

УДК 614.841.1:614.841.3/4

БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕНЫ ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Богданова В.В., Тихонов М.М., Мамедов А.М.

Рассмотрены результаты исследований влияния системы замедлителей горения на физико-химические, огнепреграждающие и огнетушащие свойства композиционного материала на основе напыляемого пенополиуретана марки «Изолан-125», являющийся перспективным материалом в качестве огнепреграждающего средства для ограничения распространения пожаров по кабельным шахтам гражданских зданий, а также как огнетушащее средство для тушения пожаров различных классов.

Ключевые слова: пенополиуретан, аммонийные фосфаты, антипирен, огнепреграждающее средство, тушение пожаров.

(Поступила в редакцию 24 мая 2016 г.)

Введение. Существующий способ ограничения распространения пожара по кабельным шахтам гражданских зданий, который используют для заделки мест пересечения строительных конструкций с электрической сетью негорючими материалами (различные строительные смеси) [1] имеет ряд конструктивных недостатков в виде щелей и пустот, которые способствуют распространению пожара по кабельным шахтам.

Помимо этого способы ликвидации пожаров в кабельных шахтах гражданских зданий не всегда являются эффективными при тушении расплавленных и образующих горящие капли полимерных материалов.

Альтернативой используемым материалам заделки могут явиться полимерные вспениваемые конденсированные пены, в частности, жесткие пенополиуретаны, но они горючи. Судя по имеющимся в литературе данным [2-5], подбор замедлителей горения для пенополиуретанов (ППУ) проводится эмпирически. Также установлено, что каждая марка ППУ требует индивидуального подхода по подбору замедлителя горения, учитывающего изменение реакционных и физико-химических свойств исходных компонентов, поведение материала в процессе эксплуатации при действии экстремальных тепловых нагрузок или при возникновении пожара.

Целью данной работы явилась разработка полимерного изолирующего огнезащитного материала на основе жесткого напыляемого полиуретана для ограничения распространения пожара по кабельным шахтам гражданских зданий, а также возможного к применению в качестве огнетушащего средства для тушения пожаров различных классов.

Методика эксперимента и обсуждение полученных результатов. В работе в качестве полимерной матрицы для получения вспениваемого огнезащитного материала отобрана пенополиуретановая композиция марки «Изолан-125», в течение короткого времени образующая жесткую конденсированную теплоизоляционную пену. Исследуемые замедлители горения: синтетические недефицитные продукты – аммонийные фосфаты двух- и/или трехвалентных металлов, свойства которых возможно регулировать изменением металла и соотношения компонентов.

Методом полного факторного эксперимента установлено, что оптимальная рецептура для исследуемого ППУ материала имеет следующее массовое соотношение компонентов в пересчете на оксиды: $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SO}_3 : \text{CaO} : \text{MgO} : \text{Cl} = 0,44 : 2,72 : 1,67 : 1 : 2,86 : 1,06$. Экспериментально подтверждено, что при содержании антипирена в полимерной композиции 15 мас.% при массовом соотношении компонентов: А (полиол): Б (изоцианат): антипирен = 1 : 1 : 0,35 найден оптимальный баланс между физико-химическими, эксплуатационными и огнестойкими свойствами ППУ марки «Изолан-125».

В связи с отсутствием в литературных источниках данных о процессах, оказывающих определяющее влияние на прекращение горения ППУ полимеров, для нахождения факторов, обуславливающих достижение нормативных параметров при создании огнезащитного ППУ (потеря массы (Δm) не выше 60 %, максимальное приращение температуры отходящих газов (Δt_{max}) не выше 60 °С), проведен цикл исследований, позволяющих определить зависимость огнестойких свойств материала от количественного содержания основных компонентов замедлителя горения. Найдено, что композиционный материал является трудногорючим, если содержание азота либо азота и хлора в композиции составляет не менее 0,7-1,6 г и фосфора не менее 1,25 г на 100 г композиции [6].

Экспериментами [6] по определению устойчивости антипирена в компоненте А в зависимости от времени установлено, что после двухгодичного хранения изменений в реакционной способности и физико-химических свойствах ППУ композиции с использованием хранившегося в присутствии замедлителя горения компонента А не обнаружено.

В результате лабораторных и полигонных испытаний [6] огнезащищенного материала в качестве огнепреграждающего средства в кабельных шахтах гражданских зданий не наблюдалось достижения критических показателей (потеря целостности и теплоизолирующей способности материала заделки и превышения критической температуры на поверхности материала полимерной оболочки кабеля) в течение времени проведения испытаний.

Исследование огнетушащей эффективности огнезащищенного ППУ при тушении лабораторного очага пожара класса А и В проводили по методике, разработанной на основе СТБ 11.13.04–2009 [7] с соблюдением условий геометрического подобия: размер брусков уменьшали в 2 раза по сравнению со стандартными при сохранении их количества в штабеле (лабораторный очаг класса А), размер противня был уменьшен по сравнению со стандартными при сохранении отношения воды и горючего в нем (лабораторный очаг класса В).

Испытания для лабораторного очага класса А проводили в следующей последовательности: разжигали из высушенных сосновых брусков размерами 0,02 Ч 0,02 Ч 0,1 метра (количество брусков в слое – 3 шт., количество слоев – 6) деревянный штабель, тушение которого проводили через 4,5 минуты от начала проведения эксперимента. В ходе эксперимента фиксировали: количество израсходованного ППУ на прекращение пламенного горения, на тушение без повторного воспламенения; время до начала повторного воспламенения. Очаг считали потушенным, если в соответствии с [7] повторное воспламенение не происходило в течение 10 мин. Испытание проводили не менее 7 раз. Для тушения лабораторного очага использовалась описанная ранее переносная установка для подачи огнетушащего ППУ [8].

Сопоставительные усредненные количества израсходованных огнетушащих средств (ОС) на тушение лабораторных очагов и их удельный расход представлены в таблице 1-3.

Таблица 1 – Расход огнетушащих средств на тушение лабораторного очага из древесины

Огнетушащее средство	Концентрация, %	Объем ОС, израсходованного на тушение, $V \cdot 10^{-3}$, dm^3	Наличие повторного воспламенения	Удельный расход ОС, dm^3/m^2
Вода [9]	-	60,0	нет	0,50
Вода+1% ПО–6НСВ [9]	-	45,0	нет	0,38
Тофасил [9]	15	26,7	нет	0,22
АН60–КМ [9]	15	22,5	нет	0,19
Трудногорючий ППУ	-	19,6	нет	0,16

Огнетушащую эффективность разработанного вещества можно оценить путем сравнения расходов огнетушащих веществ на тушение лабораторного очага с расходом подаваемого ППУ материала. Для определения параметров расхода огнезащищенного ППУ на тушение лабораторного очага использовался показатель удельного расхода огнетушащего средства, рассчитываемый по формуле:

$$Q = \frac{q_T}{F_T} \cdot \frac{1}{F_T \cdot t_T}, \quad (1)$$

где q_T – расход ППУ на тушение; F_T – площадь поверхности горения; t_T – время тушения.

Как следует из полученных данных (таблица 1), огнетушащая эффективность трудногорючего ППУ существенно выше по сравнению с водой, водой с ПАВ и сопоставима по удельному расходу со специализированными жидкостными синтетическими средствами (АН60–КМ, Тофасил).

Исследование огнетушащей эффективности огнезащищенного ППУ при тушении лабораторного очага пожара класса В проводили по методике, разработанной на основе СТБ 11.13.04–2009 [7], с соблюдением условий геометрического подобия: размер противня был уменьшен по сравнению со стандартными при сохранении отношения воды и горючего в нем. Модельный очаг пожара класса В представляет собой круглый противень, изготовленный из листовой стали. Размеры противня и характеристики используемого модельного очага (по сравнению с нормируемым в СТБ 11.13.04–2009 модельным очагом приведены в таблице 2).

Таблица 2 – Характеристика модельных очагов пожара класса В

Модельный очаг	Объем воды, дм ³	Объем горючего, дм ³	Номинальный диаметр противня, мм	Высота противня, мм, ±5	Толщина стенки противня, не менее, мм	Ориентировочная площадь очага, м ²
1В (согласно [7])	0,3	0,7	200±15	100	1,5	0,03
Используемый	0,2	0,4	120	60	1,5	0,02

Противень устанавливался таким образом, чтобы обеспечить легкий доступ к нему со всех сторон. В противень заливалась вода в объеме, указанном в таблице 2, на слой воды наливалось горючее. В качестве горючего использовался доступный на рынке бензин марки «Н-80» летний. Далее с помощью факела производился поджог горючего в противне, тушение которого производилось не менее чем через 60 с. Очаг считался потушенным, если в течение 1 мин не произошло его повторное самовоспламенение.

В ходе эксперимента было установлено, что разработанный огнетушащий пенополиуретановый материал на основе ППУ марки «Изолан-125» может применяться для тушения пожаров класса В, так как поставленная перед началом эксперимента задача по прекращению горения ЛВЖ полностью достигнута, а также через 1 минуту после ППУ применения не наблюдалось повторного самовоспламенения очага.

Результат подачи разработанного антипирированного материала в лабораторный очаг наглядно представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Тушение антипирированным пенополиуретаном лабораторного очага пожара класса В: внешний вид лабораторного очага: 1 – перед началом тушения, 2 – после тушения

Объем огнетушащего ППУ, израсходованного на тушение модельного очага составил 0,023 дм³, а время тушения – 20 секунд.

Полученные данные по удельному расходу огнетушащего пенополиуретана сравнивались с удельными расходами других огнетушащих средств, применяемых при тушении пожаров класса В, а именно при тушении бензина, который использовался в эксперименте в качестве ЛВЖ. Сопоставительные удельные расходы огнетушащих веществ на тушение ЛВЖ представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Расходы огнетушащих средств на тушение очага пожара класса В

Огнетушащее средство	Удельный расход ОС, дм ³ /(м ² ·с)
Тонкораспыленная вода [10]	0,30
Раствор пенообразователя с применением:	
- фторсодержащих пленкообразующих ПО целевого назначения [10,11];	0,10
- ПО-1 [10];	0,08
- ПО-1Д [10];	0,12
- САМПО, ПО-6НП [11];	0,15
- ПО-ЗАИ, ТЭАС, ПО-ЗНПЮ, ПО-6ТС [11].	0,15
Огнезащищенный ППУ	0,06

Из таблицы 3 видно, что удельный расход на тушение пожара класса В разработанным огнезащищенным пенополиуретановым материалом существенно меньше удельных расходов других огнетушащих веществ, что свидетельствует о более высокой огнетушащей эффективности.

Заключение. Согласно литературным и патентным данным до настоящего времени не было известно о применении конденсированных пен вследствие их горючести для получения быстровозводимых огнезащитных преград в кабельных шахтах гражданских зданий для ограничения распространения и тушения пожаров. В данной работе представлены новые экспериментальные данные по разработке и корректировке методом полного факторного эксперимента рецептуры замедлителя горения, что позволило создать трудногорючий жесткий ППУ марки «Изолан-125» с удовлетворительными реакционными и физико-химическими свойствами. В результате серии лабораторных, установочных и полигонных испытаний показано наличие огнезащитного эффекта трудногорючего ППУ для ограничения распространения пожара по кабельным шахтам гражданских зданий. Полученные экспериментальные данные по механизму действия исследованных замедлителей горения позволяют направленно подходить к разработке антипиренов для пенополиуретанов различных марок. Огнетушащая эффективность трудногорючего ППУ существенно выше по сравнению с водой, водой с ПАВ и сопоставима по удельному расходу со специализированными жидкостными синтетическими средствами (АН60–КМ, Тофасил) при тушении пожаров класса А, а удельный расход на тушение пожара класса В разработанным огнезащитным пенополиуретановым материалом сравнительно меньше удельных расходов других огнетушащих веществ, что свидетельствует о более высокой огнетушащей эффективности. Вместе с тем преимуществом конденсированной пены по сравнению с жидкостными составами является ее высокие диэлектрические характеристики, что открывает возможности применения разработанного трудногорючего материала для тушения пожаров, которые нельзя тушить водой и составами на водной основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Системы электрооборудования жилых и общественных зданий. Правила проектирования : ТКП 45-4.04-149-2009 (02250) // Полнотекстовая информационно-поисковая система «Строй-ДОКУМЕНТ» [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые дан. и прогр. (700 Мб). – Минск, НПШ РУП «Стройтехнорм», 2007. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
2. Weil, R.D. Commercial flame retardancy of polyurethanes / R.D. Weil, S.V. Levchik // J. Fire Sci. – 2004. – № 22. – P. 183–210.
3. 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.
4. 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.
5. Feske, E.F. Flame retardant pentane blown polyisocyanurate foams for roofing / E.F. Feske, W.R. Brown // Polyurethane. – 2002. – P. 32–40.
6. Тихонов, М.М. Обеспечение безопасности эксплуатации кабельных шахт гражданских зданий / М.М. Тихонов [и др.] // Чрезвычайн. ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2014. – № 2 (36). – С. 46–57.
7. Система стандартов пожарной безопасности. Пожарная техника. Огнетушители переносные. Общие технические условия: СТБ 11.13.04–2009. – Введ. 01.09.2009. – Минск: Госстандарт, 2009. – 46 с.
8. 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 Минское городское УМЧС, НИИ ФХП БГУ – № u 20090039; заявл. 19.01.2009; опублик. 04.05.2009 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 4 (69). – С. 169.
9. Богданова, В.В. Огнетушащая эффективность жидкостных химических составов при тушении пожаров класса А распылительными устройствами пожаротушения / В.В. Богданова [и др.] // Вестн. Команд.-инженер. ин-та МЧС Респ. Беларусь. – 2008. – № 1. – С. 35–41.
10. Иванников, В.П. Справочник руководителя тушения пожара / В.П. Иванников, П.П. Ключ. – М.: Стройиздат, 1987. – 288 с.
11. Повзик, Я.С. Пожарная тактика: учебное пособие / Я.С. Повзик – М., 1999. – 402 с.

FAST-CURING POLYMER FOAMS FOR THE LIMIT OF SPREAD AND EXTINGUISHING OF FIRES

Valentina Bagdanava, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Maksim Tsikhanau, Candidate of Technical Sciences

Anar Mamedau

The state educational establishment «Institute for Command Engineers»
of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus

Purpose. The results of researches of influence of system retardants on physical, chemical, fire-blocking and fire-extinguishing properties of the composite material is based on expandable polyurethane foam brand «Izolan-125», which is a promising material as agent limits the spread of fire on cable mines civil buildings, as well as the fire-extinguishing agent for extinguishing fires of different classes.

Methods. In research were used: method of complete factorial experiment, the method of differential scanning calorimetry, complex thermal, spectrophotometric and variance analyses, electron microscopy.

Findings. This paper presents new experimental data on the development and adjustment method of full factorial experiment of the formulation of retarder burning, thereby creating a flame retardant rigid polyurethane foam brand «Izolan-125» with a satisfactory reactivity and physical and chemical properties. In a series of laboratory, installation and field tests showed the presence of flame retardant effect, flame retardant polyurethane foam to limit the spread of fire in cable mines civil buildings.

Application field of research. The obtained experimental data on the mechanism of action of the investigated retardants allow a directed approach to the development of flame retardants for polyurethane foams of different brands.

Conclusions. Designed in flameproof polyurethane foam material is relatively smaller unit costs of other extinguishing agents, indicating a higher fire-extinguishing efficiency. Together with the advantage of condensed foam in comparison with liquid formulations is its high dielectric characteristics, which opens the possibility of applying the flame retardant material designed to extinguish fires that cannot be extinguished with water and water-based formulations.

Keywords: the polyurethane, ammonium phosphates, flame retardant, fire-extinguishing agent for extinguishing fires of different, agent of extinguishing fires.

(The date of submitting: May 24, 2016)

REFERENCES

1. Technical Code of Good Practice 45-4.04-149-2009 (02250) *The system of electrical engineering of dwelling and public buildings. Rules of designing.* The full-text information retrieval system «StroyDOKUMENT». Electronic text data and programs (700 Mb). Minsk, RUE «Stroytechnorm», 2007. 1 electronic optical disc (CD-ROM). (rus)
2. Weil R.D., Levchik S.V. Commercial flame retardancy of polyurethanes. *J. Fire Sci.* 2004. No 22. Pp. 183-210.
3. Luchkina L.V., Rud' D.A., Rudakova T.A., Sukhov A.V. Vliyanie kontsentratsii antipirena i khimicheskoy struktury zhestkikh penopoliuretanov na ikh pozharoopasnost'. *Polimernye materialy ponizhennoy goryuchesti: tr. VI mezhdunar. konf., Vologda, 14-18 maya 2011.* Vologda, 2011. Pp. 43-45. (rus)
4. Tsyganova E.A. *Oksietilendifosfonovaya kislota, ee aminnye soli i angidrid bornoy i fosfonovoy kislot, kak antipireny dlya zhestkikh penopoliuretanov.* Cand. chem. sci. diss. Synopsys: 02.00.06 E.A. Tsyganova, KGTU. – Kazan', 2001. – 16 p. (rus)
5. Feske E.F., Brown W.R. Flame retardant pentane blown polyisocyanurate foams for roofing. *Polyurethane.* 2002. Pp. 32-40.
6. Tikhonov M.M. [i dr.]. Obespechenie bezopasnosti ekspluatatsii kabel'nykh shakht grazhdanskikh zdaniy. *Chrezvychaynye situatsii: preduprezhdenie i likvidatsiya.* 2014. No 2 (36). Pp. 46–57. (rus)
7. Belarus Standard 11.13.04–2009 *The system of standards of fire safety. Fire fighting equipment. Fire extinguishers, portable. General specifications.* Affirmed 01.09.2009. Minsk : Gostandart, 2009. 46 p. (rus)
8. Tikhonov M.M., Bogdanova V.V., Knyrovich S.F., Buraya O.N., Shved A.A. *Rantsevaya ustanovka dlya ogranicheniya rasprostraneniya pozhara v kabel'nykh shakhtakh* : pat. 5466 Resp. Belarus', MPK A62S15/00; zayavitel' Minskoe gorodskoe UMChS, NII FKhp BGU. № u 20090039; zayavl.

- 19.01.2009; opubl. 04.05.2009 Afitsyyny byul. Nats. tsentr intelektual. ulasnastsi. 2009. No 4 (69). P. 169. (rus)
9. Bogdanova V.V. [i dr.]. Ognetchashchaya effektivnost' zhidkostnykh khimicheskikh sostavov pri tushenii pozharov klassa A raspylitel'nymi ustroystvami pozharotusheniya. *Vestn. Komand.-inzhener. in-ta MChS Resp. Belarus'*. 2008. No 1. Pp. 35–41. (rus)
 10. Ivannikov V.P., Klyus P.P Spravochnik rukovoditelya tusheniya pozhara [Directory of head of the fire fighting]. Moscow : Stroyizdat, 1987. 288 p. (rus)
 11. Povzik Ya.S. *Pozharnaya taktika: uchebnoe posobie* [Firefighting tactics: a training manual]. Moscow, 1999. 402 p. (rus).