

2.3. Огнезащита материалов и конструкций

С первых лет создания института в химическом отделе выполнялись исследования по огнезащите древесины. Нужны были широкодоступные огнезащитные средства, предотвращающие возможность возникновения и развития пожара в городах и сельской местности.

Исследования, проведенные под руководством С. И. Таубкина, позволили разработать ряд огнезащитных составов на основе простейших связующих, таких, как суперфосфат, глина, известь, сульфитно-спиртовая барда и отходы производств по выпуску хлорированных продуктов. Эти составы широко использовались в Ленинграде и Москве для защиты чердачных помещений в жилых и общественных зданиях.

Об огнезащитной эффективности окраски сгораемых материалов и, в частности, древесины можно судить по следующему примеру. В одном из зданий Ленинграда во время войны возник пожар на участке кровли от зажигательной авиабомбы. Несмотря на весьма сухую древесину и интенсивный источник зажигания, пожар не получил распространения в связи с тем, что деревянные элементы конструкции были обработаны суперфосфатной обмазкой. Хотя прошло 12 лет с тех пор, как ее нанесли, покрытие не потеряло огнезащитной эффективности.

Исследования в области огнезащиты получили наиболее широкое развитие в послевоенные годы. Было положено начало научному обоснованию огнезащитного действия различных антипиренов, на их основе разработаны огнезащитные пропиточные составы и способы пропитки древесины в ваннах, под давлением в автоклавах [1], а также поверхностные методы обработки. Эти составы были широко внедрены для защиты деревянных конструкций на элеваторах и мельницах. Методы поверхностной пропитки были разработаны также для огнезащиты театральных декораций, тканей, используемых для укрытия товаров, и техники на железнодорожном, морском и речном транспорте, на хлопкозаготовительных пунктах, а также для тентов, чехлов и других приспособлений.

Усовершенствованные огнезащитные пропиточные составы, с точки зрения придания им противопожарных свойств, были использованы для защиты древесных опилок, применяемых для засыпки стальных проемов, утепления чердачных перекрытий, а так же при производстве древесностружечных плит и других теплоизоляционных материалов. До настоящего времени огнезащитные пропиточные составы широко используются в строительстве, применение их регламентируется соответствующими руководствами и рекомендациями по огнезащите деревянных конструкций [2-4].

В этот период проводились также исследования по созданию лабораторных и полигонных методов оценки огнезащитной эффективности покрытий и пропиточных составов. Это методы огневой трубы, фанерных образцов, штабелька, клетки и метод испытания конструктивных элементов, с помощью которых оценивалась эффективность огнезащитных красок на основе жидкого стекла, карбамидной, фенолоформальдегидной и перхлорвинилового смол, обладающих в отличие от простейших обмазок лучшими эксплуатационными и декоративными свойствами за счет меньшей толщины слоя и высокой адгезии к древесине. Краска на перхлорвиниловой основе до сих пор выпускается Лидским лакокрасочным заводом под маркой эмаль ХВ5169 и рекомендуется для наружной отделки деревянных построек. Для сравнительной оценки огнезащитной эффективности различных покрытий и пропиток был разработан и стандартизирован метод испытания керамической трубе, который в настоящее время принят как международный ГОСТ 16363-76* (СТ СЭВ 4686-84). Сущность метода заключается в определении потери массы образцов древесины, обработанной испытываемыми покрытиями или пропиточными составами, при огневом испытании в условиях, благоприятствующих аккумуляции тепла. Классификация защищенной древесины по возгораемости (несгораемая, трудносгораемая и сгораемая), согласно противопожарным нормам проектирования зданий и сооружений СНиП 2.01.02-85, устанавливается по методике с использованием укрупненных образцов (СТ СЭВ 2437-80), которая является окончательной для рекомендаций огнезащитных средств к применению в строительстве.

Согласно существующей в настоящее время классификации, применение многих из разработанных ранее огнезащитных пропиток и красок не обеспечивает перевода древесины из группы сгораемых в группу трудносгораемых материалов. Эти пропитки и краски могут

применяться только для профилактики пожара в одноэтажных деревянных зданиях и сооружениях.

Для получения трудногораемых материалов и конструкций из древесины существуют различные способы, в том числе глубокая пропитка древесины автоклавным способом, а также нанесение огнезащитных красок и лаков вспучивающегося типа.

За последние два десятилетия вспучивающиеся огнезащитные покрытия получили широкое применение во многих странах. Это объясняется их низкой теплопроводностью в условиях пожара вследствие образования мелкоячеистого угольного слоя покрытия, который затрудняет прогрев древесины, удлиняя фазу ее подготовки к активному участию в процессе горения. При вспучивании происходит размягчение связующего с одновременным эндотермическим разложением антипиренов и газообразователей, что обуславливает огнезащитные свойства вспучивающегося покрытия. Разработанная вспучивающаяся огнезащитная краска ВПД (ГОСТ 25130-82) позволяет перевести древесину в группу трудногораемых материалов. При обычных условиях эксплуатации она имеет вид отделочной вододисперсионной краски. Однако по требованиям отделки современных интерьеров огнезащитные покрытия должны сохранять текстуру древесины, т.е. иметь консистенцию прозрачных лаковых покрытий, вспучивающихся и обугливающих при нагреве. Эта проблема определяет сегодняшние и перспективные направления исследований, которые включают также задачи огнезащиты металлических конструкций в соответствии с требованиями современного строительства, поставленного на индустриальную основу.

Стремление заменить ручной труд механизированным, ускорить монтаж, транспортировку строительных материалов, облегчить каркас здания и его фундамент делает необходимым применение вспучивающихся огнезащитных покрытий для защиты металлических конструкций с целью повышения предела огнестойкости до 0,75 ч. Они позволяют заменить в строительстве обетонирование и оштукатуривание по металлической сетке, которые относятся к весьма трудоемким процессам, а также сократить удельный расход материалов для огнезащиты более чем в 10 раз.

В отличие даже от легких напыляемых штукатурок вспучивающиеся огнезащитные покрытия наносят значительно более тонким слоем, что обеспечивает их высокие эксплуатационные свойства.

Разработанное вспучивающееся огнезащитное покрытие по металлу ВПМ-2 (ГОСТ 25131-82) имеет ту же основу, что и ВПД, но содержит волокнистые наполнители, что придает ему консистенцию шпатлевки, наносимой с помощью специального распылителя на металлоконструкции толщиной до 6 мм (сырого слоя). Вспучивание и защита металла от прогрева до критической температуры, характеризующие наступление предела огнестойкости, происходит также по уже описанному механизму. Однако процесс вспенивания - это начало огнезащитного действия покрытия. Предотвратить стекание вспененного слоя, повысить время до его озоления и усадки удалось при введении в состав композиции жаростойких наполнителей и волокнистых стабилизаторов.

Эффективность каждого из компонентов, оптимальность количественного соотношения изучались с помощью современных методов исследований. По свойствам покрытие ВПМ-2 не уступает лучшим зарубежным образцам. Оно не токсично, разрешено Минздравом РСФСР без ограничения области применения, эффективно для алюминиевых и деревянных конструкций в случае защиты от сквозного прогара. Его производство организовано в объеме более 2000 т/год, однако это количество требуется увеличить в 5-10 раз. Экономический эффект от применения в народном хозяйстве огнезащитных вспучивающихся покрытий составил более 3 млн. руб. Прекращены закупки аналогичных импортных составов. Исследования по созданию огнезащитных вспучивающихся покрытий продолжаются в направлении расширения ассортимента с использованием нового, более эффективного сырья [5] и совершенствования их свойств. Так, разработано огнезащитное покрытие ВПМ-3, в состав которого входит новый антипирен факкор [способ получения разработан совместно с Научно-исследовательским институтом удобрений и инсектофунгицидов (НИИУИФ)].

Антипирен факкор отличается от используемых ранее ортофосфатов пониженной растворимостью и полимерным строением, обуславливающим более высокое содержание в его составе фосфора и азота. Термические превращения факкора характеризуются поглощением тепла в интервале 199-412°C, что позволяет использовать этот антипирен не только в покрытиях, но и для снижения горючести материалов, требующих технологической переработки при повышенных

температурах. Основу ВПМ-3 составляют термопластичные связующие, не отвердевающие в присутствии фактора, в связи с чем покрытие изготавливается в виде однокомпонентной пасты со сроком действия более года при хранении в герметичной таре.

При воздействии пламени вспучивание покрытия ВПМ-3 происходит более интенсивно, поэтому для достижения одинаковой огнестойкости металлических конструкций (0,75 ч) расход покрытия ВПМ-3 в 1,5 раза меньше, чем покрытия ВМП-2. Толщина сухого покрытия ВПМ-3 составляет 2-2,5 мм. Опыт его эксплуатации в течение четырех лет на металлоконструкциях чердачных помещений в условиях попеременного воздействия отрицательных и положительных температур, а также высокой влажности в отдельные сезонные периоды показал отсутствие изменений в состоянии покрытия, что позволило рекомендовать его для применения в неотапливаемых помещениях с перепадом температур и повышенной влажностью. Экономический эффект от внедрения покрытия ВПМ-3 на ряде объектов народного хозяйства составил 1,5 млн. руб. Однако промышленное производство ВПМ-3 сдерживается недостаточным пока объемом производства антипирена факкор.

Одним из дефицитных видов сырья во вспучивающихся покрытиях остается мелем (триаминогептазин), его производство в двенадцатой пятилетке практически не увеличилось, что ограничивает выпуск ВПМ-2, ВПМ-3, ВПД. В связи с этим были проведены исследования по его замене с сохранением огнезащитной эффективности покрытий.

Мелем выполняет функции термостойкого наполнителя, так как его термические превращения сопровождаются образованием более конденсированной структуры, устойчивой к разложению до температуры более 700°C. Это очень важно для устойчивости вспененного угольного слоя к длительному воздействию высоких температур. Вместе с тем мелем не инертная термостойкая добавка; изменение его химической структуры сопровождается газовыделением, способствующим вспучиванию покрытия. Исходя из указанных свойств возникли предположения о возможности замены мелема на вспучивающийся графит, образующийся при обработке природного графита сильными кислотами. После отмывки и просушки он представляет собой по внешнему виду продукт, мало отличающийся от графита. Однако в процессе нагрева происходит его бурное увеличение в объеме, сопровождающееся отщеплением присоединившихся кислотных групп, раскрывающих слоистую структуру кристаллов, что хорошо видно при микроскопическом анализе с увеличением 1:1000. Свойство вспучивания графита с образованием устойчивого к воздействию высокой температуры остатка обусловило возможность замены им мелема при одновременной корректировке рецептуры по содержанию остальных компонентов [5].

Данная работы послужила основанием для организации производства вспучивающегося графита начиная с 1987 г. С использованием графита можно перейти к исследованиям по созданию вспучивающихся покрытий, обеспечивающих более высокий предел огнестойкости металлических покрытий конструкций, а также обладающих атмосферостойкостью, что необходимо для огнезащиты открытых сооружений.

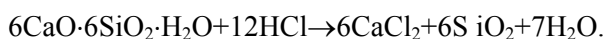
Огнезащитные покрытия в настоящее время используют для снижения пожарной опасности кабельных коммуникаций. Создано огнезащитное покрытие ОПК для нанесения на оболочку электрических кабелей [6]. Оно повышает их огнестойкость, т.е. время до пробоя в случае короткого замыкания, препятствует распространению пламени вдоль кабельных потоков, способствует локализации пожара и снижению выделения дыма, обладающего коррозионным действием на приборы, оборудование, строительные конструкции. Это покрытие освоено в производстве на Черновицком химическом заводе по ТУ 6-10-1853-82, широко внедряется на объектах Минэнерго СССР, что также позволило отказаться от поставок по импорту и обеспечило фактический экономический эффект более 1,5 млн. руб/год.

Однако по условиям эксплуатации и электротехническим требованиям наиболее выгодно изготавливать электрические кабели с оболочками пониженной горючести, не распространяющим горение. Решение этой очень важной проблемы обусловило изучение большого объема патентной и технической информации по данному вопросу [7].

Ведущими странами в области разработки и огнезащиты поливинилхлоридных пластиков является США и Япония, ведущие фирмы Monsanto Co, General Electric Co, «Сумитомо» и т.д. Наиболее часто применяемые антипирены - гидроксид алюминия, синергические смеси из соединений сурьмы и хлорпарафинов, а также фосфор - галоид и азотосодержащие соединения. В качестве дымоподавителей используются соединения Ni, Co, Mg, Pl, V, Zn, В и др. Аналогичные исследования проводятся в отраслевых институтах с использованием фосфор и галоидосодержащих пластификаторов, комплексных антипиренов многофункционального

действия на основе карбоната кальция и гидроксида алюминия. Помимо обеспечения огнезащитных свойств в отличие от серийных пластикатов необходимо разработать композиции с низким выделением токсично и коррозионно-активного газа – хлористого водорода (HCl). Как было установлено, азотсодержащие соединения типа триазинов и гептазинов наиболее эффективны для поглощения HCl, однако они снижают электротехнические показатели пластика: первые в связи с водорастворимостью, вторые вследствие низкой технологичности, приводящей к образованию пор. Кроме того, указанные азотсодержащие вещества снижают кислотный индекс пластика при введении их взамен гидроксида алюминия и триоксида сурьмы, которые ингибируют горение путем торможения термодеструкции и дегидрохлорирования.

К новым направлениям в области модификации поливинилхлорида (ПВХ) следует отнести исследования по повышению его стабильности при нагреве с образованием трехмерных связей. Было проведено изучение пиролиза чистого ПВХ и наполненного гидросиликатом кальция ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, фирменное название ксонотлит) в количестве 40 и 100 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы ПВХ с использованием термогравиметрического анализа в среде аргона, а также инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и хроматографии. При пиролизе ПВХ с ксонотлитом было обнаружено выделение воды на первой стадии (выделяющийся HCl вступает в реакцию с ксонотлитом с образованием воды)



Инфракрасные спектры регистрировали уменьшение выхода ароматических групп и образование связи C-O-Si при температуре выше 300°C . Состав газообразных продуктов пиролиза изменился: содержание бензола уменьшилось с 63,2% для чистого ПВХ до 39,9-38,2%. Рентгеноструктурный анализ подтвердил явления, обнаруженные с помощью ИК-спектроскопии. Выделившийся при термическом воздействии HCl вступает в реакцию с ксонотлитом с образованием SiO_2 , при этом ксонотлит не только поглощает HCl, но и приводит к образованию новой поперечной связи C-O-Si-O-C. Образование поперечной связи тормозит разрыв основной цепи полимера, в связи с чем снижаются выход ароматических радикалов в продуктах пиролиза ПВХ, горючесть и дымообразование.

Полученный эффект от применения ксонотлита был достигнут при высоком наполнении ПВХ (до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы), что недопустимо для электротехнических изделий по условию морозостойкости и других физико-механических характеристик. При уменьшении содержания силикатов кальция до 30 мас. ч. необходимо введение других антипиренов, повышающих кислородный индекс.

Значение кислородного индекса пластика для оболочки электрических кабелей позволяет прогнозировать поведение кабельных потоков при испытаниях на распространение горения. Существующие стандартные методы испытаний позволяют классифицировать кабельные изделия с целью определения области их применения. Учитывая, что в конструкции кабеля помимо оболочки есть изоляция и другие сгораемые материалы, а также сопоставляя результаты экспериментов по определению кислородного индекса и распространению пламени в кабельных потоках (существующих и вновь разрабатываемых), сделан вывод о необходимости создания ПВХ - пластикатов с кислородным индексом 32-35, которые позволят получить кабельные изделия, не распространяющие горения. Серийно выпускаемый поливинилхлоридный пластикат для оболочек проводов и кабелей имеет кислородный индекс 18-20. Введение антипиренов и наполнителей для снижения горючести пластика с условием удовлетворения электротехническим показателям должно быть в пределах 55-60 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы ПВХ. В составе антипиренов необходимо присутствие веществ, ингибирующих процесс горения как в газовой, так и в твердой фазе, а также взаимодействующих с HCl. Согласно требованиям к кабельным изделиям, применяемым на АЭС, выделение HCl при горении кабельного пластика должно составить менее 100 мг на 1 г пластика, т.е. менее 10%. Обеспечение указанных свойств кабельных пластикатов на АЭС возможно с применением не только неорганических, но и органических веществ, наиболее эффективными из которых являются бромированные ароматические соединения. Их применение вследствие токсичности продуктов термического разложения возможно при условии выделения HBr в количестве не более 25 мг на 1 г пластика.

Проведенный анализ позволил продолжить исследования по созданию новых, эффективных марок ПВХ – пластикатов, широкое производство которых предполагается в двенадцатой пятилетке.

Исследования по снижению горючести полимерных материалов не являются в лаборатории новым направлением. Еще в 60-е годы проводились исследования совместно с НИИПластмасс по снижению горючести полимерных отделочных материалов на основе полиэфирных смол путем введения в их состав хлорсодержащих органических соединений. На этой основе получена трудногораемая литая смола ПН-6, содержащая примерно 25% хлора и 7% триоксида сурьмы. Присутствие триоксида сурьмы затрудняет улетучивание хлористого водорода, образовавшегося при разложении хлорорганических соединений при высоких температурах. Это способствует более полному взаимодействию хлористого водорода с продуктами разложения смолы. При введении в состав полиэфирных смол антипирена трихлорэтилфосфата был получен только трудновоспламеняемый материал, который рекомендуется применять для теплоизоляции открытых сооружений.

К числу разработанных в институте трудногораемых материалов относятся стеклопластики марок: Р-21 – на фенольной смоле. СК-9А – на кремнийорганической, ФН-Ф – на фосфорсодержащей фенолформальдегиднофурфурольной и др. В настоящее время проводятся исследования с ВНИИ по строительству магистральных трубопроводов и Министерством энергетики и электрификации СССР по созданию теплоизоляционных материалов пониженной горючести, применяемых при строительстве АЭС и для изоляции трубопроводов. Результаты проведенных исследований подтверждают возможность получения трудногораемых пенопластов на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол. Исследования в этом направлении будут продолжены в еще большем объеме. В основном эти работы будут развиваться в направлении поисковых исследований по применению новых эффективных антипиренов для снижения горючести различных классов полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инструкция по антипирированию пиломатериалов и заготовок методом глубокой пропитки раствором огнезащитного вещества в автоклавах на предприятиях Главмоспромстройматериалов. - М., 1980. – 45 с.
2. Рекомендации по применению материалов комплексного действия для защиты деревянных конструкций. – М., 1982. – 80 с.
3. Колганова М.Н., Левитес Ф.А. Способы и средства огнезащиты древесины. - М.: ВНИИПО, 1985. – 57 с.
4. Руководство по обеспечению долговечности деревянных клееных конструкций при воздействии на них микроклимата зданий различного назначения и атмосферных факторов. – М., 1981. – 95 с.
5. А. с. 1130586 СССР. Огнезащитный состав.
6. Рекомендации по применению огнезащитного покрытия ОПК, или снижения пожарной опасности электрических кабелей. – М., ВНИИПО, 1983. – 28 с.
7. Баранова Л.П., Мотина Л.В. Снижение горючести поливинилхлоридных пластикатов: Обзор. информ. – М.: ВНИИПО, 1985.- 50с.
8. Головненко Н.Н., Китайгора Е.А., Мозжухин В.Б., Николаева В.Г. Огнестойкие ПВХ – композиции с понижением дымо- и газо- выделением. – М.: НИИТЭХим, 1984. – 48 с.