ГОРЮЧЕСТЬ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.А. Ушков

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26

АННОТАЦИЯ. Подавляющее большинство промышленных марок газонаполненных полимеров относится к горючим материалам с высокой дымообразующей способностью, поэтому получение пожаробезопасных пенопластов является важной научно-технической задачей. В данной работе рассмотрены закономерности распространения пламени по горизонтальной поверхности газонаполненных полимеров в зависимости от концентрации кислорода в потоке окислителя. Получены значения коэффициентов в выражении, описывающем скорость распространения пламени по поверхности пенопластов от концентрации кислорода. Показано, что при массовой доле 4,0...5,9 % реакционноспособных фосфорорганических соединений получены нетлеющие резольные пенофенопласты с высокими эксплуатационными характеристиками. Выявлено, что для получения умеренногорючих пенополиуретанов на основе оксиэтилированных фосфорсодержащих полиолов концентрация фосфора не должна превышать 3 % массы, а для получения слабогорючих карбамидных пенопластов — 0,3 %. Приведены физико-механические свойства и показатели горючести разработанных газонаполненных полимеров на основе реакционноспособных олигомеров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пенопласты, горючесть, тление, плотность, скорость распространения пламени

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ушков В.А. Горючесть газонаполненных полимеров // Строительство: наука и образование. 2017. Т. 7. Вып. 3 (24). Ст. 5. Режим доступа: <http://nso-journal.ru>.

FLAMMABILITY OF GAS-FILLED POLYMERS

V.A. Ushkov

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU),
26 Yaroslavl'skoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation

ABSTRACT. The regularities of flame propagation on the horizontal surface of gas-filled polymers are considered depending on the concentration of oxygen in the oxidizer flow. The values of the coefficients in the expression describing relationship between the rate of flame propagation on the surface of foams and oxygen concentration are obtained. It was shown that with the mass content of reactive organophosphorus compounds reaching 4.0...5.9%, non-smoldering resole foam plastics with high performance characteristics are obtained. It was found that in order to obtain moderately combustible polyurethane foams based on oxyethylated phosphorus-containing polyols, the phosphorus concentration should not exceed 3 % of mass. To obtain flame-retardant urea-formaldehyde foam cellular plastics, the concentration of phosphorus should not exceed 0.3 % of mass. Physical-mechanical properties and flammability indices of developed gas-filled polymers based on reactive oligomers are presented.

KEY WORDS: foam cellular plastics, flammability, smoldering, density, flame propagation rate

FOR CITATION: Ushkov V.A. Goryuchest' gazonapolnennykh polimerov [Flammability of Gas-Filled Polymers]. Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie [Construction: Science and Education]. 2017, vol. 7, issue 3 (24), paper 5. Available at: <http://nso-journal.ru>. (In Russian)

Повышение энергоэффективности и термического сопротивления строительных конструкций достигается применением эффективных теплоизоляционных материалов. В качестве таких материалов широко используют газонаполненные полимеры (пенопласты). Они могут быть получены практически из любого полимера, а их плотность колеблется в диапазоне от 5 кг/м³ до более чем 960 кг/м³ [1–4]. Учитывая, что прочность пенопластов, в основном, пропорциональна их плотности, требуемый диапазон плотностей газонаполненных полимеров определяется областью их применения. При этом особенности ячеистой структуры пенопластов, зависящие от химической природы полимерной матрицы и дисперсной фазы, определяют

не только прочностные и теплофизические характеристики пенопластов, но и влияют на их горючесть.

В строительстве для производства легких ограждающих строительных конструкций и изоляции промышленного оборудования и трубопроводов чаще всего применяют пенополистирол (ППС), пенополиэтилен (ППЭ), резольные пенофенопласты (ПФП), жесткие пенополиурены (ППУ) и карбамидные пенопласты (КФП). Однако подавляющее большинство промышленных марок газонаполненных полимеров относится к горючим материалам с высокой дымообразующей способностью. Исключение составляют умеренно- или слабогорючие резольные ПФП, имеющие низкую дымообразующую способность. В то же время они склонны к тлению [5].

Поэтому получение пожаробезопасных пенопластов является важной научно-технической задачей.

В качестве объектов исследования использовали ППС, радиационно-сшитый ППЭ, эпоксидные пенопласты (ЭПП), жесткие ППУ, резольные ПФП и КФП. Жесткие ППУ получали на основе простых оксипропилированных полиолов — Лапрол-503 и Лапрол-805¹ и полиизоцианата². Резольные ПФП получали на основе форполимера ФРВ-1А³ и вспенивающе-отверждающего агента ВАГ-3, а КФП — на основе смолы марки КФ-МТ⁴. ЭПП получали на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20⁵, сланцевой смолы марки МИС, имидизолина марки УП-0641⁶ и кремнеорганической жидкости марки 136-41⁷. Фосфорсодержащим компонентом при получении умеренногорючих жестких ППУ являлся оксигетилированный тетраалкилфосфонат пентаэритрита (фостетрол-1⁸). Для снижения горючести КФП и резольных ПФП использовали неорганические фосфаты, а также реакционноспособные фосфорорганические соединения (ФОС), содержащие гидроксильные (фосдиол, фостетрол-1) или метакрилатные (фосфакрилат, 2-фосфоноксигетилметакрилат-ФЭМ) группы.

Термический анализ пенопластов проводили с помощью термоаналитического комплекса DuPONT-9900 при нагревании на воздухе и в токе азота со скоростью 10 °/мин. Критериями термостойкости пенопластов являлись температура начала интенсивного разложения $T_{\text{нр}}$ и максимальной скорости разложения $T_{\text{макс}}$. Кислородный индекс (КИ), температуры тления $T_{\text{тл}}$, воспламенения $T_{\text{в}}$ и самовоспламенения $T_{\text{св}}$, критическую плотность теплового потока воспламенения и показатель горючести $K_{\text{ср}}$ пенопластов определяли по ГОСТ 12.1.044-89⁹. Предельную концентрацию кислорода $c_{\text{пр}}$ и скорость распространения пламени по горизонтальной поверхности $V_{\text{пр}}$ пенопластов исследовали по известным методикам.

Горение термопластичных пенопластов сопровождается разрушением ячеистой структуры материала и образованием монолитного расплава полимера. КИ вспененных термопластов независимо от их плотности ρ совпадают со значениями КИ для исходных полимеров: для ППС плотностью 40...100 кг/м³ КИ = 18 %, а для ППЭ плотностью 70...150 кг/м³ КИ = 17,2...17,5 %. По сравнению с монолитными полимерами пенопласты на основе реакционноспособных олигомеров имеют более высокие значения $V_{\text{пр}}$. При этом величины КИ и $c_{\text{пр}}$ пенопластов слабо зависят от их плотности, а разность между $c_{\text{пр}}$ и КИ не превышает 1–4 ед. (рис. 1). Эта особенность горения газонаполненных полимеров следует из уравнения [6]:

$$q = \rho V_{\text{пр}} \Delta h, \quad (1)$$

где Δh — разность энтальпий горючего при температуре воспламенения и в исходном состоянии; q — тепловой поток, поступающий от пламени на поверхность пенопластов. Он связан с физико-химическими процессами в газовой фазе, определяется характером взаимодействия натекающего потока окислителя с продуктами пиролиза полимерной матрицы и, не зависит от морфологической структуры горящего пенопласта. При этом $V_{\text{пр}}$ газонаполненных полимеров на основе реакционноспособных олигомеров линейно повышается с ростом концентрации кислорода O_2 в потоке окислителя (рис. 2). Экспериментальные данные показывают, что при распространении пламени по поверхности пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров реализуется режим, близкий к торцевому горению полимеров. Глубина прогретого слоя в предпламенной зоне снижается со скоростью $\alpha/V_{\text{пр}}$, где α — коэффициент температуропроводности материала. Массовая скорость выгорания пенопластов определяется условием существования пламени и не зависит от плотности горючего материала. Для пенопластов толщина прогретого слоя значительно меньше зоны выгорания, и следовательно, тепловыми потерями можно пренебречь. Такое качественное рассмотрение особенностей горения пенопластов объясняет близость значений предельных концентраций кислорода при свечевом горении и распространении пламени по горизонтальной поверхности. Экспериментальные данные для газонаполненных полимеров на основе реакционноспособных олигомеров плотностью менее 300 кг/м³ хорошо согласуются с линейной зависимостью $V_{\text{пр}}$ от $1/\rho$ (рис. 3). Наличие прогретого слоя приводит лишь к нарушению этой пропорциональности.

С ростом плотности пенопластов горение их переходит в режим, характерный для термически тонкого топлива. Параметр $V_{\text{пр}}$ при различных концентрациях кислорода в потоке окислителя может быть выражен линейной зависимостью [6]:

¹ ТУ 2226-009-10488057-94. Полиэфиры простые. Лапрол 503 и лапрол 805.

² ТУ 2472-002-72311668-2004. Полиизоцианат.

³ ТУ 6-05-1104-78. Смола фенолоформальдегидная вспенивающаяся марки ФРВ-1А.

⁴ ГОСТ 14231-88. Смолы карбаминоформальдегидные. Технические условия (с Изменением № 1).

⁵ ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия (с Изменением № 1, с Поправкой).

⁶ ТУ 6-05-241-514-87. Отвердители марок УП-0640Д, УП-0641Д, УП-0642Д, УП-0640Т, УП-0641Т, УП-0642Т.

⁷ ГОСТ 10834-76. Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3).

⁸ ТУ 2226-009-10488057-94. Полиэфиры простые. Лапрол 503 и лапрол 805.

⁹ ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (с Изменением № 1).

$$V_{pn} = A \frac{y - y_0}{\rho} - B, \quad (2)$$

где A и B — коэффициенты, постоянные для данного полимера; y — мольная доля кислорода в потоке окислителя; $y_0 = KI/100$. Значения коэффициентов A и B для исследованных пенопластов приведены в табл. 1. Они получены экстраполяцией экспериментальных зависимостей, поэтому ошибки при их определении могут быть значительными. Следует отметить, что старение пенопластов при повышенной концентрации кислорода ($[O_2] = 70\%$), а также открыто- или закрытопористая структура пенопластов не оказывают заметного влияния на значение V_{pn} . Полученные экспериментальные данные хоро-

шо описываются выражением (2), которое может быть использовано для сравнительной оценки горючести пенопластов.

Реакционноспособные ФОС позволяют получать слабогорючие, нетлеющие однородные мелкоячеистые резольные ПФП при их содержании 4,0...5,9 % мас.: КИ равен 40,7...50,3 %, а $T_{пл} = 345...385\text{ }^\circ\text{C}$ [7, 8]. При низкой массовой доле ФОС (до 4,1...4,5 %) высокая эффективность антипиренов обусловлена усилением карбонизации ПФП, а при их массовой доле более 4,5 % экспериментальные данные хорошо спрямляются в выбранных координатах (рис. 4). Расчетные значения тангенса угла наклона прямых к оси абсцисс $\tan \alpha$ для ПФП,

Табл. 1. Значения коэффициентов A и B для пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров

Показатели	Пенопласт			
	КФП	ППУ	ЭПП	ПФП
КИ, %	30,5	20,0	19,5	47,5
A , г/см ² ·с	0,34	0,33	0,47	0,20
B , г/с	0,1	0,1	0,1	0,4

Рис. 1. Зависимость КИ и предельной концентрации кислорода пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров от их плотности: 1 — ПФП; 2 — КФП; 3 — ППУ; 1, 2, 3 — КИ; 2', 3' — $c_{пр}$.

Рис. 2. Зависимость V_{pn} по горизонтальной поверхности пенополиэпоксидов различной плотности от концентрации O_2 в потоке окислителя: 1 — 115 кг/м³; 2 — 172 кг/м³; 3 — 315 кг/м³.

Рис. 3. Зависимость V_{pn} пенофенопласта марки ФРП-1 от плотности и соотношения форполимера ФРВ-1А и продукта ВАГ-3: 1 — 100 : 30; 2 — 100 : 25; 3 — 100 : 20; 4 — 100 : 15; 5 — 100 : 10

Рис. 4. Зависимость горючести пенофенопластов от массового отношения ФОС и фенольного полимера: 1 — фосфакрилат; 2 — ФЭМ; 3 — фостетрол-1; 4 — фосдиол

модифицированных фосфакрилата ФЭМ, фостетрол-1 и фосдиола равны соответственно 1,83, 1,91, 3,88 и 4,09 [8].

С ростом содержания ФОС повышается и температура $T_{пл}$ пенофенопластов с 340 до 355...410 °С (рис. 5). Зависимость температуры тления ПФП от содержания ФОС можно представить в виде уравнения $T_{пл} = 340 + ax^2 + bx$, где a и b — коэффициенты, а x — содержание реакционноспособных антипиренов.

Для фосдиола, фостетрола-1, ФЭМ, фосфакрилата коэффициенты равны соответственно $a = 1,504, 1,415, 0,663, 0,059$ и $b = 0,524, 0,424, 0,39, 0,2$.

Снижение склонности резольных ПФП к тлению при использовании ФОС происходит за счет резкого снижения интенсивности тепловыделения в результате уменьшения скорости и теплоты реакции окисления карбонизованного остатка. Снижение склонности пенофенопластов к тлению может происходить и за счет замедления диффузии кислорода из-за уменьшения газопроницаемости материала. Для получения слабогорючих, не тлеющих

после удаления пламени резольных ПФП, массовая доля ФОС должно быть более 4,5 %, (концентрация фосфора в материале — 0,6...0,7 %).

Следовательно, для производства слабогорючих нетлеющих резольных ПФП с высокими эксплуатационными свойствами необходимо использовать реакционноспособные ФОС, взаимодействующие с фенолформальдегидным олигомером при отверждении, или образовывать с ним взаимопроникающую сетчатую структуру в результате полимеризации.

Химическая природа фосфорсодержащих антипиренов практически не влияет на горючесть КФП. Она в большей степени влияет на выход токсичных летучих продуктов пиролиза КФП. Для получения слабогорючих КФП, обладающих хорошими технологическими и физико-механическими свойствами, содержание ФОС не должно превышать 1,5 % массы [7]. Разработанные КФП обладают не только низкой пожароопасностью, но и высокими эксплуатационными свойствами (табл. 2). При

Табл. 2. Физико-механические свойства и пожарная опасность наномодифицированных ПТМ на основе реакционноспособных олигомеров

Показатели	Жесткие ППУ	Резольные пенофенопласты	КФП
Плотность, кг/м ³	45...50	50...70	130...150
Разрушающее напряжение, кПа:	260...280	160...190	700...1300
при сжатии	280...310	100...160	800...1400
при изгибе	0,036...0,038	0,038...0,040	0,041...0,045
Теплопроводность в сухом состоянии, Вт/(м·К)	—	—	—
Температура, °С:	182...186	275...295	190...193
начала интенсивного разложения	—	350...390	—
тления	340...370	370...400	295...310
воспламенения	450...480	480...500	460...480
самовоспламенения	100...110	150...175	135...145
Теплостойкость, °С	26,3...27,1	38,7...46,4	39,5...41,5
КИ, %	—	0,27...0,48	0,37...0,45
Показатель горючести $K_{ср}$ при испытании по ГОСТ 12.1.044-84 ¹	Г-2	Г-1	Г-1
Группа горючести	—	—	—

Рис. 5. Зависимость температуры тления резольных пенофенопластов от содержания ФОС: 1 — фосдиол; 2 — фостетрол-1; 3 — ФЭМ; 4 — фосфакрилат

Рис. 6. Зависимость показателей горючести жестких ППУ от концентрации фосфора в пенопласте: 1 — $T_{св}$; 2 — $V_{рп}$; 3 — КИ; 4 — $T_{в}$

этом содержание СО и СО₂ в продуктах пиролиза КФП при 450 °С не превышает 13 и 224 мг/г, а при 600 °С — 76,8 и 538 мг/г.

Эффективным способом снижения горючести жестких ППУ является применение для их производства фосфорсодержащих полиолов. Для ППУ, используемых в качестве низкотемпературной тепловой изоляции, к которой предъявляются жесткие требования по увлажнению, концентрация фосфора должно составлять 2,5...3,0 %, т.е. содержание фосфотрол-1 в ППУ смеси не должно быть

более 50...70 %. В этом случае ППУ обладают не только пониженной горючестью, но и высокими эксплуатационными показателями (см. табл. 2). Это подтверждает опыт многолетней эксплуатации тепловой изоляции из фосфорсодержащих ППУ, смонтированных на низкотемпературном промышленном трубопроводе.

Таким образом, применение фосфорсодержащих соединений позволяет получать умеренно- и слабогорючие пенопласты, обладающие высокими эксплуатационными показателями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания / пер. с англ. под ред. А.М. Чеботаря. СПб. : Профессия, 2009. 600 с.
2. Кулешов И.В., Торнер Р.В. Теплоизоляция из вспененных полимеров. М. : Стройиздат, 1987. 144 с.
3. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М. : Химия, 1976. 296 с.
4. Чистяков А.М. Легкие многослойные ограждающие конструкции. М. : Стройиздат, 1987. 241 с.
5. Константинова Н.И. Тление в фенольных пенопластах и способы его подавления : дис. ... канд. техн. наук. М., 1986. 145 с.
6. Ушков В.А., Лалаян В.М., Сокорева Е.В. Распространение пламени по поверхности строительных пенопластов // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т. 22. № 2. С. 23–28.
7. Ушков В.А., Сокорева Е.В., Славин А.М., Орлова А.М. Пожарная опасность резольных пенофенопластов и жестких пенополиуретанов // Промышленное и гражданское строительство. 2014. № 5. С. 65–68.
8. Ушков В.А., Бруйко М.Г., Сокорева Е.В., Лалаян В.М. Горючесть фосфорсодержащих резольных пенофенопластов // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. № 11. С. 35–39.

Поступила в редакцию в июле 2017 г.

Принята в доработанном виде в июле 2017 г.

Одобрена для публикации в августе 2017 г.

Об авторе: **Ушков Валентин Анатольевич** — кандидат технических наук, заведующий Научно-исследовательской лабораторией современных композиционных строительных материалов, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, VA.Ushkov@yandex.ru.

Increase in energy efficiency and thermal resistivity of structures could be achieved by the use of efficient thermal insulating materials. Gas-filled polymers (foam cellular plastics or foams) are widely used for this purpose. They could be obtained basically from any polymer, while their density varies between 5 kilogram per cubic meter and more than 960 kilogram per cubic meter [1–4]. Taking into account that durability of foams is generally proportional to their density; the required density range of gas-filled polymers should correspond to their uses. Along with this, peculiarities of cellular structure of polymers depending on chemical nature of a polymeric matrix and dispersed phase determine not only strength and thermal — physical characteristics of foams but also influence on their flammability.

In construction, for manufacturing light-weight enclosure structures and insulation of industrial machinery and pipe work, expanded polystyrene (EPS),

cellular polyethylene (CPE), resole phenolic foams (PFs), rigid polyurethane foams (PUFs) and urea-formaldehyde foams (UFFs) are widely used. However, the vast majority of brand marks of gas-filled polymers belong to combustible materials with high smoke generation ability. Exception to this rule applies to moderately combustible or flame retardant resole phenolic foams (PFs) with low smoke generation ability. At the same time, they are prone to smoldering [5]. For this reason, the scientific and technical task of developing non-combustible foam cellular plastics is of critical importance.

As a target of research the authors used expanded polystyrene (EPS), radiation-crosslinked polyethylene (PE-X-c), epoxy foams (EFs), rigid polyurethane foams (PUFs), resole phenolic foams (PFs) and urea-formaldehyde phenol plastics (UFP). Rigid polyurethane foams have been obtained on the base of hydroxypropyl polyols — polyetherpolyol LAPROL-503 and

LAPROL-805¹ and polyisocyanate². Resole phenolic foams (PFs) have been produced on the base of pre-polymer, phenol formaldehyde resin FRV-1A³ and expanding curative agent VAG-3; urea-formaldehyde phenol plastics – on the base of resin, grade KF-MT⁴. Epoxy foams have been manufactured on the base of epoxy-diane resin ED-20⁵, shale resin of MIS-grade, imidazoline UP-0641⁶ and silicone hydrophobizing liquid 136-41⁷. While producing moderately combustible rigid polyurethane foams, oxyethylated tetraalkylphosphonate of pentaerythritol (phostetrol-1⁸) served as a phosphorus-containing component. In order to lower flammability of urea-formaldehyde phenol plastics and resole phenolic foams (PFs), inorganic phosphates have been used as well as reactive organophosphorus compounds (OPC) containing hydroxyl (phosdiol, phostetrol-1) or methacrylate (phosphate acrylate, 2-(phosphonoxy)ethyl methacrylate-PEM) groups.

Thermal analysis of foams has been carried out by means of thermoanalytical complex DuPONT-9900 while heating on the air and under nitrogen at a heating

rate of 10 °C per min. Thermal stability of foams has been determined by the following parameters: temperature of onset of intensive degradation T_{id} and maximum degradation rate T_{max} . Limited oxygen index (LOI), smolder temperature T_s , flash-ignition temperature T_f , self-ignition (auto-ignition) temperature (AIT), critical density of heat flow of inflammation and burning index (BI) of foams have been determined in compliance with GOST 12.1.044-89⁹. Threshold limit concentration of oxygen c_{pn} and rate of flame propagation on horizontal surface V_{pn} of foams have been researched using the known methods.

Combustion of thermoplastic foams is accompanied by degradation of a cellular structure of a material and formation of homogeneous polymer melt. LOI of foamed thermoplasts, without regard to their density (ρ), coincide with the values of LOI for initial polymers: for EPS with density in the range of 40...100 kg/cubic meter, LOI is equal to 18%, for CPE with density in the range of 70...150 kg/cubic meter, LOI is equal to 17,2 – 17,5 % correspondingly. If compared with monolithic polymers, foams on the base of reactive oligomers are characterized by higher values of V_{pn} . Along with this, the values of LOI and c_{pn} of foams are weakly dependent on their density, whilst the difference between c_{pn} and LOI doesn't exceed 1...4 points (fig. 1). This specific feature of gas-filled polymers combustion follows from the equation [6]:

$$q = \rho V_{pn} \Delta h, \quad (1)$$

where Δh is the enthalpy difference of fuel at the flash-ignition temperature in the initial state, q — heat flow streaming from the flame to the foams surface. It's connected with physical and chemical processes in a vapour phase, could be determined by the type of interaction between incident oxidizer flotations with the products

¹ RF Technical Specifications TU 2226-009-10488057-94. Simple Polyethers. Laprol 503 and Laprol 805.

² RF Technical Specifications TU 2472-002-72311668-2004. Polyisocyanate.

³ RF Technical Specifications TU 6-05-1104-78. Foaming Phenol-Formaldehyde Resin of the FRV-1A Brand.

⁴ RF State Standard GOST 14231-88. Urea-Formaldehyde Resins. Technical Specifications (with Change No. 1).

⁵ RF State Standard GOST 10587-84. Epoxy-diane Uncured Resins. Technical Specifications (with Change No. 1, with Amendment).

⁶ RF Technical Specifications TU 6-05-241-514-87. Hardeners of the YPI-0640Д, YPI-0641Д, YPI-0642Д, YPI-0640Т, YPI-0641Т, YPI-0642Т Brands.

⁷ RF State Standard GOST 10834-76. Hydrophobizing Liquid 136-41. Technical Specifications (with Changes No. 1, 2, 3).

⁸ RF Technical Specifications TU 2226-009-10488057-94. Simple Polyethers. Laprol 503 and laprol 805.

⁹ RF State Standard GOST 12.1.044-89. Occupational Safety Standards System (SSBT). Fire and Explosion Hazard Of Substances And Materials. Nomenclature of Indicators And Methods For Determining Them (with Amendment no. 1).

Fig. 1. Relationship between Limited oxygen index (LOI) and threshold limit concentration of oxygen of foams on the base of reactive oligomers and their density: 1 — PFs; 2 — UFFs; 3 — PUFs; 1', 2', 3' — c_{pn}

Fig. 2. Relationship between V_{pn} on the horizontal surface of foamed epoxy resins of various density and concentration of oxygen O_2 in an oxidizer flow: 1 — 115 kg/m³; 2 — 172 kg/m³; 3 — 315 kg/m³.

of pyrolysis of polymer matrix and does not depend on morphological structure of burning foam. At that, V_{pn} of gas-filled polymers on the base of reactive oligomers is linearly increased when the oxygen concentration ($[O_2]$) in an oxidizer flow is growing (fig. 2). The laboratory findings showed that during flame propagation on the surface of foams on the base of reactive oligomers, the mode similar to the end burning mode of polymers is realized. The depth of a heated layer in a preflame zone is lowering with the rate α/V_{pn} , where α – is temperature diffusivity of a material. Mass burning rate of foams is defined by the flame existence condition and does not depend on the density of a combustible material. For foams, the depth of a heated layer is substantially lower than the burnout zone, it follows that heat losses could be neglected. Such a thorough consideration of the specific features of foam burning clarifies the proximity of the values of threshold limit concentration of oxygen during candle burning and flame propagation on the horizontal surface. The laboratory findings for gas-filled polymers on the base of reactive oligomers with density not lower than 300 kg/cubic meter correlate accurately with the linear relationship between V_{pn} and $1/\rho$ (fig. 3). The presence of a heated layer results in disproportion of this relationship.

When the density of foams increases, their burning develops into the mode distinctive for thermally fine fuels. For various concentrations of oxygen in an oxidizer flow V_{pn} could be expressed by the linear relationship [6]:

$$V_{pn} = A \frac{y - y_0}{\rho} - B, \quad (2)$$

where A and B – coefficients permanent for the given polymer; y – molar fraction of oxygen in an oxidizer flow; $y_0 = LOI/100$. The values of the coefficients A and B for the researched foams are given in the table 1. They are received by projection of empirical relations; therefore errors arising during their calculation could be significant. It's important to mention that foams ageing at elevated concentration of oxygen ($[O_2] = 70\%$), as well as open-cell or closed-cell type of foams structure do not have a meaningful effect on the value of V_{pn} . The laboratory findings are matched well with the relationship (2) which could be used for comparative assessment of foams flammability.

Reactive organophosphorus compounds (OPC) allow obtaining flame retardant, non-smoldering homogeneous fine-cellular resole PFs with their mass content of 4.0...5.9 %: LOI is equal to 40.7...50.3 % and smolder temperature (T_s)–345–385 °C [7, 8]. With the low content of PFs (not exceeding 4.1...4.5 % of mass) the high performance of fire retarding materials is due to reinforcement of PF carbonation, while with their mass content exceeding 4.5 %, the laboratory findings are well leveled off in the chosen coordinates (fig. 4). The calculated values of a slope of inclination of a line in the X-axis $\tan \alpha$ for PFs modified by phosphate acrylate PEM, phostetrol-1 and phosdiol, are equal correspondingly to 1.83, 1.91, 3.88 and 4.09 [8].

With a rise of the OPC content, smolder temperature T_s of PFs is also increasing from 340 up to 355-

Table 1. The values of coefficients A and B for the foams on the base of reactive oligomers

Parameters	Foams			
	UFF	PUF	CPE	PF
LOI, %	30.5	20.0	19.5	47.5
A, g/cm ² ·sec	0.34	0.33	0.47	0.20
B, g/sec	0.1	0.1	0.1	0.4

Fig. 3. Relationship between the rate of flame propagation (V_{pn}) for PF of the FRP-1 grade, density and prepolymer FRB-1A — product VAG-3 ratio: — 100 : 30; 2 — 100 : 25; 3 — 100 : 20; 4 — 100 : 15; 5 — 100 : 10

Fig. 4. Relationship between flammability of foams and the mass ratio of OPC and phenolic polymers: 1 — phosphate acrylate; 2 — PEM; 3 — phostetrol-1; 4 — phosdiol

410 °C (fig. 5). Relationship between T_s of PFs and the OPC content could be represented in the form of the equation:

$T_s = 340 + ax^2 + bx$, where a and b — coefficients, and x — the content of reactive fire retarding materials.

For phosdiol, phostetrol-1, PEM, phosphate acrylate, the coefficients are equal correspondingly to $a = 1.504, 1.415, 0.663, 0.059$ and $b = 0.524; 0.424; 0.39; 0.2$.

Lowering the tendency of resole PFs to smolder with the use of OPC could be achieved due to the sharp decrease of intensity of heat generation caused by reduction of the rate and heat of oxidation reaction of carbonaceous residue. Lowering the tendency of PFs to smolder could also be accounted for inhibition of oxygen diffusion due to decrease in gas permeation of a material. In order to obtain flame retardant resole PFs, non-smoldering after dousing a flame, the content of OPC should not exceed 4.5 % of mass (the concentration of phosphorus in a material — 0.6...0.7%).

Consequently, for manufacturing flame retardant non-smoldering resole PFs with high performance characteristics, it's recommended to use reactive OPC entering into a reaction with phenol-formaldehyde oligomers when drying and to form interpenetrating lattice pattern as the result of polymerization.

Chemical nature of phosphorus-containing flame retardant materials does not have any essential impact on flammability of UFF. It influences to a greater extent on chemical yield of toxic volatile products of UFF pyrolysis. In order to receive flame retardant UFF with high technological and physical-and-mechanical properties, the content of OPC should not exceed 1.5 % of mass [7]. The developed UFF not only have low combustion hazard but also high performance characteristics (table 2). Along with this, the content of CO and CO₂ in the UFF-pyrolysis products at 450 °C does not exceed 13 and 224 mg/g, and at 600 °C — 76.8 and 538 mg/g correspondingly.

Table 2. Physical-and-mechanical properties and combustion hazard of nanomodified polymer thermal insulating materials (TIM) on the base of reactive oligomers

Parameters	Rigid PUFs	Resole PFs	UFFs
Density, kg/m ³	45...50	50...70	130...150
Ultimate breaking stress, kPa:			
under compression	260...280	160...190	700...1300
in bending	280...310	100...160	800...1400
Thermal conductivity in a dry state, Volt/(m·cal)	0,036...0,038	0,038...0,040	0,041...0,045
Temperature of, °C			
onset of intensive thermal degradation	182...186	275...295	190...193
smoldering	—	350...390	—
flash-ignition	340...370	370...400	295...310
self-ignition	450...480	480...500	460...480
Resistance to effects of heat, °C	100...110	150...175	135...145
Limited oxygen index (LOI), %	26,3...27,1	38,7...46,4	39,5...41,5
Burning index (BI) estimate under GOST 12.1.044-84		0,27...0,48	0,37...0,45
Flammability group	G-2	G-1	G-1

Fig. 5. Relationship between smoldering temperature of resole PFs and the content of OPC: 1 — phosdiol; 2 — phostetrol-1; 3 — PEM; 4 — phosphate acrylate

Fig. 6. Relationship of parameters of flammability of rigid PUFs and phosphorus concentration in foams: 1 — AIT; 2 — V_{pn} ; 3 — LOI; 4 — T_i

Application of phosphorus containing polyols for manufacturing rigid PUFs is considered to be an effective method of lowering their flammability. PUFs used as low-temperature thermal insulation must comply with severe watering requirements, thus phosphorus concentration should be in the range of 2.5...3.0 %, i.e. the content of phostetrol-1 in a PUF mix should not exceed 50...70 %. In this case PUF have not only reduced flammability but also high performance charac-

teristics (table 3). This fact is proved by the long-term experience of service of thermal insulation on the base of phosphorus containing PUFs mounted on the low-temperature industrial pipe work.

Thus, application of phosphorus containing compounds allows obtaining moderately combustible and flame retardant foams with high performance characteristics.

REFERENCES

1. Klempner D. *Polimernye peny i tekhnologii vspenivaniya* [Polymer Foams and Foaming Technologies], St Petersburg, Professija, 2009, 600 p. (Trans. from English. Ed. A.M. Chebotarya.)
2. Kuleshov I.V., Torner R.V. *Teploizolyatsiya iz vspennnykh polimerov* [Thermal Insulation of Foamed Polymers]. Moscow, Strojizdat, 1987, 144 p. (In Russian)
3. Berlin A.A., Shutov F.A. *Penopolimery na osnove reaktsionnosposobnykh oligomerov* [Foampolymers Based on Reactive Oligomers]. Moscow, Himiya, 1976, 296 p. (In Russian)
4. Chistyakov A.M. *Legkie mnogoslojnye ograzhdayushchie konstruksii* [Lightweight Multi-layered Enclosing Structures]. Moscow, Stroizdat, 1987, 241 p. (In Russian)
5. Konstantinova N.I. *Tlenie v fenol'nykh penoplastakh i sposoby ego podavleniya: dissertatsiya ... kandidata tekhnicheskikh nauk* [Smolder in Phenolic Foams and Methods of its Suppression: Thesis of the Candidate of the Technical Sciences]. Moscow, Moscow State University, 1986, 145 p. (In Russian)
6. Ushkov V.A., Lalayan V.M., Sokoreva E.V. Rasprostranenie plameni po poverkhnosti stroitel'nykh penoplastov [Flame Propagation along the Surface of Building Styrofoams]. *Pozharovzryvbezopasnost'* [Fire and Explosion Safety]. 2013, vol. 22, no. 2, pp. 23–28. (In Russian)
7. Ushkov V.A., Sokoreva E.V., Slavin A.M., Orlova A.M. Pozharnaya opasnost' rezol'nykh penofenoplastov i zhestkikh penopoliuretanov [Fire Danger of Resole Foam Plastics and Rigid Polyurethane Foams]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Industrial and Civil Engineering]. 2014, no. 5, p. (In Russian)
8. Ushkov V.A., Bruyako M.G., Sokoreva E.V., Lalayan V.M. Goryuchest' fosforsoderzhashchikh rezol'nykh penofenoplastov [Flammability of Phosphorus-containing Resole Foam Plastics]. *Pozharovzryvbezopasnost'* [Fire and Explosion Safety]. 2012, vol. 21, no. 11, pp. 35–39. (In Russian)

Received in July 2017.

Adopted in revised form in July 2017.

Approved for publication in August 2017.

About the author: **Ushkov Valentin Anatol'evich** — Candidate of Technical Sciences, Head of the Research Laboratory of Modern Composite Construction Materials, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; VA.Ushkov@yandex.ru.