

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036203**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.14

(51) Int. Cl. **G08B 17/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201890486

(22) Дата подачи заявки
2016.08.10

(54) КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

(31) **2015133303**

(56) JPH-A-0666648

(32) **2015.08.10**

US-A-4230808

(33) **RU**

EP-A1-2249323

(43) **2018.07.31**

(86) **PCT/RU2016/000530**

(87) **WO 2017/026921 2017.02.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ТЕРМОЭЛЕКТРИКА" (RU)**

(72) Изобретатель:

Лесив Алексей Валерьевич (RU)

(74) Представитель:

**Котлов Д.В., Яремчук А.А., Черняев
М.А. (RU)**

(57) Изобретение относится к средствам контроля за предпожарными ситуациями, возникающими в результате локальных перегревов электрооборудования, и предназначено для предупреждения пожаров, возникающих в результате подобных неисправностей, в частности неисправностей в электрических розетках. Сущность изобретения: полимерный композиционный материал, полимерная матрица которого состоит из термореактивного полимера, заполнен одорантом, которым являются диоксид серы, низшие меркаптаны, диалкилсульфиды, диалкилдисульфиды или их смеси, и имеет температуру взрывного разрушения в диапазоне 80-200°C, может применяться для формирования сигнала о локальных перегревах электрооборудования. В некоторых вариантах изобретения одоранты в чистом виде или в виде раствора могут находиться внутри микрокапсул с оболочкой из полимерного материала, распределенных в полимерной матрице. В других вариантах изобретения полимерный композиционный материал представляет собой полимерный гель, образованный частицами сшитого полимера, набухшими в растворе одоранта, помещенный в полимерную матрицу. В других вариантах изобретения полимерный композиционный материал представляет собой частицы сорбента с сорбированным на них одорантом, помещенные в полимерную матрицу. В других вариантах изобретения полимерный композиционный материал представляет собой частицы пористого полимера с порами закрытого типа или каналами, заполненными одорантом или раствором одоранта, помещенные в полимерную матрицу.

B1

036203

036203

B1

Область техники изобретения

Изобретение относится к материалам, пригодным для применения в средствах контроля за предпожарными ситуациями, возникающими в результате локальных перегревов электрооборудования, и предназначено для предупреждения пожаров, возникающих в результате подобных неисправностей.

Уровень техники

На сегодняшний день более 20% всех пожаров возникает по причине нарушений в работе электрооборудования и электрических устройств. Чаще всего возгорание возникает в области электрических контактов.

Как правило, возникновение пожара не происходит спонтанно. Обычно ему предшествует длительное разрушение провода в местах соединения. При этом резкого увеличения силы тока, как при коротком замыкании, не возникает, поэтому электромагнитные расцепители, используемые в современных автоматических выключателях, не могут быть использованы для защиты в подобных ситуациях.

Так, при плохом контакте в розетках или распределительных щитах возникает повышенное сопротивление, а, следовательно, и источник повышенной температуры. Провод под действием теплового расширения деформируется, а множественные циклы нагрева и остывания делают его деформацию критичной. В месте зажима провод становится тоньше, происходит его окисление. Следствием этого является дальнейшее увеличение сопротивления в месте соединения и в результате еще большее увеличение нагрева. В конечном счете это может привести к возникновению пожара.

Во избежание подобных ситуаций целесообразно иметь простой метод, позволяющий обнаружить подобный дефект на ранней стадии, поскольку устранение причины перегрева значительно менее ресурсоемко и трудозатратно, чем ликвидация последствий пожара.

В уровне техники известны различные извещатели предпожарных ситуаций, представляющие собой функциональные аналоги материала по настоящему изобретению.

Так, известен способ диагностики предпожарной ситуации и предотвращения возникновения пожара, включающий измерение интенсивности монохроматического излучения, испускаемого импульсным источником на частоте его поглощения продуктами термодеструкции идентифицируемых материалов, и выработку управляющего сигнала на подачу пожарной тревоги при превышении значений концентраций их допустимых величин [1].

К недостаткам известного способа можно отнести его невысокую надежность, большую вероятность ложных срабатываний, а также недостаточно раннее обнаружение возгораний, что обусловлено выработкой управляющего сигнала без учета скорости нарастания концентрации и оценкой пожароопасной ситуации по концентрациям недостаточного количества контролируемых газовых компонентов.

Известны способ и устройство для обнаружения предпожарной ситуации, основанные на инфракрасной спектроскопии. Устройство содержит оптически сопряженные источник и приемник излучения, связанный с первым усилителем, и схему обработки, которая содержит два приемника излучения, второй и третий усилители, которые вместе с первым усилителем через соответствующие блоки допустимых концентраций пожароопасных компонентов соединены с аналого-цифровым преобразователем, выход которого подсоединен через микропроцессор и цифроаналоговый преобразователь к блоку сигнализации, при этом второй выход микропроцессора подключен к монитору. Оно предназначено для обнаружения продуктов термического разложения разнообразных органических материалов, образующихся под воздействием нештатного источника тепла, который может возникать, в частности, в результате искрения или короткого замыкания в электрокоммутиационном оборудовании [2].

Недостатком известного технического решения являются то, что оно реагирует на появление газов и дыма, сопутствующих уже начавшемуся возгоранию, т.е. подает сигнал уже после начала возгорания.

Известно устройство, представляющее из себя распределительную коробку, содержащую датчик изменения температуры, подключенный к блоку управления микропроцессора [3].

Недостатком данного устройства является его относительно высокая стоимость, а также то, что оно не обеспечивает непрерывный контроль любой точки электрической сети или электроустановки.

В качестве альтернативного метода диагностики предпожарной ситуации предлагается нанесение на токопроводящую деталь специального состава, который при нагреве выше определенной температуры выделяет одорант - вещество, имеющее специфический предупреждающий запах.

Одоранты в настоящее время применяются для придания предупреждающего запаха природному газу и сжиженным газам, используемым в промышленности. Они позволяют обнаруживать утечки в газовых коммуникациях и аппаратах, а также присутствие газов в производственных и жилых помещениях задолго до момента их накопления до взрывоопасных или токсичных концентраций. В качестве одорантов обычно используют серосодержащие соединения: меркаптаны (метилмеркаптан, этилмеркаптан, пропилмеркаптан, изопропилмеркаптан и др.) и сульфиды (диметилсульфид, диэтилсульфид, диметилдисульфид и др.). Более интенсивным и устойчивым запахом по сравнению с отдельными составляющими обладают смеси из нескольких одорантов.

Поскольку одоранты обладают очень сильным запахом, они должны храниться герметично и высвобождаться строго в момент нагрева электропроводки. В качестве системы, высвобождающей одоранты при нагревании, можно использовать полимерный композиционный материал, имеющий температуру

взрывного разрушения в диапазоне 80-200°C, включающий в себя одоранты в качестве наполнителей.

Структурными аналогами материала по изобретению являются композиционные пожаротушащие материалы, содержащие огнегасящие агенты.

Известна композиция для огнегасящего покрытия, включающая микрокапсулированный 1,2-дибромтетрафторэтан (хладон R-114B2) с оболочкой из отвержденного желатина в связующем, содержащем эпоксидную смолу, эпоксидированный полиоксихлорпропиленовый эфир глицерина и полиэтиленполиамин [4].

Известен огнегасящий состав, содержащий микрокапсулы с ядром из огнегасящего агента, которым являются галогенуглероды, окруженного оболочкой из полимерного материала, распределенные в полимерном связующем. При этом полимерным связующим являются водорастворимые или водонерастворимые полимеры в виде растворов или дисперсий в воде или органических растворителях соответственно. Материалом оболочки является полимочевина и/или полиуретан на основе преполимера полиизоцианата. Микрокапсулы имеют различающиеся размеры в диапазоне 2,0-100,0 мкм [5].

Наиболее близким структурным аналогом является микрокапсулированный огнегасящий агент, содержащий микрокапсулы, имеющие ядро из огнегасящей жидкости, размещенное внутри сферической полимерной оболочки, выполненной из отвержденного пространственно сшитого полимерного материала и содержащей наночастицы минерального наполнителя в форме пластинок, имеющих толщину 1-5 нм, причем указанный агент обладает способностью взрывоподобного разрушения в диапазоне температур 90-230°C. Микрокапсулы могут иметь внешний диаметр в диапазоне 50-400 мкм и ядро из огнегасящей жидкости, по массе составляющей 75-95% от массы микрокапсулы, в качестве которой используют бромсодержащую или фторбромсодержащую огнегасящую жидкость, перфторэтил-перфторизопротил-кетон и/или дибромметан, или смесь огнегасящих жидкостей, выбранных из группы, включающей перфторэтил-перфторизопротил-кетон, дибромметан, бромзамещенные углеводороды, фтор бромзамещенные углеводороды в жидком состоянии. Сферическая полимерная оболочка может быть выполнена, например, из комплекса поливинилового спирта и мочевино-резорцино-формальдегидной смолы или терморезистивного желатина, и может содержать минеральный наполнитель в количестве 1-5% от массы оболочки в виде наноразмерных пластинок из натурального алюмосиликата монтмориллонита или его аналогов в эксфолинированном состоянии. Указанные микрокапсулы могут быть использованы для пожаротушения в составе огнегасящего композиционного конструкционного материала [6].

Таким образом, все описанные композиционные пожаротушащие материалы предназначены для ликвидации возникшего возгорания, а не для его предупреждения, которое является наиболее эффективным способом борьбы с пожаром.

Использование композиционных материалов, содержащих одоранты, для обнаружения неисправностей электрооборудования описано в заявке на патент Японии [7]. Недостатком предложенной композиции является использование термопластичных полимеров. При разогреве теплогенерирующей детали выше температуры размягчения или плавления термопластичного полимера возможно его отслоение или стекание на части электрооборудования, например на изоляции проводки, нарушение которой может привести к короткому замыканию. Кроме того, в описании патентного документа [7] указывается, что выделение одоранта из предлагаемых полимерных композиций происходит вследствие плавления материала. Это обстоятельство может сопровождаться неблагоприятными для электрики последствиями, такими как пенообразование и разбрызгивание полимерной массы выделяющимся газом. Попадание горячей вспененной массы, разбрызгиваемых капель полимера или расплава полимера, стекающего с наклейки на соседние контакты, электрооборудование, вентиляторы, датчики может привести к неисправности или даже воспламенению. Кроме того, для регистрации предпожарных ситуаций одним из наиболее значимых критериев является скорость срабатывания системы в целом. Для этого газ должен выделяться в значительном количестве при достижении критической температуры и быстро распределяться по объему. Это возможно только в случае вскрытия материала с большим избыточным давлением газа внутри капсулы (пор). В этом случае газ практически мгновенно выходит из материала, не сорбируется на нем и достигает датчика за минимальное время. Вскрытие пор, происходящее вследствие плавления полимера, может сопровождаться переходом одоранта в термопластичную композицию (например, растворение) или создавать пенный слой. В этом случае испарение газа с поверхности также будет протекать медленнее и не приводит к разовому переходу основного количества газа, заключенного в изделии, в газовую фазу.

Материал, описанный в указанном патентном документе JP 6-66648 [7], рассматривается авторами как наиболее близкий аналог настоящего изобретения, известный из уровня техники (прототип).

Описание изобретения

Целью настоящего изобретения является создание стабильного и безопасного при использовании полимерного композиционного материала, применимого для раннего обнаружения предпожарных ситуаций, возникающих в результате локальных перегревов электрооборудования, когда нагрев проводов или электрических контактов превышает допустимые эксплуатационные параметры (>100°C), но еще не достигает того уровня, при котором происходит термодеструкция материалов, способных к возгоранию (>250°C).

Данная цель достигается за счет того, что для формирования сигнала о локальных перегревах элек-

трооборудования используется полимерный композиционный материал, полимерная матрица которого образована термореактивным полимером, заполненным одорантом, которым являются диоксид серы, низшие меркаптаны, диалкилсульфиды, диалкилдисульфиды или их смеси, имеющий температуру взрывного разрушения в диапазоне 80-200°C.

Техническим результатом заявленного решения является существенное повышение вероятности обнаружения предпожарной ситуации на ранней стадии.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 приведены результаты термогравиметрического анализа микрокапсулированного композиционного материала по изобретению, полученного согласно примеру 1.

На фиг. 2 приведены результаты термогравиметрического анализа композиционного материала по изобретению, полученного согласно примеру 2.

На фиг. 3 приведены результаты термогравиметрического анализа композиционного материала по изобретению, полученного согласно примеру 3.

На фиг. 4 приведены результаты термогравиметрического анализа композиционного материала по изобретению, полученного согласно примеру 4.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к полимерному композиционному материалу, заполненному одорантом, которым является диоксид серы, низшие меркаптаны, диалкилсульфиды, диалкилдисульфиды или их смеси, имеющему температуру взрывного разрушения в диапазоне 80-200°C, применяемого для раннего обнаружения предпожарных ситуаций, возникающих в результате локальных перегревов электрооборудования.

Отличительной особенностью материала является использование в качестве полимерной матрицы термореактивных полимеров. Использование термореактивных полимеров позволяет устранить ряд недостатков, свойственных прототипу. Термореактивные полимеры при нагревании теряют герметичность, но не переходят в термопластичное состояние, что исключает вспенивание материала, отлипание от основы или стекание на токопроводящие детали.

Кроме того, вскрытие предложенного композиционного материала, построенного на базе термореактивного полимера, происходит не за счет расплавления оболочки, а за счет ее разрыва высоким давлением перегретого легкокипящего вещества. Поскольку разрушение оболочки носит взрывной характер, выход газа является значительным независимо от скорости нагрева. Таким образом, в отличие от прототипа предлагаемый материал позволяет фиксировать перегрев электрооборудования даже на вентилируемых объектах и в больших электроцитах.

Другим достоинством термореактивных полимеров является то, что вскрытие пор в предлагаемых термореактивных полимерах происходит не в узком диапазоне температур, соответствующем плавлению полимера (переход в вязкотекучее состояние), а в широком. В термореактивных полимерах вскрытие (взрывное разрушение) оболочки происходит при достижении газом внутри поры давления, соответствующего прочности оболочки. Поскольку в силу особенностей синтеза таких полимеров поры отличаются друг от друга как размерами, так и толщиной оболочки, их вскрытие происходит при различном давлении, а соответственно и температурах.

Последнее обстоятельство обуславливает еще одно важное отличие предлагаемого изобретения. Поскольку вскрытие полимера происходит в широком диапазоне температур и разрушение части пор при более низкой температуре вскрытия не нарушает герметичности других пор, имеющих более высокую температуру вскрытия, то предлагаемый материал может срабатывать многократно. Иными словами, если предлагаемый полимерный композиционный материал нагреть до температуры вскрытия в заданном диапазоне температур вскрытия, затем охладить до температуры, более низкой, чем указанный диапазон температур вскрытия, например до температуры, соответствующей допустимым эксплуатационным параметрам оборудования, а затем снова нагреть до более высокой температуры вскрытия в заданном диапазоне, чем предыдущая температура вскрытия, то при повторном нагреве также произойдет выделение газа, достаточное для формирования сигнала о перегреве.

В качестве наполнителей для композиционного материала в настоящем изобретении используются вещества с резким неприятным запахом. Обоняние человека отличается высокой чувствительностью к таким запахам, так что человек обычно очень быстро реагирует на появление таких веществ в атмосфере даже в достаточно малых концентрациях. Это позволяет обнаруживать неисправности при выделении даже сравнительно небольших количеств указанных одорантов, т.е. уже на ранней стадии перегрева.

Одоранты, используемые в данном изобретении, включают, но не ограничиваются только этим перечнем, диоксид серы, метилмеркаптан, этилмеркаптан, н-пропилмеркаптан, изопропилмеркаптан, н-бутилмеркаптан, втор-бутилмеркаптан, изобутилмеркаптан, трет-бутилмеркаптан, амилмеркаптан, изоамилмеркаптан, гексилмеркаптан, диметилсульфид, диэтилсульфид, диаллилдисульфид, аллилметилсульфид, метилэтилсульфид, диизопропилсульфид, диметилдисульфид, диэтилдисульфид, дипропилдисульфид, диизопропилдисульфид или их смеси.

Наиболее предпочтительными примерами одорантов являются метилмеркаптан, этилмеркаптан, изопропилмеркаптан, изобутилмеркаптан, трет-бутилмеркаптан, диметилсульфид, диэтилсульфид, мети-

лэтилсульфид, диметилдисульфид, диэтилдисульфид.

В некоторых вариантах изобретения одоранты используются в смеси с растворителями. Использование растворителей позволяет достигать более низких температур вскрытия и более узких диапазонов температур вскрытия композиционного материала при сохранении его механических характеристик.

Растворители для одоранта включают, но не ограничиваются только этим перечнем, гидрофторхлоруглероды, гидрофторуглероды, фторуглероды, хлоруглероды, хлорфторуглероды, перфтор(этилизопропилкетон), алканы, простые эфиры или их смеси.

Использование в качестве растворителя для одоранта фторсодержащих соединений позволяет расширить сферу применения предлагаемого материала за счет возможности использования автоматического газового датчика. Отличительной особенностью фторсодержащих соединений является возможность определять их присутствие в концентрациях порядка 0.001 ppm [8]. Кроме того, эти соединения отсутствуют в воздухе при нормальной эксплуатации электрооборудования, что снижает вероятность ложных срабатываний.

При использовании смеси одоранта с растворителями содержание одоранта в такой смеси может составлять 1-99%.

В некоторых вариантах изобретения полимерный композиционный материал по изобретению представляет собой микрокапсулы с ядром из одоранта, окруженные оболочкой из термореактивного полимерного материала, распределенные в полимерной матрице. Средний наружный диаметр микрокапсул предпочтительно находится в диапазоне 1-5000 мкм, более предпочтительно в диапазоне 5-500 мкм, наиболее предпочтительно в диапазоне 5-50 мкм. Средняя толщина полимерной оболочки составляет предпочтительно 0,01-1 мкм, более предпочтительно 0,01-0,1 мкм, наиболее предпочтительно 0,01-0,05 мкм.

Полимерная матрица, предлагаемая согласно настоящему изобретению, включает, но не ограничивается только этим перечнем, акриловую смолу, эпоксидную смолу, полиамид, поливинилацетат, полиэфир, полимочевину, поливиниловый спирт, полиуретан.

Оболочка микрокапсул должна обладать достаточной прочностью и быть нерастворимой в жидкостях-носителях, используемых для приготовления микрокапсул, а также в материале, образующем ядро микрокапсулы.

Оболочка микрокапсул, состоящая из термореактивного полимерного материала, предпочтительно выполнена из органического полимера. В качестве органического полимера предлагаются полиуретановые смолы, полиамидные смолы, полиэфирные смолы, поликарбонатные смолы, меламиновые смолы, желатин или его производные, поливиниловый спирт.

В предпочтительных вариантах изобретения оболочка микрокапсул состоит из желатина или его производного.

В наиболее предпочтительных вариантах изобретения полимерный композиционный материал содержит микрокапсулы, характеризующиеся наличием двухслойной полимерной оболочки, имеющей внутренний слой, состоящий из желатина или его производного, и внешний усиливающий слой, состоящий из карбамидных смол, резорциновых смол, меламиновых смол, фенольных смол или поливинилацетатных смол.

Способ изготовления полимерного композиционного материала, содержащего микрокапсулы, характеризующиеся наличием двухслойной полимерной оболочки, имеющей внутренний слой, состоящий из желатина или его производного, и внешний усиливающий слой, состоящий из карбамидных смол, резорциновых смол, меламиновых смол, фенольных смол или поливинилацетатных смол, включает следующие стадии:

а) Основной слой оболочки из желатина или его производного формируют методом коацервации. Раствор одоранта во фреоне эмульгируют в водном растворе желатина или его производного при температуре 35-45°C. Время эмульгирования составляет предпочтительно от 2 до 30 мин, более предпочтительно от 5 до 10 мин. В полученную эмульсию добавляют промотор разделения фаз (например, 5%-ный водный раствор фосфата натрия) и кислоту (например, 10%-ный водный раствор серной кислоты) до достижения pH 4,0-5,0. После этого смесь постепенно охлаждают до 25-35°C в течение 1-1,5 ч. В процессе этого вокруг капель одоранта происходит формирование адсорбированного слоя желатина. Смесь дополнительно охлаждают до 5-15°C и выдерживают при этой температуре в течение как минимум еще одного часа.

В качестве промотора разделения фаз могут использоваться водные растворы фосфатов или сульфатов щелочных металлов, гуммиарабик, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, полиакриловая кислота, альгинат натрия.

В качестве кислоты могут использоваться водные растворы серной, соляной, фосфорной кислот. Наиболее предпочтительной кислотой является серная.

Перед формированием усиливающего слоя желателно укрепить желатиновую оболочку путем добавления сшивающего агента. Это можно осуществить, например, путем добавления к полученной эмульсии 25%-го раствора глутарового альдегида и выдерживания смеси при 5-15°C в течение 1-1,5 ч. Помимо глутарового альдегида можно использовать другие известные сшивающие агенты и методы сшивания.

б) Прекурсор для формирования усиливающего слоя получают, смешивая мочевины, резорцин, меламин, фенол или поливиниловый спирт при комнатной температуре с 1-4 экв. формальдегида, после чего смесь нагревают до 70°C в течение 2,5 ч. Полученный прекурсор добавляют к эмульсии, полученной на шаге а), при температуре 20-30°C. Температуру повышают до 30-35°C, pH доводят до 1-3,5, полученную смесь выдерживают в этих условиях не менее 30 мин.

с) Микрокапсулы промывают, отделяют от водной фазы путем декантации, высушивают и используют для изготовления композиционного материала путем добавления полимерной матрицы.

Полимерный композиционный материал, получаемый описанным выше способом, содержит микрокапсулы, состоящие из двухслойной полимерной оболочки и жидкого ядра, содержащего одоранты или их растворы. Средняя величину наружного диаметра микрокапсул составляет 20-80 мкм. Содержание одоранта составляет 10-90% от массы материала. Температура взрывного разрушения полимерного композиционного материала находится в диапазоне 80-200°C в зависимости от природы жидкости в ядре микрокапсул.

В других вариантах изобретения полимерный композиционный материал по изобретению представляет собой полимерный гель, образованный частицами термореактивного полимера, набухшими в растворе одоранта, помещенный в термореактивную полимерную матрицу. Средний размер частиц термореактивного полимера составляет предпочтительно 50-500 мкм, более предпочтительно 50-200 мкм.

Термореактивный полимер, предлагаемый данным изобретением, включает, но не ограничивается только этим перечнем, поливиниловый спирт, сшитый эпихлоргидрином, и поливиниловый спирт, сшитый глутаровым альдегидом.

В предпочтительных вариантах изобретения термореактивный полимер представляет собой поливиниловый спирт, сшитый эпихлоргидрином.

Полимерная матрица, входящая в состав композиционного материала, включает, но не ограничивается только этим перечнем, силикон, поливинилацетат, эпоксидные смолы.

Способ приготовления полимерного композиционного материала, представляющего собой полимерный гель, образованный частицами термореактивного полимера, набухшими в растворе одоранта, помещенный в полимерную матрицу, включает следующие стадии:

а) К водному раствору поливинилового спирта добавляют водный раствор NaOH при интенсивном перемешивании в течение 30 мин при 95°C. К полученной смеси приливают эпихлоргидрин при 70°C и перемешивают до начала гелеобразования. После этого перемешивание прекращают и выдерживают смесь 3 ч при 70°C. Блок геля измельчают, промывают водой, этанолом, ацетоном и высушивают в вакууме при 60°C. Высушенный полимер измельчают в мельнице и фракционируют, отбирая фракцию 50-100 мкм.

б) Частицы термореактивного полимера помещают в спиртовой раствор одоранта и выдерживают 4 дня при комнатной температуре.

с) Набухшие частицы термореактивного полимера отделяют от раствора при помощи декантации.

д) К суспензии набухшего геля прибавляют полиэтиленполиамин, смесь интенсивно перемешивают в течение 10 мин, после чего к ней добавляют эпоксидную смолу. Полученную массу интенсивно перемешивают, заливают в формы и оставляют на 36 ч. Полученный материал вакуумируют в течение 3 ч при температуре 60°C и давлении 1 мм рт. ст.

Полимерный композиционный материал, получаемый описанным выше способом, содержит частицы поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином, набухшие в растворе одоранта. Средний размер набухших частиц термореактивного полимера составляет 80-150 мкм. Содержание одоранта составляет 10-70% от массы материала. Температура взрывного разрушения полимерного композиционного материала находится в диапазоне 70-160°C.

В других вариантах изобретения полимерный композиционный материал по изобретению представляет собой частицы сорбента с сорбированным на них одорантом, помещенные в термореактивную полимерную матрицу. Средний размер частиц составляет предпочтительно 10-2000 мкм.

Сорбент включает, но не ограничивается только этим перечнем, силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты, активированный уголь.

Полимерная матрица, входящая в состав композиционного материала, включает, но не ограничивается только этим перечнем, полиуретан, полимочевину.

Способ приготовления полимерного композиционного материала, представляющего собой частицы сорбента, с сорбированным на них одорантом, помещенные в полимерную матрицу, включает следующие стадии:

а) Коллоидный диоксид кремния смешивают с раствором одоранта в 1,2-дибромтетрафторэтаноле (хладон R-114B2) и оставляют на сутки при интенсивном перемешивании.

б) Осадок декантируют, избытку жидкости дают стечь.

с) К полученной суспензии добавляют 4,4'-дифенилметандиизоцианат. Отделяют крупные включения, остаток тщательно перемешивают и добавляют к нему полиэтиленполиамин. После получения однородной массы распределяют продукт по формам и выдерживают 3 дня до получения готового продукта.

Композиционный материал, получаемый описанным выше способом, содержит частицы силикагеля с адсорбированным на них одорантом. Средний размер частиц составляет 50-200 мкм. Содержание одоранта составляет 10-50% от массы материала. Температура взрывного разрушения полимерного композиционного материала находится в диапазоне 80-150°C.

В других вариантах изобретения полимерный композиционный материал по изобретению представляет собой частицы пористого термореактивного полимера с порами закрытого типа или каналами, заполненными одорантом или раствором одоранта, помещенные в термореактивную полимерную матрицу. Средний размер частиц составляет предпочтительно 200-5000 мкм. Средний диаметр пор составляет предпочтительно 10-100 мкм.

В качестве пористого полимера предлагаются полистирол, силикон, полиуретан, полимочевина.

Полимерная матрица, входящая в состав композиционного материала, включает, но не ограничивается только этим перечнем, поливинилацетат, эпоксидные смолы, силикон.

Способ приготовления полимерного композиционного материала, представляющего собой частицы пористого полимера с порами закрытого типа или каналами, заполненными одорантом или раствором одоранта, помещенные в полимерную матрицу, включает следующие стадии:

а) К раствору одоранта в хладоне R-114B2 добавляют толуолдиизоцианат, полученную смесь эмульгируют в водном растворе поливинилового спирта до получения однородной эмульсии.

б) Добавляют раствор полиэтиленполиамин (ПЭПА) в воде и выдерживают полученный раствор в течение суток.

в) Нижний слой отделяют, прибавляют к нему силикон, катализатор отверждения и перемешивают до образования однородной массы.

г) Продукт переносят в готовые формы и выдерживают 1 день. Полимерный композиционный материал, получаемый описанным выше способом, содержит частицы поливинилового спирта с порами закрытого типа, заполненными раствором одоранта, помещенные в полимерную матрицу. Средний размер частиц пористого полимера составляет 500-3000 мкм. Средний диаметр пор составляет 20-100 мкм. Содержание одоранта составляет 20-80% от массы материала. Температура взрывного разрушения полимерного композиционного материала находится в диапазоне 90-180°C.

Во всех описанных материалах при достижении определенной температуры происходит вскипание наполнителя, что приводит к взрывному вскрытию композиционного материала и выпуску газообразных продуктов в атмосферу, где их присутствие может быть обнаружено при помощи обоняния и послужит сигналом о неисправности электрооборудования. Изменение состава наполнителя и полимерной матрицы позволяет варьировать температуру вскрытия материала.

Поскольку газообразные вещества, выделяемые при нагревании композиционного материала, не содержатся при обычных условиях в атмосфере, а также в связи с тем, что они выделяются при относительно низких температурах (до начала термического разложения материалов, из которых изготавливаются провода и электроустановочные устройства), композиционный материал по изобретению позволяет обнаруживать потенциально пожароопасные ситуации задолго до появления дыма или открытого огня.

Таким образом, полимерный композиционный материал по изобретению позволяет обнаруживать предпожарные ситуации значительно раньше существующих аналогов. За счет использования термореактивных полимеров и непосредственного контакта материала с нагревающимся участком электрической цепи обеспечивается высокая скорость появления сигнала о перегреве.

Исследование способности полимерного композиционного материала к вскрытию проводилось методом термогравиметрии. Образец нагревался от комнатной температуры до температуры 300°C со скоростью 10°C в минуту, при этом измерялась масса образца.

В следующих примерах все проценты даны по весу, если не указано иначе. Следует понимать, что эти примеры хотя и демонстрируют предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, но даны только для иллюстрации и не могут рассматриваться как ограничивающие объем заявляемого изобретения.

Пример 1.

Желатин в количестве 10 г смешивают со 190 г дистиллированной воды. Полученную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 20 мин, затем нагревают при 50°C в течение 30 мин. К полученному 5%-му водному раствору желатина при 40°C добавляют 150 г 30% раствора диэтилсульфида в 1,2-дибромтетрафторэтаноле и перемешивают в течение 3-5 мин для получения эмульсии. Затем добавляют 20 г 5% водного раствора фосфата натрия, pH доводят до 4,8-5,0 при помощи 10%-го раствора серной кислоты, и смесь постепенно охлаждают до 32-33°C в течение 1,5 ч. После этого смесь охлаждают до 8-12°C и выдерживают еще 1 ч при этой температуре. В процессе этого вокруг капель раствора одоранта образуется желатиновая пленка.

К полученной эмульсии добавляют 5 мл 25%-го водного раствора глутарового альдегида, после чего ее выдерживают в течение 1 ч при 8-12°C. Затем смесь постепенно нагревают до 20-25°C, выдерживают в течение 3 ч и оставляют для отверждения термореактивной желатиновой оболочки.

К 85 г дистиллированной воды добавляют резорцин в количестве 15 г, 25 мл 37%-го водного раствора формальдегида и перемешивают смесь 60 мин при комнатной температуре для получения прекур-

сора резорциновой смолы. Затем раствор прекурсора добавляют к раствору, содержащему отвержденные желатиновые капсулы, pH доводят до 1,3-1,7 при помощи 10%-го раствора серной кислоты, смесь перемешивают 3 ч при 30°C.

После прекращения перемешивания микрокапсулы выпадают в осадок. Супернатант отделяют, микрокапсулы промывают три раза путем декантации. К полученной концентрированной суспензии добавляют 10 г поливинилового спирта и тщательно перемешивают. После нанесения смеси на подложку слоем 5 мм и полного высыхания получается требуемый композиционный материал.

Результаты термогравиметрического анализа полученного композиционного материала приведены на фиг. 1. Температура взрывного разрушения образца составила 92-141°C.

Пример 2.

К раствору 10 г поливинилового спирта со среднечисловой молекулярной массой 20000 в 30 мл воды при 95°C добавляют раствор 5 г гидроксида натрия в 10 мл воды при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Температуру понижают до 70°C и добавляют 10 мл эпихлоргидрина, перемешивают до начала гелеобразования, после чего мешалку останавливают и поддерживают температуру 70°C в течение 3 ч. Блок геля измельчают, промывают водой, этанолом, ацетоном и сушат в вакууме при 60°C. Высушенный полимер измельчают в мельнице и фракционируют, отбирая фракцию 50-100 мкм.

Частицы термореактивного полимера помещают в раствор диметилсульфида в спирте и выдерживают 4 дня при комнатной температуре.

Набухшие частицы термореактивного полимера отделяют от раствора при помощи декантации. После этого частицы смешивают с 30%-ным раствором поливинилацетата в спирте, полученную смесь высушивают при комнатной температуре.

Результаты термогравиметрического анализа полученного композиционного материала приведены на фиг. 2. Температура взрывного разрушения образца составила 79-132°C.

Пример 3.

Аэросил (фракция 50-200 мкм) в количестве 10 г смешивают со 150 г 40%-го раствора этилмеркаптана в хладоне R-114B2 и оставляют на сутки при интенсивном перемешивании. Декантируют осадок, дают стечь избытку жидкости и добавляют 180 г 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Отделяют крупные включения, остаток тщательно перемешивают и вводят в течение 5 мин 15 г полиэтиленполиамин. После получения однородной массы распределяют продукт по формам и выдерживают 3 дня до получения готового продукта.

Результаты термогравиметрического анализа полученного композиционного материала приведены на фиг. 3. Температура взрывного разрушения образца составила 86-132°C.

Пример 4.

К 200 г 40% раствора диэтилсульфида в хладоне R-114B2 добавляют 7 г толуолдиизоцианата, после чего смесь эмульгируют в 100 г водного раствора поливинилового спирта с концентрацией 1,2 г/л до получения однородной эмульсии. Добавляют 100 мл раствора ПЭПА в воде с концентрацией 100 г/л и выдерживают полученный раствор в течение суток. Нижний слой отстаивают, отделяют, прибавляют 250 г силикона (каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный СКТН, марка А), 10 г катализатора холодного отверждения № 68 и перемешивают до образования однородной массы. Продукт переносят в готовые формы и выдерживают 1 день.

Результаты термогравиметрического анализа полученного композиционного материала приведены на фиг. 4. Температура взрывного разрушения образца составила 103-163°C.

Источники информации.

1. Авторское свидетельство СССР 1277159, МПК G08B 17/10, 1985 г.
2. Патент РФ 2022250, МПК G01N 21/61, 1994 г.
3. Патент США 5654684, МПК G08B 25/08, G08B 25/10, 1997 г.
4. Авторское свидетельство СССР 1696446, МПК C09D 163/00, C09K 21/08, 1982 г.
5. Патент РФ 2403934, МПК A62D 1/00, 2010 г.
6. Патент РФ 2469761, МПК A62D 1/00, B82B 3/00, 2012 г.
7. Патентный документ JP 6-66648, 1994 г.
8. А.П. Долин, А.И. Карапузиков, Ю.А. Ковалькова, "Эффективность использования лазерного тепчеискателя элегаза "КАРАТ" для определения места и уровня развития дефектов электрооборудования", Электро, № 6, с. 25-28 (2009).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимерный композиционный материал, содержащий полимерную матрицу, которая образована термореактивным полимером, и заключенный в указанной полимерной матрице одорант, который выбран из диоксида серы, низших меркаптанов, диалкилсульфидов, диалкилдисульфидов или их смесей, причем материал имеет температуру взрывного разрушения в диапазоне 80-200°C и предназначен для формирования сигнала о локальных перегревах электрооборудования.

2. Полимерный композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что выделение газа происходит

дит неоднократно в повторяющихся циклах нагрева до температуры, находящейся в интервале температур взрывного разрушения, и последующего охлаждения до более низких температур, находящихся ниже интервала температур взрывного разрушения.

3. Полимерный композиционный материал по пп.1 и 2, отличающийся тем, что одорантом является диоксид серы, метилмеркаптан, этилмеркаптан, н-пропилмеркаптан, изопропилмеркаптан, н-бутилмеркаптан, втор-бутилмеркаптан, изобутилмеркаптан, трет-бутилмеркаптан, амилмеркаптан, изо-амилмеркаптан, гексилмеркаптан, диметилсульфид, диэтилсульфид, диаллилдисульфид, аллилметилсульфид, метилэтилсульфид, диизопропилсульфид, диметилдисульфид, диэтилдисульфид, дипропилдисульфид, диизопропилдисульфид или любая их смесь.

4. Полимерный композиционный материал по пп.1 и 2, отличающийся тем, что одорант дополнительно содержит растворитель, выбираемый из группы, включающей гидрофторхлоруглероды, гидрофторуглероды, фторуглероды, хлоруглероды, хлорфторуглероды, перфтор(этилизопропилкетон), алканы, простые эфиры и их смеси.

5. Полимерный композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что полимерной матрицей является акриловая смола, и/или эпоксидная смола, и/или поливинилацетат, и/или полиэфир, и/или полимочевина, и/или поливиниловый спирт, и/или полиуретан, и/или полиамид, и/или силикон.

6. Полимерный композиционный материал по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что материал содержит микрокапсулы с ядром из одоранта, окруженного оболочкой из термореактивного полимерного материала, распределенные в полимерной матрице.

7. Полимерный композиционный материал по п.6, отличающийся тем, что микрокапсулы характеризуются наличием двухслойной полимерной оболочки, имеющей внутренний слой, состоящий из желатина или его производного, и внешний усиливающий слой, состоящий из карбамидных смол, резорциновых смол, меламиновых смол, фенольных смол или поливинилацетатных смол.

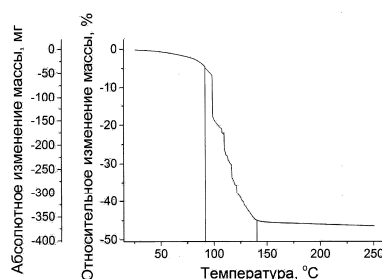
8. Полимерный композиционный материал по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что материал содержит набухшие в растворе одоранта частицы термореактивного полимера, заключенные в полимерной матрице.

9. Полимерный композиционный материал по п.8, отличающийся тем, что термореактивным полимером являются полиуретановые смолы, полиамидные смолы, полиэфирные смолы, поликарбонатные смолы, меламиновые смолы, желатин или его производные, поливиниловый спирт, сшитый эпихлоргидрином, или поливиниловый спирт, сшитый глутаровым альдегидом.

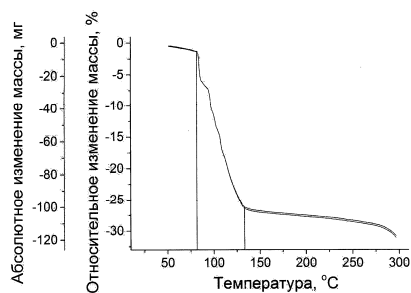
10. Полимерный композиционный материал по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что материал содержит частицы сорбента с сорбированным на них одорантом, заключенные в полимерной матрице.

11. Полимерный композиционный материал по п.10, отличающийся тем, что сорбентом является силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты или активированный уголь.

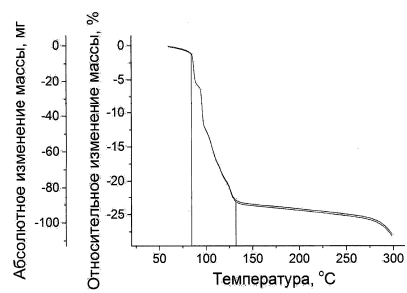
12. Полимерный композиционный материал по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что материал содержит частицы пористого полимера с порами закрытого типа или каналами, заполненными одорантом или раствором одоранта, заключенные в полимерной матрице.



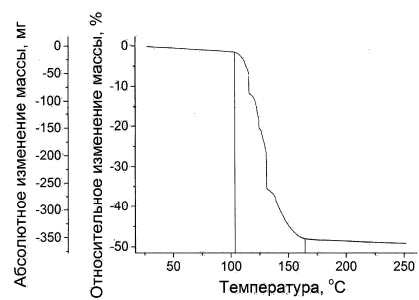
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

