

УДК 614.842

С.В.Жартівський, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., О.В.Новіков, канд. екон. наук, В.В.Ніжник, канд. техн. наук, Е.А.Лінчевський канд. техн. наук

ФЕНОМЕНОЛОГІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЗМЕНШЕННЯ ГОРЮЧОСТІ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ПІНОПЛАСТІВ

Представлена феноменологічна модель зменшення горючості карбамідоформальдегідних пінопластів. Модель розкриває сутність механізму реалізації ефектів охолодження, інгібування, флегматизування і ізолювання та може бути використана для вдосконалення складу та технології виготовлення карбамідоформальдегідних пінопластів.

Ключові слова: вогнезахист, карбамідоформальдегідні пінопласти.

S. Zhartovskyi, Cand. of Sc. (Eng.), O. Novikov, Cand. of Sc. (Econ.), V. Nizhnyk, Cand. of Sc. (Eng.), E. Linchevskiy Cand. of Sc. (Eng.)

FENOMENOLOGICAL MODEL OF COMBUSTIBILITY REDUCTION OF UREA FORMALDEHYDE FOAMS

Fenomenological model of combustibility reduction of urea formaldehyde foams is proposed. Model exposes essence of cooling, inhibition, phlegmatizing, isolation effects mechanism and it can be used for perfection of structure and production technology of urea formaldehyde foams.

Keywords: fire safety, urea formaldehyde foams.

За Технічним регламентом [1] основною вимогою з пожежної безпеки до споруд є «обмеження поширення вогню та диму в споруді, а також на сусідні споруди і прилеглі території». Для забезпечення виконання зазначеної вимоги, під час проектування будинків та споруд різного функціонального призначення, будівельними нормами обмежується використання матеріалів за показниками горючості в залежності від призначення будівельного матеріалу.

Останніми роками в Україні широкого застосування набуло спорудження будинків із зовнішніми стінами з фасадною теплоізоляцією (далі – фасадні системи), як правило із використанням спінених полімерних матеріалів, що пов'язано з широкими можливостями використання піноматеріалів у різних галузях будівництва, і особливо у житлово-комунальному комплексі [2]. Слід відмітити, що фасадні системи є пожежонебезпечними, оскільки в них створюються сприятливі умови для швидкого розвитку і поширення горіння та використовуються потенційно пожежонебезпечні будівельні матеріали. Під час горіння утеплювачів фасадних систем пожежі набувають резонансних масштабів. Наприклад, пожежа у житловому будинку по вул. В. Гетьмана, м. Київ в наслідок якої знищено фасад 25-ти поверхового будинку, пожежа в 35-ти поверховому будинку м. Астана (Казахстан), полум'ям охоплено фасад від першого до 35-го поверху.

Державними будівельними нормами в Україні врегульовано питання щодо обмеження використання в фасадних системах горючих утеплювачів. Зокрема заборонено використовувати у внутрішніх шарах системи зовнішнього облицювання стін будинків умовної висоти до 26,5 м включно (дев'яти поверховий будинок) матеріали груп горючості не безпечнішими ніж Г2. Для будинків з умовною висотою понад 26,5 м в таких системах повинні використовуватися тільки негорючі будівельні матеріали [3]. Але проблемним питанням сьогодення залишається розробка та впровадження негорючих будівельними матеріалами, які придатні для використання в фасадних системах.

Таким чином пошук негорючих будівельних матеріалів, придатних для використання в якості утеплювача в фасадних системах будинків є актуальною науково-технічною задачею. Тому в Україні актуальним є виробництво піноматеріалів на основі дешевих та доступних полімерів, якими є карбамідоформальдегідні смоли (КФС). КФС (ГОСТ 14231-78) – олігомерні продукти конденсації карбаміду з формальдегідом [4]. Технологія отримання смол такого класу складається, як правило, з трьох стадій. На першій стадії процес поліконденсації проводять в лужному середовищі при значенні $pH = 7,5-8$ (лужна конденсація) і мольному співвідношенні карбамід: формальдегід відповідно 1 : 1,6-1,9. Другу стадію проводять в кислому середовищі при $pH = 4,5 - 4,8$. Дана стадія характеризується різким наростанням в'язкості внаслідок збільшення молекулярної маси продукту. Після закінчення стадії кислої конденсації в смолу вводять додаткову порцію карбаміду, для доведення залишкового мольного співвідношення карбамід : формальдегід відповідно 1 : 1,3 - 1,4 і проводять сушіння отриманого продукту до необхідного значення умовної в'язкості (стадія сушки). Після смолу охолоджують і проводять її модифікацію, спрямовану на поліпшення її токсичних (зниження рівня вільного формальдегіду до значення нижче 0,3 %) та фізико-механічних властивостей [2].

Останнім часом розроблено рецептури та технологію отримання пінопластів з поліпшеними властивостями міцності і вогнестійкості на основі КФС, модифікованої фуриловим спиртом. Присутність у структурі модифікованого карбамідного полімеру фуранових гетероциклів сприяє прискоренню вторинних процесів структурування, що проходять під дією підвищених температур і приводять до утворення термодинамічно стійких полізв'язаних структур. Нажаль теоретичні основи зниження емісії формальдегіду базуються на існуючій теорії процесу синтезу і практиці виробництва карбамідоформальдегідних смол, що сформувалися більш ніж 40 років тому [2].

На сьогодні для отримання карбамідоформальдегідних пінопластів способом повітряного спінювання застосовують КФС марок ВПС-Г, КФ-ХТ-П, КФ-ЕС, КФ-Ж, КФТМ - 50 і в рідкісних випадках КФ-МТ-15. КФЖм і КФ-МТ-15 так само застосовуються у виробництві деревно-стружкових і деревно-волокнистих плит.

Одним із шляхів підвищення фізико – механічних властивостей пінопластів на основі КФС є застосування різного виду наповнювачів при формуванні матеріалу. Для КФС посилення жорстких і напівжорстких пінопластів застосовують, в основному, високомодульні неорганічні наповнювачі. Виділяють два основних методи наповнення за способом введення наповнювача: наповнення «зовні» і конденсаційне наповнення. Під конденсаційним способом наповнення розуміють будь-який процес створення в результаті хімічної реакції твердих дисперсних частинок з чіткою межею розділу фаз.

Однак відомостей щодо температури займання цього матеріалу в технічній літературі не має. В [5] наведено, що КФС в сухому вигляді представляє собою горючий білий порошок. Зразок, що містить (в мас. %) основну речовину – 96,72, вільного формальдегіду – 1,15, води – 1,88, золи – 0,25, з дисперсністю частинок 60-70 мкм, має температуру самоспалахування аерозвісі 450 °С. Внаслідок присутності атомів азоту у макромолекулах КФС пінопласт горить з кіптявою. Інших пожежовибухонебезпечних параметрів пінопластів з КФС в технічній літературі також не має.

Мета даної роботи - побудувати феноменологічну модель процесу зменшення горючості пінопласту з КФС та запропонувати метод його вогнезахисту.

Об'єкт дослідження – пінопласт з КФС.

Предмет дослідження – умови впливу хімічних, фізичних та фізико-хімічних властивостей різних компонентів пінопласту з КФС на процес зменшення його горючості.

Феноменологічне моделювання процесу вогнезахисту карбамідоформальдегідних пінопластів будемо здійснювати в рамках класичного трикутника горіння. В нашому випадку вершинами трикутника є: горючий матеріал – пінопласт з КФС, окисник – кисень повітря, джерело займання – відкрите полум'я.

Як і у більшості полімерних матеріалів процес горіння у пінопласта з КФС має комбінований ланцюгово-тепловий механізм [6]. Для моделювання скористаємось досвідом наукових робіт [7-11], в яких здійснено феноменологічне моделювання процесу вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів (деревини, тканин, паперу, очерету). Обґрунтованість такого підходу базується на усвідомленні подібності структурної побудови матеріалів: капілярно-пористої структури целюлозовмісних матеріалів та комірчаста у пінопластів з КФС. Отже потрібно дослідити хімічні, фізичні, фізико-хімічні процеси в мікроб'ємі комірки пінопласту.

В роботах [8, 10] показано, що ефективність вогнезахисту ЦВМ залежить від реалізації чотирьох ефектів: охолодження, інгібування, флегматизування та ізолювання. Ефект охолодження можна дослідити шляхом проведення аналізу балансу теплоти в системі мікроб'єму зони термічних перетворень. Для цього скористаємось розрахунком:

$$\partial U/\partial t = \omega_* - E_F F - \vec{u} \nabla U, \quad (1)$$

де U - густина внутрішньої енергії, Дж/м³; ω_* - швидкість тепловиділення за рахунок хімічних реакцій в одиниці об'єму, Дж/м³с; E_F - швидкість поглинання тепла одиницею поверхні, Дж/м²с; F - питома поверхня охолоджуючої речовини в об'ємі горіння, 1/м; \vec{u} - швидкість газового потоку, м/с.

Останній член характеризує долю тепла, що переноситься потоками газу. Із рівняння (1) випливає, що припинення горіння має місце при виконанні умови:

$$F > F_* = (\omega_* - \vec{u} \nabla U) / E_F, \quad (2)$$

що є критерієм перешкоджання тепловому займанню.

В [10] показано, що ефективне охолодження досягається за рахунок введення високодисперсних частинок (крапель) води. У випадку, що розглядається, можна запропонувати введення охолоджуючого агента (води) в складі компонентів пінопласту. Такими компонентами можуть бути наповнювачі з вермікуліту, флогопіту, перліту тощо, які здатні вивільняти хімічно адсорбовану воду в температурному діапазоні в 180 – 250 °С. Подібний прийом було застосовано під час синтезу алофаната калію, що використовується в складах вогнегасних порошків [12].

Ефект інгібування може реалізовуватись при рекомбінації активних радикалів піролізу пінопласту, оскільки в макромолекулах КФС присутні атоми азоту. При цьому швидкість зменшення концентрації активних центрів окиснення N визначається величиною:

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{\text{полум'я}} = -KFN - \sum_i K_i N_i N \equiv -K_F FN, \quad (3)$$

де $N_i \sim F$ - концентрація летких інгібувальних компонентів термічного розкладу вогнегасної речовини; K та K_i - константи гетерогенних і бімолекулярних перетворень; K_F - сумарна константа розриву ланцюгів.

Тоді для вогнезахисту полімерів із застосуванням антипіренів (інгібіторів) необхідно виконання умов:

$$\gamma - (K_F F + 1/\tau_R) N \leq 0 \quad (4)$$

$$\varepsilon/C_* \rho_* \cdot N/\tau_R - E_F/C_* \rho_* \cdot F - u/l \cdot (T-T_0) < 0 \quad (5)$$

Умова (4) – критерій зриву ланцюгового займання, а (5) – теплового.

Тут γ – швидкість генерації радикала; τ_R – середній час життя радикалів у відсутності інгібітора; ε – середня теплота, що виділяється при послідовності всіх реакцій, які народжуються одною молекулою радикала; C_* та ρ_* – питома теплоємність і густина газу в полум'ї; T – температура полум'я; T_0 – температура газової суміші на вході в зону реакції; l – середній розмір зони реакції.

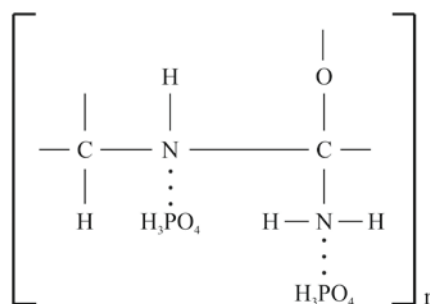
Інгібувальні властивості антипіренів пропонується досліджувати шляхом моделювання розрахунку енергетичних параметрів (електронегативності, потенціалу іонізації) іон-молекулярних та іон-радикальних комплексів (ІМК, ІРК) активних центрів горіння (H_2 , H , O , H_2O , H_2O_2 , OH , CH_3 , CO тощо) з продуктами термічного розкладу матеріалу (H_2PO_4 , HPO_4 , PO_3 , PO , та NH_4 , NH_3 , NH_2 , NH , HNO , NO тощо), як це показано в роботах [8, 10]. Для цього доцільно використати метод розрахунку ефективних зарядів атомів в ІМК та ІРК, що базується на концепції Лайнуса Полінга і на розширеному методі Хюккеля про вирівнювання електронегативності, коли електронегативність (E) атомів визначається за виразом:

$$E = Aq^2 + Bq + C, \quad (6)$$

де: q – ефективний заряд атома; A , B , C – параметри, які є індивідуальними для кожного атома.

В роботах [8, 10] використано гіпотезу, за якою ефективність інгібування збільшується при використанні антипіренів у вигляді суміші азото- та фосфоровмісних сполук. Проведено розрахунки кулонівської енергії взаємодії атомів в ІМК, ІРК з азотовмісними та фосфоровмісними сполуками. Визначена вибірковість тяжіння кисневмісних та водневмісних активних центрів горіння (АЦГ) до фосфоровмісних або до азотовмісних сполук. Зроблено прогноз, що при використанні сумішей фосфоровмісних речовин та азотовмісних речовин з'явиться вибірковість тяжіння кисневмісних АЦГ (O' , $O'H$, HO_2' тощо) та водневмісних АЦГ (H' , OH' , $C'H_3$, $C'H_2$ тощо) до різних продуктів термічного розкладу зазначених речовин, що в результаті може призвести до підвищення ефективності як гомогенного, так і гетерогенного інгібування ланцюгових реакцій горіння різних органічних речовин, тобто до ефекта синергізму.

Отже, теоретичні дослідження вказують на доцільність використання азото- та фосфорних сполук для вогнезахисту полімерних матеріалів. З фізико-хімії полімерів і колоїдів відомий прийом направленої зміни макромолекул шляхом хімічного модифікування. Особливо це зручно, коли в структурі макромолекул наявні функціональні групи CO , NH_2 , NH та інші. Такий прийом використано в роботі [8] при модифікуванні фосфорною кислотою макромолекул полімеру полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) з функціональними групами NH_2 та NH . В результаті утворювалась комплексна хімічна сполука – полігексаметиленгуанідингідрофосфат (ПГМГФ), який є не тільки важко займистою речовиною, але й ефективним антипіреном для целюлозовмісних матеріалів. Оскільки в макромолекулах КФС присутні такі ж функціональні групи (NH_2 , NH), то при додаванні певної кількості ортофосфорної кислоти може відбутися хімічне модифікування макромолекул, що приведе до утворення полімерного матеріалу – гідрофосфаткарбамідформальдегідної смоли. Феноменологічна модель (структурна формула) елемента полімеру може бути представлена у вигляді:



Хімічне модифікування, що розглянуто вище, створює передумови для прояву двох інших факторів припинення горіння: флегматизування та ізолювання. Дійсно, в мікроб'ємі комірок пінопласту з гідрофосфаткарбамідформальдегідної смоли під час впливу теплоти (в результаті термодеструкції макромолекул полімеру) будуть виділятися флегматизуючі негорючі гази (азот та інші). Ефект ізолювання слід вбачати в створеному бар'єрі у вигляді оболонки комірок пінопласту, що уповільнює дифузію молекул кисню в зону термічних перетворень.

Реалізація чотирьох розглянутих факторів припинення горіння формує безпосередній вплив на дві вершини трикутника горіння. Вогнезахист пінопласту, як і вогнезахист целюлозовмісних матеріалів, підвищує температуру займання. Співвідношення температур займання вогнезахищеного та вогненезахищеного пінопласту доцільно використати в якості показника якості вогнезахисту.

Висновок. Представлена феноменологічна модель процесу вогнезахисту пінопласту з КФС базується на реалізації комплексної дії факторів охолодження, інгібування, флегматизування та ізолювання. За результатами проведеного моделювання пропонується в рецептуру пінопласту з КФС ввести додатковий компонент у вигляді високодисперсних частинок гідролід, а також здійснювати хімічне модифікування макромолекул КФС шляхом використання ортофосфорної кислоти для утворення гідрофосфаткарбамідоформальдегідних смол.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Постанова Кабінету Міністрів України від 20 грудня 2006 року N 1764 Про затвердження Технічного регламенту будівельних виробів, будівель і споруд.
2. Новіков О.В. Шляхи підвищення експлуатаційних властивостей карбамідних пінопластів, як тепло-шумоізоляційних матеріалів зі зниженою горючістю. // Науковий вісник УкрНДІ ПБ: Науковий журнал. – 2014. – № 2 (30). – С. 5 – 11.
3. ДБН В.1.1-7-2002 «Пожежна безпека об'єктів будівництва».
4. ГОСТ 14231-88 Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. Изменение №1. В Украине стандарт действует с 28.05.1999.
5. Баратов А.Н. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средств их тушения: Справ. изд. : в 2 книгах; кН. 1/ А.Н.Баратов, А.Я.Корольченко, Г.Н.Кравчук и др. – М., Химия, 1990, - 496 с.
6. Баратов А.Н., Молчадский И.С. Горение на пожаре. М.: ВНИИПО, 2011. – 503 с.
7. Жартовський С.В. Дослідження пожежовибухонебезпечності вогнезахищених матеріалів з деревини вогнебіозахисними засобами ДСА-1 та ДСА-2 / С.В.Жартовський // Науковий вісник УкрНДІ ПБ: Науковий журнал. – 2010. – № 1 (21). – С. 84–94.

8. Жартовський С.В. Феноменологічна модель вогнезахисту деревини із застосуванням водної вогнебіозахисної речовини ФСГ-2./ С.В.Жартовський, О.В.Добростан // Науковий вісник УкрНДІПБ: Науковий журнал. – 2012. – № 2 (26). – С. 42 – 49.
9. Жартовський С.В. Удосконалення емпіричного методу розрахунку енергетичних параметрів іон-радикальних комплексів активних центрів горіння з продуктами термічного розкладу водної вогнегасної речовини / С.В.Жартовський, А.В.Нетреба, В.В.Ніжник, Р.В.Уханський // Науковий вісник УкрНДІПБ: Науковий журнал. – 2013. – № 1 (27). – С. 1 – 8.
10. Жартовський С.В. Феноменологічна модель вогнезахисту деревини із застосуванням водної вогнебіозахисної речовини ДСА-2 / С.В. Жартовський // Пожежна безпека: теорія і практика: зб. наук. праць – Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2013. - №13, - С. 20 – 27.
11. Жартовський С.В. Модель процесу висолювання антипіренів з деревини при застосуванні комплексних водних вогнебіозахисних речовин / С.В.Жартовський, А.В. Нетреба, В.В. Ніжник, О.В. Добростан // Пожежна безпека: теорія і практика: зб. наук. праць – Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2013. - №14, - С. 15 – 20.
12. Жартовський В.М. К вопросу о механизме пожаротушения порошками./ Проблемы пожарной безопасности. Сборник научных трудов под редакцией В.Г.Палюха, г. Харьков, 1993, С. 45-47.

