2013. С. 10–48.
10. Сорокина Н.Е. Интеркалированные соединения графита с кислотами: синтез, свойства, применение : дис. ... д-ра хим. наук. М., 2007. С. 182–190.
11. Chung D.D.L. Exfoliation of graphite // *Journal of Materials Science*. 1987. Vol. 22. Pp. 4190–4198. DOI: 10.1007/BF01132008
12. Camino G., Duquesne S., Delobel R., Eling B., Lindsay C., Roels T. Mechanism of Expandable Graphite Fire Retardant Action in Polyurethanes // *ACS Symposium Series*. 2001. Vol. 797. Pp. 90–109. DOI: 10.1021/bk-2001-0797.ch008
13. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Токарева Е.В. Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций // *Пластические массы*. 2020. № 9–10. С. 35–39. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-35-39
14. Марков А.В., Тахсин А. Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом // *Тонкие химические технологии*. 2014. Т. 9. № 3. С. 79–85.
15. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом // *Тонкие химические технологии*. 2013. Т. 8. № 6. С. 99–102.
16. Wypych G. PVC // *Degradation and Stabilization*. Toronto : ChemTec Publishing, 2020. Pp. 8, 258, 345–355. DOI: 10.1016/C2019-0-00335-4
17. 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/Fire and Explosion Safety*. 2013. Т. 22. № 10. С. 25–33. eLIBRARY ID: 20405994.
18. Ушков В.А., Лалаян В.М., Ломакин С.М., Невзоров Д.И. Горючесть и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов с разлагающимися минеральными наполнителями // *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety*. 2013. Т. 22. № 8. С. 15–24. eLIBRARY ID: 20349093.
19. Griffin G., Bicknell A.D., Brown T.J. Studies on the Effect of Atmospheric Oxygen Content on the Thermal Resistance of Intumescent, Fire-Retardant Coatings // *Journal of Fire Sciences*. 2005. Vol. 23. Issue 4. Pp. 303–328. DOI: 10.1177/0734904105048598
20. US Patent, No. US 6470635 B2. Coupling assembly with intumescent material / K.R. Cornwall. Publ. date 29.10.2002.
21. Canadian Patent, No. CA 2351262 A1. Composition for molded fire stop / F. Xing, M. Harle, B. Didone. Publ. date 22.12.2002
22. EU Patent, No. EP 2397514 A2. Firestop composition comprising thermoplastic, intumescent, and flame retardants / Zhvanetskiy I., Page J.B., Bernt K. Publ. date 21.12.2011.
23. US Patent, No. US 7676991 B2. Fire collar / J.W.G. Truss. Publ. date 16.03.2016.
24. US Patent, No. US 20200056073 A1. Intumescent Firestop Tape Construction / J.C. Hulteen, G.W. Frost, R.J. Haffner, E.L. Schmidt. Publ. date 20.02.2020.
25. EU Patent, No. EP 0745751 A2. Intumescent strip. P.L. Boot. Publ. date 08.09.1999.
26. US Patent, No. US 20030035912 A1. Intumescent fire-protection strips jacketed on three sides and combined cold-and hot-gas seals / H. Horacek. Publ. date 04.05.2004.
27. EU Patent, No. EP 0879870 B1. Intumescent sealing and cover sections / H.Dr. Horacek. publ. date 29.08.2001.
28. EU Patent, No. EP 0879870 B1. Intumescent sealing and cover sections / H.Dr. Horacek. publ. date 29.08.2001.
29. Wypych G. Introduction in : handbook of Plasticizers. 3rd Edition / Edited by Wypych G. Toronto : ChemTec Publishing, 2017. Pp. 1–6. DOI: 10.1016/B978-1-895198-97-3.50003-2
30. Гузев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. СПб. : Научные основы и технологии, 2012. С. 95–130.
31. Краускопф Л.Г., Годвин А. Пластификаторы. Глава 5. ПВХ (Поливинилхлорид). Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка / под ред. Д. Саммерс, Ч. Уилки, Ч. Даниэлс. СПб. : Профессия, 2007. С. 218–220.
32. Гуткович С.А. Особенности получения и применения поливинилхлорида с различными физико-химическими характеристиками : дис. ... д-ра техн. наук. М., 2011. С. 181–203.
33. Vocchini S., Camino G. Halogen-containing flame retardants. Chapter 4 in: *Fire Retardancy of Polymeric Materials* / Ed. by C.A. Wilkie, A.B. Morgan. 2nd ed. Boca Raton, FL : CRC Press, 2010. Pp. 75–105. DOI: 10.1201/9781420084009-c4
34. Carty P., White S. The effect of DOP plasticizer on smoke formation in poly(vinyl chloride) // *Polymer*. 1992. Vol. 33. Issue 5. Pp. 1110–1111. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90033-S
35. Murphy J. Additives for Plastics Handbook. Second Edition. Oxford : Elsevier, 2001. Pp. 115–140. DOI: 10.1016/B978-1-85617-370-4.X5000-3

36. Muir K., Liggat J.J., O'Keeffe L. Thermal volatilisation analysis of graphite intercalation compound fire retardants // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. Vol. 148. Pp. 1905–1920. DOI: 10.1007/s10973-022-11804-8
37. Архангельский И.В., Годунов И.А., Яшин Н.В., Нагановский Ю.К., Шорникова О.Н. Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов // *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety*. 2020. Т. 29. № 5. С. 71–81. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81
38. Camino G., Lomakin S. Intumescent materials. Chapter 10 in: *Fire Retardant Materials* / Edited by A.R. Horrocks, D. Price. Cambridge : Woodhead Publishing, 2001. Pp. 318–336. DOI: 10.1533/9781855737464.318
39. Лавров Н.А., Колерт К., Ксенофонтов В.Г., Лаврова Т.В., Белухичев Е.В. О механизме деструкции поливинилхлорида // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2012. № 16 (42). С. 031–035. eLIBRARY ID: 18322320.
40. Luangtriratana P., Kandola B.K., Duquesne S., Bourbigot S. Quantification of Thermal Barrier Efficiency of Intumescent Coatings on Glass Fibre-Reinforced Epoxy Composites // *Coatings*. 2018. Vol. 8. Issue 347. Pp. 1–18. DOI: 10.3390/coatings8100347
41. Okuy G., Naik A.D., Samyn F., Jimenez M., Bourbigot S. Fractal conceptualization of intumescent fire barriers, toward simulations of virtual morphologies // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9(1872). Pp. 1–16. DOI: 10.1038/s41598-019-38515-9

REFERENCES

1. Qu H., Wu W., Xie J., Xu J. A novel intumescent flame retardant and smoke suppression system for flexible PVC. *Polymers for Advanced Technologies*. 2011; 22:1174-1181. DOI: 10.1002/pat.1934
2. Focke W.W., Muiambo H., Mhike W., Kruger H.J., Ofosu K. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite. *Polymer Degradation and Stability*. 2014; 100:63-69. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.024
3. Coaker A.W. Fire and flame retardants for PVC. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2003; 9(3):108-115. DOI: 10.1002/vnl.10072
4. Lagreve C., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M. *Flame Retardant Polymer Materials Design for Wire and Cable Applications*. In *Flame Retardant Polymeric Materials : a Handbook*. Edited by Y. Hu, X. Wang. Boca Raton, Taylor and Francis Group. 2020; 294. DOI: 10.1201/b22345-14
5. Khalturinskiy N.A., Novikov D.D., Zhorina L.A., Kompanietz L.V., Rudakova T.A. The Effect of the Intumescent F.R. on the Flammability of PVC Plasticates. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2009; 11(1):22-27. (rus).
6. Fialkov A.S. *Carbon, interlayer compounds and composites based on it*. Moscow, Aspect Press. 1997; 365 (rus).
7. Kropachev R.V., Novokshonov V.V., Wolfson S.I., Mikhailova S.N. Thermal-expandable polymer composite materials. *Herald of technological university*. 2015; 18(5):60-63 (rus).
8. Nobuatsu W., Satoshi K., Hiroki I. Thermal Decomposition of Graphite Fluoride. I. Decomposition Products of Graphite Fluoride, (CF)_n in a Vacuum. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1980; 53(10):2731-2734. DOI: 10.1246/bcsj.53.2731
9. Saidaminov M.I. *Thermolysis of graphite intercalated with nitric acid in various gas environments : PhD thesis in chemistry*. Moscow, 2013; 10-48 (rus).
10. Sorokina N.E. *Intercalated graphite compounds with acids: synthesis, properties, application : Doctor thesis in chemistry*. Moscow, 2007; 182-190 (rus).
11. Chung D.D.L. Exfoliation of graphite. *Journal of Materials Science*. 1987; 22:4190-4198. DOI: 10.1007/BF01132008
12. Camino G., Duquesne S., Delobel R., Eling B., Lindsay C., Roels T. Mechanism of Expandable Graphite Fire Retardant Action in Polyurethanes. *ACS Symposium Series*. 2001; 797:90-109. DOI: 10.1021/bk-2001-0797.ch008
13. Markov A.V., Tahseen A. Saki, Tokareva E.V. The effect of the decomposition of porophore azodicarbonamide on the foaming process of polymer compositions. *Plasticheskie massy*. 2020; 9-10:35-39. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-35-39 (rus).
14. Markov A.V., Tahseen A. Saki. The Influence of Technological Additives on the Foaming Process of Rigid Polyvinylchloride Compositions with Azodicarbonamide. *Fine Chemical Technologies*. 2014; 9(3):79-85 (rus).
15. Markov A.V., Tahseen A. Saki, Uglicheva A.Yu. Features of foaming rigid polyvinyl chloride compositions with azodicarbonamide. *Fine Chemical Technologies*. 2013; 8(6):99-102 (rus).
16. Wypych G. *PVC. Degradation and Stabilization*. Toronto, ChemTec Publishing, 2020; 8, 258, 345-355. DOI: 10.1016/C2019-0-00335-4
17. Ushkov V.A., Lalayan V.M., Nevzorov D.I., Lomakin S.M. The Effect of Phthalate and Phosphorus Plasticizer for Flammability and Smoke-Forming Ability of Polymer Composite Materials. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2013; 22(10):25-33. eLIBRARY ID: 20405994 (rus).

18. Ushkov V.A., Lalayan V.M., Lomakin S.M., Nevzorov D.I. Flammability and smoke generation ability of polymer composite materials with degradable mineral fillers. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2013; 22(8):15-24. eLIBRARY ID: 20349093 (rus).
19. Griffin G., Bicknell A.D., Brown T.J. Studies on the Effect of Atmospheric Oxygen Content on the Thermal Resistance of Intumescent, Fire-Retardant Coatings. *Journal of Fire Sciences*. 2005; 23(4):303-328. DOI: 10.1177/0734904105048598
20. Cornwall K.R. *Coupling assembly with intumescent material*. US Patent, No. US 6470635 B2, publ. date 29.10.2002.
21. Xing F., Harle M., Didone B. *Composition for molded fire stop*. Canadian Patent, No. CA 2351262 A1, publ. date 22.12.2002.
22. Zhvanetskiy I., Page J.B., Bernt K. *Firestop composition comprising thermoplastic, intumescent, and flame retardants*. EU Patent, No. EP 2397514 A2, publ. date 21.12.2011.
23. Truss J.W.G. *Fire collar*. US Patent, No. US 7676991 B2, publ. date 16.03.2016.
24. Hulteen J.C., Frost G.W., Haffner R.J., Schmidt E.L. *Intumescent Firestop Tape Construction*. US Patent, No. US 20200056073 A1, publ. date 20.02.2020.
25. Boot P.L. *Intumescent strip*. EU Patent, No. EP 0745751 A2, publ. date 08.09.1999.
26. Horacek H. *Intumescent fire-protection strips jacketed on three sides and combined cold-and hot-gas seals*. US Patent, No. US 20030035912 A1, publ. date 04.05.2004.
27. Stalker I.G. *Seal for mounting to door frame*. EU Patent, No. EP 2378048 A1, publ. date 19.10.2011.
28. Horacek H.Dr. *Intumescent sealing and cover sections*. EU Patent, No. EP 0879870 B1, publ. date 29.08.2001.
29. Wypych G. *Introduction in : handbook of Plasticizers*. 3rd Edition. Edited by G. Wypych. Toronto, ChemTec Publishing. 2017; 1-6. DOI: 10.1016/B978-1-895198-97-3.50003-2
30. Guzeev V.V. *Structure and properties of filled PVC*. Saint Petersburg, Scientific foundations and technologies, 2012; 95-130 (rus).
31. Krauskopf L.G., Godvin A. Plasticizers Chapter 5. *PVC (Polyvinyl chloride). Preparation, additives and fillers, copolymers, properties, processing*. Edited by J. Summers, C. Wilkie, C. Daniels. Saint Petersburg, Profession, 2007; 218-220 (rus).
32. Gutkovich S.A. *Features of the production and use of polyvinyl chloride with various physical and chemical characteristics : Doctor thesis of Technical Sciences*. Moscow, 2011; 181-203 (rus).
33. Bocchini S., Camino G. *Halogen-containing flame retardants*. Chapter 4 in: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Edited by C.A. Wilkie, A.B. Morgan 2nd ed. Boca Raton, FL, CRC Press, 2010; 75-105. DOI: 10.1201/9781420084009-c4
34. Carty P., White S. The effect of DOP plasticizer on smoke formation in poly(vinyl chloride). *Polymer*. 1992; 33(5):1110-1111. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90033-S
35. Murphy J. *Additives for Plastics Handbook*. Second Edition. Oxford, Elsevier, 2001; 115-140. DOI: 10.1016/B978-1-85617-370-4.X5000-3
36. Muir K., Liggat J.J., O'Keeffe L. Thermal volatilisation analysis of graphite intercalation compound fire retardants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023; 148:1905-1920. DOI: 10.1007/s10973-022-11804-8
37. Arkhangelsky I.V., Godunov I.A., Yashin N.V., Naganovskii Y.K., Shornikova O.N. The kinetics of intumescent flame retardant foaming. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2020; 29(5):71-81. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81 (rus).
38. Camino G., Lomakin S. *Intumescent materials*. Chapter 10 in: *Fire Retardant Materials*. Edited by A.R. Horrocks, D. Price. Cambridge, Woodhead Publishing, 2001; 318-336. DOI: 10.1533/9781855737464.318
39. Lavrov N.A., Collart K., Ksenofontov V.G., Lavrova T.V., Belukhichev E.V. About the mechanism of destruction of polyvinyl chloride. *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology*. 2012; 16(42):031-035. eLIBRARY ID: 18322320 (rus).
40. Luangtriratana P., Kandola B.K., Duquesne S., Bourbigot S. Quantification of Thermal Barrier Efficiency of Intumescent Coatings on Glass Fibre-Reinforced Epoxy Composites. *Coatings*. 2018; 8(347):1-18. DOI: 10.3390/coatings8100347
41. Okyay G., Naik A.D., Samyn F., Jimenez M., Bourbigot S. Fractal conceptualization of intumescent fire barriers, toward simulations of virtual morphologies. *Scientific Reports*. 2019; 9(1872):1-16. DOI: 10.1038/s41598-019-38515-9

Поступила 27.09.2023, после доработки 04.10.2023;

принята к публикации 09.10.2023

Received September 27, 2023; Received in revised form October 4, 2023;

Accepted October 9, 2023

Информация об авторах

ГАЛИГУЗОВ Андрей Анатольевич, младший научный сотрудник, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11; научный сотрудник, АО УНИХИМТЕК, Россия, 142181, Московская область, г. Подольск, мкр. Климовск, ул. Заводская, 2; ORCID: 0000-0002-5675-3891; e-mail: agaliguzov@yandex.ru

СЕРДАН Анхель Анхелевич (мл.), канд. хим. наук, научный сотрудник, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11; ORCID: 0009-0000-7607-3298; e-mail: cerdantu@gmail.com

ЯШИН Николай Владимирович, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11; ORCID: 0000-0002-2232-8192; e-mail: yashin.ni.v@gmail.com

АВДЕЕВ Виктор Васильевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии и новых материалов, химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11; ORCID: 0000-0001-5573-2987; e-mail: avdeev@highp.chem.msu.ru

Вклад авторов:

Галигузов А.А. — концепция исследования; проведение экспериментов; анализ результатов; подготовка графической части; работа с редакцией.

Сердан А.А. (мл.) — консультация по написанию отдельных разделов.

Яшин Н.В. — написание введения, заключения; доработка текста.

Авдеев В.В. — научное руководство.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors

Andrey A. GALIGUZOV, Low Researcher, Division of Chemical Technology and New Materials, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Leninskie Gory, 1/11, Moscow, 119234, Russian Federation; Researcher, JSC UNICHIMTEK, Zavodskaya St., 2, mkr. Klimovsk, Podolsk, Moscow Region, 142181, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-5675-3891; e-mail: agaliguzov@yandex.ru

Angel A. SERDAN (jr.), Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Division of Chemical Technology and New Materials, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/11, Moscow, 119234, Russian Federation; ORCID: 0009-0000-7607-3298; e-mail: cerdantu@gmail.com

Nikolay V. YASHIN, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Division of Chemical Technology and New Materials, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/11, Moscow, 119234, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-2232-8192; e-mail: yashin.ni.v@gmail.com

Viktor V. AVDEEV, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Division of Chemical Technology and New Materials, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/11, Moscow, 119234, Russian Federation; ORCID: 0000-0001-5573-2987; e-mail: avdeev@highp.chem.msu.ru

Contribution of the authors:

Andrey A. Galiguzov — the concept of the study; conducting the experiments; analysis of the results; preparation of the graphic part; work with the editors.

Angel A. Serdan (jr.) — consultation on writing individual sections.

Nikolay V. Yashin — writing the introduction, conclusion; revision of the text.

Viktor V. Avdeev — scientific guidance.

The authors declare no conflicts of interests.