

9. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 54 с.
10. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств.

Статью рекомендовал к опубликованию д.х.н. Е.И. Андрейков.

Балакин Вячеслав Михайлович – ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»; e-mail: balakin_v.m@mail.ru; г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 35; тел.: 89222099191, 83433571457; к.х.н.; доцент; профессор кафедры технологии переработки пластмасс.

Стародубцев Антон Владимирович – e-mail: Emopuragok@mail.ru; тел.: 89533869383, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс.

Кычанов Владимир Евгеньевич – студент.

Красильникова Маргарита Александровна – Уральский институт ГПС МЧС России; e-mail: Krasilnikova79@mail.ru; г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; тел.: 79222019241; научный сотрудник.

Balakin Vyacheslav Mixajlovich – Ural State Forestry University; e-mail: balakin_v.m@mail.ru; 35, Siberian Route street, Ekaterinburg, Russia; phone +79222099191, +73433571457; cand. of chem. sc.; associate professor; professor of plastic processing technology.

Starodubcev Anton Vladimirovich – e-mail: Emopuragok@mail.ru; phone: +79533869383; postgraduate student of plastics processing technology.

Kuchanov Vladimir Evgen'evich – student.

Krasilnikova Margarita Alexandrovna – Fellow of the Institute of the Ural Russian Ministry for Emergency Situations; e-mail: Krasilnikova79@mail.ru; 22, Mira street, Ekaterinburg, Russia; phone: 79222019241; research associate.

УДК 614.841, 630.432

В.В. Богданова, М.М. Тихонов

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОГНЕСТОЙКИЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

С использованием известных (трихлорэтилфосфат (ТХЭФ)) и азот-фосфорсодержащих антипиренов получена система замедлителей горения, которая обеспечивает удовлетворительные реакционные параметры и устойчивость при хранении компонентов ППУ, а также не оказывает отрицательного влияния на физико-химические свойства получаемого пенополиуретана и позволяет получить трудногорючий материал. Термическими исследованиями определены факторы, оказывающие определяющее влияние на огнестойкость ППУ материала. Показано, что разработанная система замедлителей горения имеет комплексный механизм действия: выход летучих галогенсодержащих продуктов в газовую фазу способствует снижению температуры отходящих газов; усиление образования в присутствии фосфорсодержащих продуктов карбонизованного теплоизолирующего слоя в конденсированной фазе.

Пенополиуретан; система замедлителей горения; ингибирование горения; огнестойкость.

V.V. Bogdanova, M.M. Tikhonov

EFFECT ON THERMAL RETARDANTS AND FLAME RETARDANT PROPERTIES OF RIGID POLYURETHANE FOAM

Using known (trichloroethyl phosphate (TCEP)) and nitrogen-phosphorus-containing flame retardants, a system of flame retardants, which provides a satisfactory reaction parameters and storage stability of the foam components, and has no negative impact on the physical and chemical properties of the resulting polyurethane foam and allows you to easily combustible material. Thermal studies of the factors that have a decisive influence on the fire resistance of polyurethane material. It is shown that the developed system has a complex flame retardant mechanism of action: volatile halogenated products in the gas phase reduces the temperature of the exhaust gases, strengthening education in the presence of phosphorus-containing products carbonized insulating layer in the condensed phase.

Polyurethane foam flame retardant system; inhibition of combustion; fire resistance.

Из анализа литературных данных по пенополиуретанам (ППУ) пониженной горючести очевидна их неоднозначность вследствие множества исследуемых марок эластичных, жестких пенополиуретанов и неединообразных методов испытаний огнестойких свойств получаемых материалов.

В данной работе на примере напыляемого жесткого ППУ марки «Изолан-125» исследованы термические свойства огнезащищенного материала с целью нахождения факторов, оказывающих определяющее влияние на его огнестойкость. В качестве замедлителей горения использовали синтетические фосфаты двух- и трехвалентных металлов аммония [1], которые вводили в компонент А в количестве 12 %. Одновременно для улучшения реакционных параметров системы (снижения вязкости компонента А) вводили 3 % трихлорэтилфосфата (ТХЭФ). Термические исследования проведены на калориметре марки «NETZSCHSIA» со скоростью 10 °С/мин. Содержание азота и фосфора определены в исходной и огнезащитной композициях, термообработанных при температурах 200–500 °С. Изменения температурного профиля в предпламенной зоне конденсированной фазы на различном удалении от источника горения регистрировали с помощью термодатчиков.

За рубежом для характеристики огнестойких свойств ППУ используют стандарты UL-94, VTM-1, ISO 1210 и другие, 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. Испытаниями исходного и огнезащитного ППУ нами установлено, что из-за высокой склонности ППУ к карбонизации, этот стандарт не позволяет получить достоверные сопоставительные данные об уровне огнестойкости исходного и огнезащитного материала. Наиболее приемлемыми методами для экспериментального определения огнезащитных свойств разрабатываемого нами ППУ является определение группы горючести материала и кислородного индекса по ГОСТ 12.1.044.

Результаты сопоставительных испытаний по данному ГОСТу для исходного ППУ и с различным сочетанием замедлителей горения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты огневых испытаний ППУ композиций

Изолан-125	Максимальное приращение температуры, ΔT , °C	Потеря массы, Δm , %	Группа горючести	КИ	$E_{акт}$, КДж/моль
исходный	250,5	71,9	горючий, легковоспламеняемый	23,3	23,6
3 % ТХЭФ	247,5	71,5	горючий, легковоспламеняемый	-	-
7 % СФ + 5% МГ ⁻¹⁰⁰	69,5	48,1	горючий, средней воспламеняемости	24,8	-
огнезащищенный*	35,5	50,1	трудногорючий	26,2	41,2

* содержание огнезамедлительной системы 15 %.

На рис. 1 представлены ДТГ и ТГ кривые исходного и огнезащищенного ППУ.

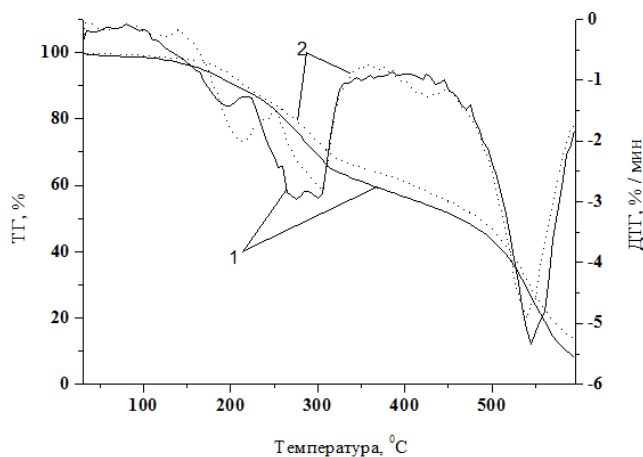


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТГ в атмосфере воздуха ППУ композиций:
1 – исходный; 2 – трудногорючий

Из данных термического исследования 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 на первой стадии наблюдается увеличение значения энергии активации для трудногорючего материала по сравнению с исходным (41,2 и 23,6 КДж/моль соответственно). Из сопоставительных кривых скорости потери массы (рис. 1, кривые 1, 2) видно, что в температурном интервале 240–325 °C, соответствующему распаду ППУ структуры, обнаружено существенное снижение скорости потери массы трудногорючим материалом по сравнению с исходным. На последней стадии термолитиз исследуемых материалов (450–600 °C), где происходит догорание коксового остатка, также заметно снижении скорости потери массы огнезащищенным по сравнению с исходным ППУ. Суммарное тепловыделение по данным ДСК при термолитизе исходного ППУ составляет 2602 Дж/г, а огнезащищенного – 1857 Дж/г.

С приведенными данными согласуются результаты по определению температурного профиля в исследуемых материалах на различном удалении от фронта и времени воздействия пламени: независимо от расстояния до источника пламени в огнезащищенных образцах регистрируются более низкие (о 2 до 5 раз) скорость подъема температуры по сравнению с исходным ППУ. Пересчетом потери массы

ППУ и антипирена, находящихся в составе трудногорючего материала, найдено, что теоретическая потеря массы огнезащищенным ППУ больше по сравнению с экспериментально установленной в интервале температур 200–500 °С. Эти данные свидетельствуют о наличии взаимодействия между антипиреновой системой и полимером во всем интервале температур, реализующихся в предпламенной зоне конденсированной фазы.

В литературе имеются противоречивые мнения относительно процессов, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения ППУ. Так, авторы [2] на основании термических и масс-спектрометрических исследований пришли к выводу о газофазном механизме действия исследуемых замедлителей горения, тогда как авторы [3] полагают, что пожароопасность модифицированных ППУ снижается в результате увеличения образования карбонизованного остатка в процессе его пиролиза и горения.

Для нахождения причин, приводящих к снижению горючести исследуемого в данной работе материала определены потери массы, азота и фосфора исходным и трудногорючим ППУ (табл. 2) в интервале температур 200–500 °С и сопоставлены с параметрами, определяющими огнестойкость материала (Δm , T, °С отходящих газов).

Таблица 2

Сопоставительные данные потери азота, фосфора и хлора в продуктах термообработки ППУ композициях

Температура, °С	Исходный ППУ N=5,5 гр, P=6,6гр			Трудногорючий ППУ N=5,32 гр; P=6,9 гр; Cl=1,11 гр			
	Δm , %	ΔN , гр	ΔP , гр	Δm , %	ΔN , гр	ΔP , гр	ΔCl , гр
200	9,7	1,76	0,37	8,4	0,9	0,35	1,11
300	35,8	2,2	2,94	32,9	1,59	1,69	1,11
400	41,8	2,4	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
Σ	146,9	9,25	11,68	135	6,52	8,46	4,44

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 поступление в газовую фазу. Эти факты свидетельствуют об участии азота и фосфора, содержащихся в антипиреновой смеси, в образовании органоминеральной структуры при нагревании.

Вместе с тем необходимо учитывать, что в трудногорючую композицию для улучшения технологических параметров компонента А дополнительно к порошкообразному азот-фосфорсодержащему замедлителю горения вводили 3 % трихлорэтилфосфата, который, как правило, используется в качестве замедлителя горения ППУ. Предварительно установлено, что индивидуальное использование ТХЭФ в указанной выше концентрации практически не влияет на горючесть материала. Порошковый состав при индивидуальном введении оказывает влияние только на один гостовский параметр – Δm , тогда как одновременно регистрируется очень высокая температура отходящих газов.

Таким образом, исходя из полученных данных следует, что при разработке огнезащищенных ППУ материалов необходимо учитывать изменения в присутствии замедлителей горения тепло-, массопереноса как в конденсированной, так и газовой фазах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Богданова В.В., Тихонов М.М. Исследование эксплуатационных и огнезащитных свойств пенополиуретановых конденсированных пен // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2013. – № 1. – С. 24-28.
2. König A., Kroke E. Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPPin flexible polyurethane foamönig // Fire and Materials. – 2012. – № 36. – P. 1-15.
3. Лучкина Л.В., Рудь Д.А., Рудакова Т.А., Сухов А.В. Влияние концентрации антипирена и химической структуры жестких пенополиуретанов на их пожароопасность // Полимерные материалы пониженной горючести: Тр. VI междунар. конф. Вологда, 14-18 мая 2011. – Вологда, 2011. – С. 43-45.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н., доцент А.В. Врублевский.

Богданова Валентина Владимировна – Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета; e-mail: bogdanova@bsu.by; 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14; тел.: +375172264697; д.х.н.; профессор; зав. лабораторией огнетушащих материалов.

Тихонов Максим Михайлович – «Командно-инженерный институт» МЧС Республики Беларусь; e-mail: max_t@tut.by; 220118, г. Минск, ул. Машиностроителей, 25; тел.: 80173403556; адъюнкт.

Bogdanova Valentina Vladimirovna – Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University; e-mail: bogdanova@bsu.by; 14, Leningradskaya street, Minsk, 220030; phone: +375172264697; dr. of chem. sc.; professor; head of the laboratory of fire retardant materials.

Tikhonov Maxim Mixajlovich – The State Educational Establishment «Institute for Command Engineers» of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus; e-mail: max_t@tut.by; 25, Mechanical Engineers street, Minsk, 220118, Belarus; phone: 80173403556; adjunct.

УДК 536.468

Д.О. Глушков, Г.В. Кузнецов, С.П. Александрович

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЗАЖИГАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ЛОКАЛЬНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ЭНЕРГИИ***

Выполнено численное исследование тепломассопереноса при газофазном заживании полимерного материала одиночной нагретой до высоких температур частицей в форме параллелепипеда. Математическая модель процесса учитывает взаимосвязанные физико-химические процессы (кондуктивный теплоперенос и термическую деструкцию в конденсированной фазе, диффузионно-конвективный тепломассоперенос и окисление в газовой фазе). В результате исследований определены зависимости основной интегральной характеристики процесса – времени задержки заживания полимера от начальной температуры источника энергии. Установлены режимы заживания, характеризующиеся изменением положения зоны локализации ведущей реакции окисления в газовой фазе.

Диффузионно-конвективный тепломассоперенос; локальный источник энергии; полимерный материал; заживание; моделирование.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-33002).