

УДК 614.841, 630.432

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРУДНОГОРЮЧЕГО ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Богданова В.В.*, д.х.н., профессор, Тихонов М.М.***, Бурая О.Н.*

* Учреждение Белорусского государственного университета

«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

*** Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь

e-mail: max_t@tut.by

Изучено влияние системы замедлителей горения на реакционные параметры компонентов реакционной смеси, физико-химические, термические и огнестойкие свойства композиционного материала на основе жесткого напыляемого пенополиуретана марки «Изолан-125» и определено оптимальное содержание антипиреновой смеси, позволяющей получить трудногорючий материал. Установлено, что исследуемая система замедлителей горения имеет комплексный механизм прекращения горения. Разработан опытный образец переносной установки для подачи нового огнезащитно-огнетушащего средства в зону горения.

The influence of flame retardants on the reaction parameters of the reaction mixture components, physical and chemical, thermal and flame retardant properties of composite material based sprayed rigid polyurethane foam stamps «Izolan-125» and determined the optimal content of flame retardant mixture that allows them to easily combustible material. It is established that the system under study retardants has a complex mechanism of flame out. Developed a prototype of a portable installation to supply a new fire-resistant, fire suppression agent into the combustion zone.

(Поступила в редакцию 29 июля 2013 г.)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для прекращения горения природных (древесина, лесные горючие материалы, торф) и синтетических (полимерные материалы различных классов) горючих материалов, как правило, используют воду, водные растворы поверхностно-активных веществ, огнетушащие порошки. Однако данные огнетушащие средства не всегда являются эффективными при тушении расплавленных и образующих капли полимерных материалов, так как не позволяют обеспечить требуемое для прекращения горения изменение условий теплообмена между пиролизирующимся в конденсированной фазе полимерным горючим материалом и пламенной зоной.

Перспективным способом локализации и тушения такого рода пожаров может оказаться использование конденсированных пен (быстротвердеющих вспененных полимерных материалов), огнезащитное действие которых состоит в изоляции зоны горения от доступа кислорода воздуха и температуры. Наибольший интерес в качестве таких материалов представляет жесткий напыляемый пенополиуретан (ППУ), образующий в течение короткого времени (до 5-10 с.) твердую пену, изолирующую зону горения от доступа кислорода. Однако применение этого материала до наших работ по данному направлению не рассматривалось из-за его горючести.

Пенополиуретаны получают взаимодействием двух основных жидких компонентов (А и Б). Компонент А представляет собой полиэфир или полиол, а компонент Б имеет изоцианатную природу. Снижение горючести ППУ полимеров достигается введением в один из компонентов (как правило, в компонент А) замедлителей горения [1-3], так как компонент Б имеет высокую реакционную способность, что отрицательно сказывается на его

устойчивости при хранении в присутствии антипиренов. Другим способом придания огнестойкости ППУ является использование реагентов, приводящих на стадии получения материала к образованию термостойких изоциануратных структур [4]. В качестве замедлителей горения ППУ используются как жидкие, так и твердые галоген-, азот- и фосфорсодержащие соединения: трихлорэтилфосфат, трис(1-хлор-2-пропил)фосфат и другие низковязкие жидкие продукты, а также порошкообразные вещества: полифосфат аммония, меламин, терморасширяющийся графит, природные минералы и разнообразные неорганические и органические соединения [1-9].

Трудность создания огнезащищенного ППУ состоит во множестве различных марок исходных реагентов, используемых для их синтеза, – изоцианатов, полиолов, полиэфиров, а также катализаторов, вспенивающих агентов, регуляторов вязкости и технологических добавок. Это не позволяет получать сопоставительные экспериментальные данные с имеющимися сведениями в патентной и периодической литературе при работе с компонентами реакционных смесей других марок и производителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе с целью создания огнезащищенного конденсированного теплоизоляционного материала, способного надежно изолировать твердые горючие материалы различной химической природы от окислительной среды и температуры, исследованы термические, огнестойкие и физико-химические свойства напыляемого жесткого пенополиуретана марки «Изолан-125». В качестве замедлителей горения использовали полученные нами механохимическим синтезом [10] аммонийные фосфаты двух- и трехвалентных металлов с мольным соотношением компонентов: $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SO}_3 : \text{CaO} : \text{Mg}(\text{OH})_2 = 0,53 : 2 : 1,67 : 1 : 3,28$, которые вместе с другими модифицирующими добавками из-за высокой реакционной способности компонента Б вводили только в компонент А.

Сопоставительными исследованиями реакционных и физико-химических свойств исходного и огнезащищенного ППУ установлено [11], что используемый замедлитель горения при его 15 % содержании в реакционной смеси не влияет на реакционные параметры исследуемой системы (время старта, гелеобразования и роста пены), а также на физико-химические свойства вспененного материала (кажущаяся плотность, влагопоглощение, теплопроводность) (таблица 1). Одновременно установлено, что антипирен не оказывает отрицательного влияния на устойчивость компонента А во времени [12].

Таблица 1 – Сопоставительные данные по реакционным параметрам и физико-химическим свойствам исходного и огнезащищенного ППУ при 15% содержании антипирена

Образец	Время старта, с.	Время гелеобразования, с.	Время роста пены, с.	Кажущаяся плотность ППУ, кг/м ³	Влагопоглощение, %	Теплопроводность ППУ, Вт/(м·К)
Изолан-125 исходный	15	31	22	43,8	0,12	0,025
Изолан-125 огнезащищенный	16	33	40	48,3	0,22	0,03

За рубежом для характеристики огнестойких свойств ППУ используют стандарты UL-94, VTM-1, ISO 1210 [1,13], предусматривающие поджигание в течение различного времени (10, 30 и 60 с.) вертикально или горизонтально закрепленных образцов с регистрацией времени самостоятельного горения и образования горящих капель. Наиболее соответствующим этим методам является ГОСТ 28157 [14]. Однако испытаниями исходного и огнезащищенного ППУ установлено, что эти стандарты не позволяют получить достоверные данные об уровне огнестойкости материалов, склонных к образованию

карбонизованных теплоизолирующих структур. Наиболее приемлемым методом для экспериментального определения огнезащитных свойств разрабатываемого нами ППУ является определение группы горючести материала по ГОСТ 12.1.044 [15]. Результаты сопоставительных испытаний по определению группы горючести по ГОСТ 12.1.044 исходного и огнезащищенного ППУ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты огневых испытаний пенополиуретановых композиций по ГОСТ 12.1.044-89 п. 4.3 при 15% содержании антипирена

ППУ	Максимальное приращение температуры, Δt_{\max} , °С	Потеря массы, Δm , %	Группа горючести
Исходный	250	71,9	горючий, легковоспламеняемый
Огнезащищенный	35,6	50,1	трудногорючий

Как следует из данных таблицы 2, пенополиуретановая композиция в присутствии исследуемого замедлителя горения является трудногорючей, что позволяет предположить ее применимость в качестве средства локализации и тушения пожаров твердых горючих материалов.

Важными характеристиками огнезащитных материалов являются их термические свойства в условиях быстрого подъема температуры и теплоизолирующая способность при длительном огневом воздействии. Для определения этих свойств разрабатываемого материала проведены его калориметрические и термогравиметрические исследования (дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциально-термогравиметрический анализ (ДТГ), термогравиметрический анализ (ТГ)), а также измерение температурного профиля, реализующегося в предпламенной зоне конденсированной фазы на различном удалении от пламени газовой горелки (5-45 мм). Аналогичные исследования проведены для исходного ППУ.

Термические исследования проведены на ДСК калориметре марки «NETZSCH STA 449C» со скоростью подъема температуры 10 °С/мин. Изменение температурного профиля определяли по измерению градиента температур, реализующегося на различном расстоянии от пламени газовой горелки [16]. На рис. 1-2 представлены ДТГ, ТГ кривые исходного, огнезащищенного ППУ и температурные профили, реализующиеся на различном расстоянии от фронта горения.

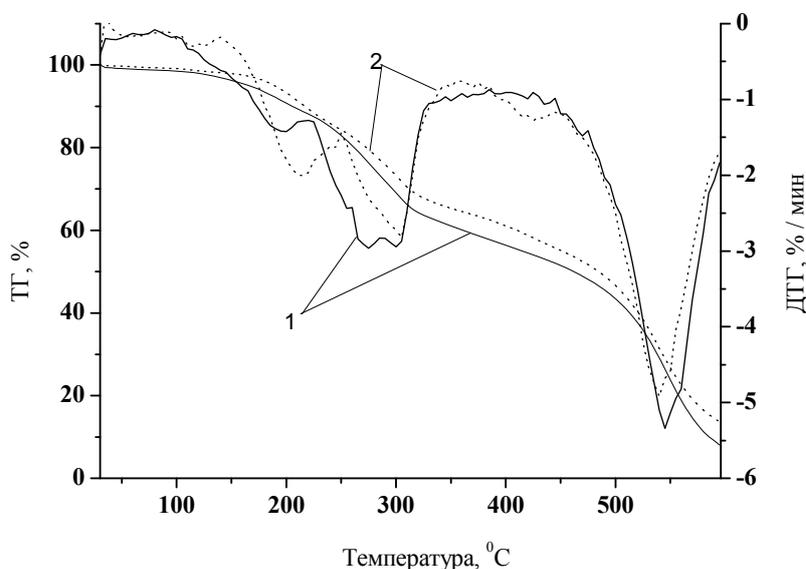


Рисунок 1 – Данные ДСК для ППУ композиций: кривые ДТГ, ТГ: 1 – исходная; 2 – трудногорючая

Из данных термического исследования (рис. 1) видно, что антипиреновая система в целом не изменяет ход кривых потери массы, которая как в одном, так и в другом случае происходит в три стадии. При этом наблюдается значительное увеличение значения энергии активации для трудногорючего материала 41,2 КДж/моль по сравнению с исходным – 23,6 КДж/моль для первой стадии термического разложения этих материалов. Из сопоставительных кривых скорости потери массы (рис. 1, кривые 1, 2) видно, что в температурном интервале 240-325 °С, соответствующему распаду ППУ структуры, обнаружено существенное снижение скорости потери массы трудногорючим материалом по сравнению с исходным. На последней стадии термоллиза исследуемых материалов (450-600 °С), где происходит догорание коксового остатка, также заметно снижение скорости потери массы огнезащищенным ППУ. Суммарное тепловыделение по данным ДСК при термоллизе исходного ППУ составляет 2 602 Дж/г, а огнезащищенного – 1 857 Дж/г. Следовательно, для трудногорючего ППУ характерно ошутимое снижение скорости и увеличение температуры начала термического разложения по сравнению с исходным образцом.

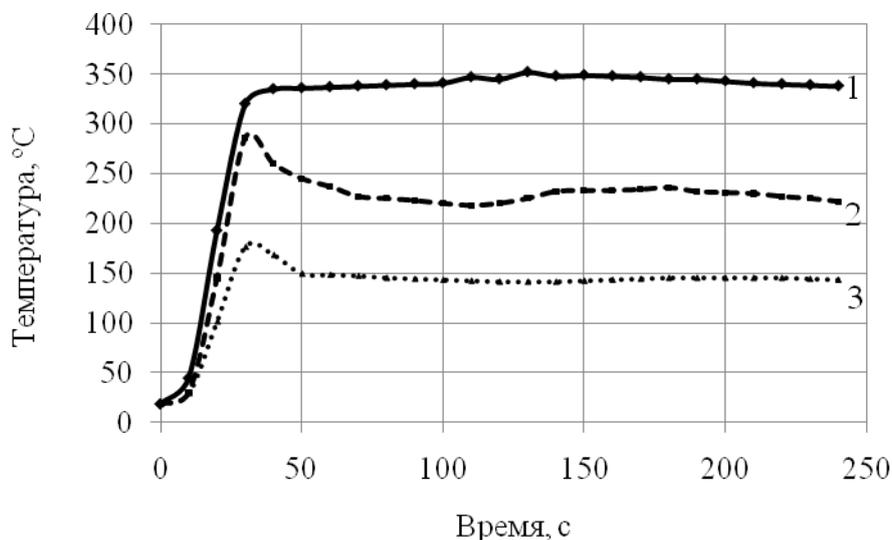
С приведенными данными согласуются результаты по определению температурного профиля в исследуемых материалах на различном удалении от фронта и времени воздействия пламени (рис. 2, а, б): независимо от расстояния до источника пламени в огнезащищенном образце регистрируются более низкие (от 2 до 5 раз) скорости подъема температуры по сравнению с исходным ППУ. Кроме того для этого же образца при выходе температурно-временных кривых на плато регистрируются на 50 °С более низкие температуры при всех исследованных расстояниях по сравнению с неогнезащищенным образцом.

Пересчетом потери массы ППУ и антипирена, находящихся в составе трудногорючего материала, найдено [17], что теоретическая сумма потери массы индивидуальными антипиреном и ППУ больше по сравнению с экспериментально установленной огнезащищенным ППУ в интервале температур 200-500 °С. Эти данные свидетельствуют о наличии взаимодействия между антипиреновой системой, полимером и продуктами его деструкции во всем интервале температур, реализующем в предпламенной зоне конденсированной фазы.

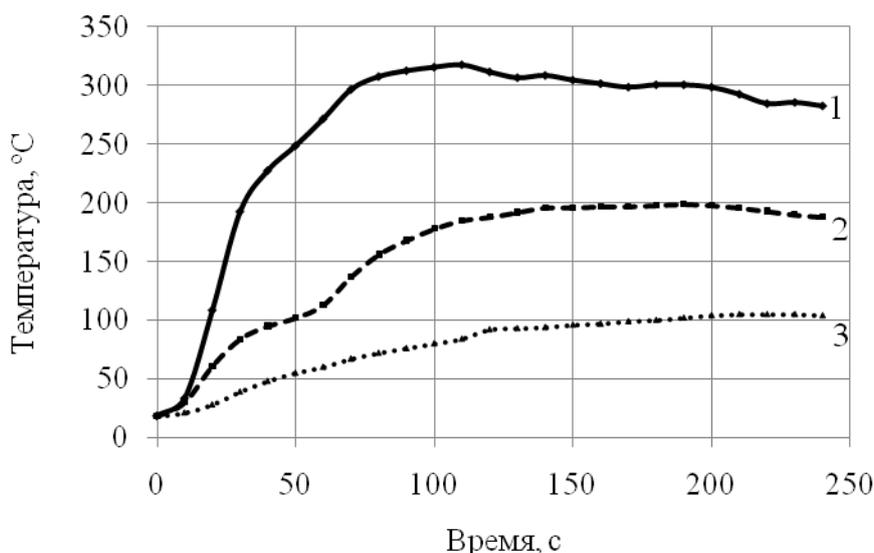
Для применения материала в качестве превентивной защиты важны его физико-химические свойства не только в исходном состоянии, но и в разной степени термического разложения. В соответствии с этим на следующем этапе работы по методике, разработанной нами ранее [17], проведены сопоставительные исследования прочности образцов одинакового размера исходного и огнезащищенного ППУ, прошедших термическую обработку в течение одного и того же времени (в интервале от 1 до 10 минут) при различной температуре. При этом найдено, что огнезащищенный ППУ, прогретый при температурах 300-350 °С, имеет в 8,5 и 4 раза соответственно более высокую прочность по сравнению с аналогичными образцами исходного материала. Эти сведения имеют принципиальное значение, так как, исходя из представленных выше данных об изменении температурного профиля в конденсированной фазе, можно предположить, что фактор механической прочности частично пиролизованного огнезащищенного материала является одной из составляющих, обеспечивающих гарантированный эффект действия огнезащитного барьера. При дальнейшем повышении температуры прочность продуктов термообработки двух материалов снижается и сближается. Одновременно наблюдается снижение объема прогретых образцов по сравнению с исходными (в 1,3 раза). Такие результаты, по-видимому, можно объяснить выгоранием при высоких температурах органической составляющей органо-минерального каркаса.

В литературе имеются противоречивые мнения относительно процессов, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения ППУ. Так авторы [18] на основании масс-спектрометрических исследований продуктов термического разложения

пенополиуретана в присутствии антипиренов пришли к выводу о газофазном механизме действия исследуемых замедлителей горения, тогда как авторы [7] полагают, что пожароопасность модифицированных ППУ снижается в результате увеличения образования карбонизованного остатка в процессе его пиролиза и горения.



а)



б)

Рисунок 2 – Изменение температурного профиля в конденсированной фазе при огневом воздействии на исходный (а) и трудногорючий ППУ (б) в зависимости от расстояния до фронта и времени экспозиции пламени: 1 – 5 мм; 2 – 25 мм; 3 – 45 мм

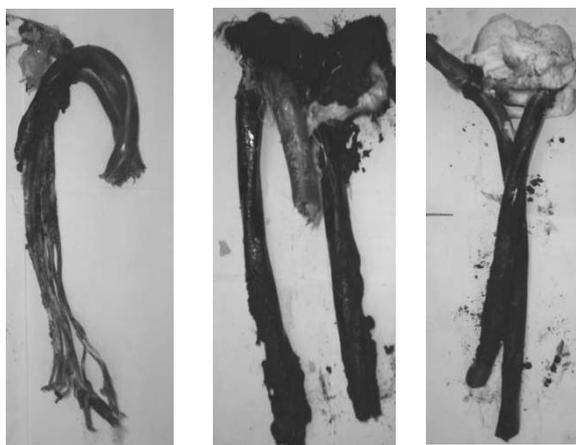
Для нахождения причин, приводящих к снижению горючести исследуемого в данной работе материала определены потери массы, азота и фосфора исходным и трудногорючим ППУ (таблица 3) в интервале температур 200-500 °С. Каждый эксперимент проводили с использованием новой навески исследуемого образца.

Как видно из полученных данных, при термообработке трудногорючего ППУ, содержащего примерно одинаковое общее количество азота и фосфора по сравнению с исходным полимером наблюдается в 1,4 раза меньшее их соответственное суммарное поступление в газовую фазу, что свидетельствует об их участии в образовании органо-минерального каркаса. Вместе с тем, для того, чтобы определить вклад твердо- и газофазных

процессов в ингибирование горения пенополиуретана, необходимо учитывать и вклад галогенсодержащего продукта (трихлорэтилфосфата), используемого для регулирования вязкости антипирированного компонента А. Хлорсодержащие продукты разложения этой добавки также поступают в газовую зону и принимают участие в ингибировании радикальных реакций, ответственных за развитие процесса горения. Эти факты являются свидетельством комплексного механизма прекращения горения исследуемой нами полиуретановой композиции.

Таблица 3 – Сопоставительные данные потерь азота, ΔN , фосфора, ΔP и хлора, ΔCl в продуктах термообработки ППУ композиций

Температура, °С	Исходный ППУ N=5,5 г, P=6,6 г			Трудногорючий ППУ N=5,32 г; P=6,9 г; Cl=1,11 г			
	Δm , %	ΔN , г	ΔP , г	Δm , %	ΔN , г	ΔP , г	ΔCl , г
200	9,7	1,76	0,37	8,4	0,90	0,35	1,11
300	35,8	2,20	2,94	32,9	1,59	1,69	1,11
400	41,8	2,40	3,63	39,5	1,75	2,78	1,11
500	59,6	2,89	4,74	54,2	2,28	3,64	1,11



а) б) в)

Рисунок 3 – Внешний вид фрагментов кабеля и барьера из ППУ: а – без барьера; б – исходный ППУ; в – огнезащищенный ППУ



1 2

Рисунок 4 – Тушения лабораторного очага ранга 0,1А: 1 – внешний вид лабораторного очага перед началом тушения; 2 – внешний вид лабораторного очага после тушения

Для того, чтобы экспериментально подтвердить пригодность полученного материала для локализации и тушения пожаров твердых горючих материалов, проводили испытания по локализации пожаров в кабельных шахтах гражданских зданий по методике [17], моделирующей пожар такого рода, и тушение лабораторного очага твердых горючих материалов по методике [19] с использованием разработанной нами ранцевой установки [20]. На рис. 3 и 4 приведен внешний вид образцов испытаний. В целом из результатов испытаний следует, что огнезащитный барьер из трудногорючего ППУ локализует пожар в кабельной шахте и препятствует его дальнейшему распространению за пределы барьера, а также успешно тушит очаг пожара класса А, в то время, как исходный материал этих задач не выполняет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований по разработке системы замедлителей горения, исследованию реакционных, физико-химических, термических и огнестойких свойств трудногорючего жесткого напыляемого ППУ марки «Изолан-125» впервые показана перспективность его использования в качестве локализации и тушения пожаров твердых горючих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weil, R.D. Commercial flame retardancy of polyurethanes / R.D. Weil, S.V. Levchik // J. Fire Sci. – 2004. – № 22. – P. 183-210.
2. Сучков, В.П. Технология производства трудногорючего пенополиуретана с использованием фосфогипса / В.П. Сучков, А.А. Мольков // Изв. вузов. Стр.-во. – 2009. – № 6. – С. 25-29.
3. Sing, H. Effect of phosphorus-nitrogen additives on fire retardancy of rigid polyurethane foams / H. Sing, A.K. Jain, T.P. Sharma // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – 109. – № 4. – P. 2718-2728.
4. Vitkauskienė, D. Thermal properties of polyurethane-polyisocyanurate foams based on poly(ethylene terephthalate) waste / D. Vitkauskienė, R. Makuska, U. Stirna, U. Cabulis // Materials Science (Medziagotyra). – 2011. – 17. – № 3. – P. 249-253.
5. Singh, H. Fire retardant rigid polyurethane foam – a fire safe insulation building material / H.Singh // National conference. Trends and challenges in structural engineering and construction technologies, February 11-12, 2009. – P. 196-206.
6. Решетников, С.М. Термическое разложение пенополиуретанов с антипиренами / С.М. Решетников, А.В. Шиляев, Л.А. Зенитова // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI междунар. конф., Вологда, 14-18 мая 2011.– Вологда, 2011. – С. 23-27.
7. Лучкина, Л.В. Влияние концентрации антипирена и химической структуры жестких пенополиуретанов на их пожароопасность / Л.В. Лучкина, Д.А. Рудь, Т.А. Рудакова, А.В. Сухов // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI междунар. конф., Вологда, 14-18 мая 2011. – Вологда, 2011. – С. 43-45.
8. Цыганова, Е.А. Оксипропилендифосфоновая кислота, ее аминные соли и ангидрид борной и фосфоновой кислот, как антипирены для жестких пенополиуретанов: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.06 / Е.А. Цыганова, КГТУ.– Казань, 2001. – 16 с.
9. Feske, E.F. Flame retardant pentane blown polyisocyanurate foams for roofing / E.F. Feske, W.R. Brown // Polyurethane . – 2002. – P. 32-40.
10. Богданова, В.В. Влияние замедлителей горения на вязкость компонентов теплоизоляционного напыляемого пенополиуретана / В.В. Богданова, О.Н. Буряя, М.М. Тихонов // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: сборник докладов VI Международной науч.-практ. конф., Минск, 8-9 июня 2011 г.: в 2 т. / Науч.-исслед. ин-т пожар. безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций МЧС Беларуси; редкол.: Ю.С. Иванов [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 1. – С. 155-159.
11. Богданова, В.В. Исследование влияния системы замедлителей горения на свойства композиционного материала на основе напыляемого пенополиуретана марки «Изолан-125» /

- В.В. Богданова, О.Н. Бурая, М.М. Тихонов // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: матер. II Республ. науч.-техн. конф. с междунар. участием, Гродно, 17-18 мая 2012 г.: Гродн. гос. ун-т; редкол.: В.А. Струк [и др.]. – Гродно, 2012. – С. 179-181.
12. Богданова, В.В. Исследование эксплуатационных и огнезащитных свойств пенополиуретановых конденсированных пен / В.В.Богданова, М.М.Тихонов // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2013. – № 1. – С. 24-28.
 13. Евсеев, Л.Д. О пожароопасности пенополиуретанов / Л.Д. Евсеев // Кровельные и изоляционные материалы. – 2009. – № 4-6. – С. 8-11.
 14. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению: ГОСТ 28157–89. – Введ. 17.12.92. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1992. – 12 с.
 15. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: ГОСТ 12.1.044–89. – Введ. 01.01.91. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1991. – 104 с.
 16. Методика определения температурного профиля в конденсированной фазе при огневом воздействии на огнезащищенный теплоизоляционный материал: МИ 100050710.0118–2012; введ. 05.07.2012 / ГУО КИИ МЧС РБ, НИИ ФХП БГУ. – Мн., 2012. – 6 с.
 17. Тихонов, М.М. Огнепреграждающая композиция на основе жесткого напыляемого пенополиуретана // Чрезвычайн. ситуации: предупреждение и ликвидация. – № 1 (33). – 2013. – С. 50-60.
 18. König, A. Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam / A. König, E. Kroke // Fire and Materials. – 2012. – № 36. – P. 1-15.
 19. Богданова, В.В. Огнетушащая эффективность жидкостных химических составов при тушении пожаров класса А распылительными устройствами пожаротушения / В.В. Богданова, В.В. Лахвич, А.В. Врублевский, А.С. Дмитриченко // Вестн. Команд.-инженер. Ин-та МЧС Респ. Беларусь. – 2008. – №1(7) – С. 35-41.
 20. Ранцевая установка для ограничения распространения пожара в кабельных шахтах: пат. 5466 Респ. Беларусь, МПК А62С15/00 / М.М. Тихонов, В.В. Богданова, С.Ф. Кнырович, О.Н. Бурая, А.А. Швед; заявитель МГУ МЧС, НИИ ФХП БГУ – № и 20090039; заявл. 19.01.2009; опубл. 04.05.2009.