

## АНАЛИЗ ДЫМООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НАПОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В УСЛОВИЯХ ПОЖАРА

© 2015 Г.Н. Исаков, А.Р. Манаева

Сургутский государственный университет

Поступила в редакцию 17.04.2015

Предложены уравнения для вычисления кинетических параметров дымообразования напольных покрытий на основе поливинилхлорида (ПВХ) при совместном использовании данных дериватографии и определения коэффициента дымообразования по ГОСТ 12.1.044. Уравнения используются для определения энергии активации, предэкспоненциального множителя процесса дымообразования напольного покрытия марки «Мода-602».

*Ключевые слова:* дымообразование, термодеструкция, дифференциально-термический анализ

### АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

Системный подход к анализу воспламенения и горения естественных и синтетических полимеров получает в настоящее время существенное научное и практическое значение. Необходима разработка научных основ синтеза негорючих полимеров, рациональной технологии получения пожаробезопасных материалов, моделирования условий их эксплуатации, исключающих вероятность происхождения и распространения пожаров [1]. В управлении процессом дымообразования в качестве инструмента оптимизации для наилучшего результата необходимо применить математическое моделирование.

Дым и токсичные продукты горения и термического разложения, выделяющиеся при пожаре, представляют собой одну из главных причин гибели людей (до 80 % погибающих на пожарах) [2]. Риск поражения человека токсичными продуктами дымообразования актуализирует поиск принятия решений, приводящих к минимизации последствий токсического воздействия дыма и применению материалов с пониженной дымообразующей способностью [3].

Коэффициент дымообразования ( $D_m$ ) – показатель, характеризующий оптическую плотность дыма в режиме тления или горения. Группы строительных материалов по дымообразующей способности устанавливают по ГОСТ 12.1.044 [4]. Коэффициент дымообразования принимает высокие значения в режиме тления. Наиболее интенсивное дымообразование наблюдается для древесины, древесных пластиков, линолеумов, фенолоформальдегидных смол [5].

В качестве напольных покрытий в настоящее время чаще всего используется линолеум на

основе ПВХ. Среди множества альтернатив он обладает преимуществом ввиду того, что линолеум является прочным материалом, устойчивым к интенсивным динамическим нагрузкам, обладает высокими показателями влагоустойчивости, звукоизоляции и теплоизоляции (в отличие от древесных покрытий). Напольные покрытия на основе ПВХ являются доступными по ценовой категории, при отсутствии термических воздействий экологически безопасны [5].

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из самых востребованных полимерных материалов. Он обладает высоким спросом благодаря доступности сырья, низкой стоимости и высокими показателями эксплуатации [6]. Уникальные свойства ПВХ и его низкая цена делают его материалом, способным конкурировать с любыми полимерами в очень многих областях [7]. Но недостатком линолеумов на основе ПВХ является то, что они чувствительны к действию высоких температур.

Для получения уравнений, характеризующих процесс термодеструкции с учетом дымообразования, необходимо точно определить параметр – температуру самовоспламенения ( $T_{с.в.}$ ). Чаще всего органические материалы имеют температуру самовоспламенения не выше 600 °С. В связи с этим испытание строительных материалов на их основе на негорючесть при температуре 750-900 °С обеспечивает получение достаточно надежных результатов [6].

При определении кинетических параметров важно определить  $T_{с.в.}$ , так как в окрестности этой температуры функциональная связь между обобщенными критериями находится с учетом выполнения условий интегрального подобия. Используя данную связь, можно создать формальную модель для определения кинетических параметров дымообразования.

Затем, применяя асимптотические разложения функций источников в окрестности этих параметров, удается получить приближенные

*Исаков Геннадий Николаевич, доктор технических наук, профессор. E-mail: isak\_nik@mail.ru  
Манаева Алина Рамзиловна, аспирант.  
E-mail: chem88@yandex.ru*

аналитические решения в виде уравнений подобия, на основе которых можно проводить физико-химическое моделирование [8]. В дальнейшем эти уравнения подобия являются базовыми при изучении закономерностей отдельных процессов, а также при решении химических и коэффициентных [9] обратных задач нестационарного теплопереноса и воспламенения.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования использованы образцы покрытия напольного на основе поливинилхлорида фирмы «ТАРКЕТТ» «Мода-602». Методика экспериментального исследования состоит в следующем: образец нагревается в потоке высокотемпературного газа-окислителя при температуре от 298 К до 1298 К при скоростях нагрева 5,10,15,20,25 градусов в минуту на приборе STA 449 F1 Jupiter. Испытуемые и эталонные образцы (оксида алюминия-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) помещаем на платиновые тигли и устанавливали на керамическом стержне, на который опускается электрическая печь. Термопары из платины и ее сплавов наиболее часто используются ввиду ее химической инертности [10]. Оксид алюминия в качестве эталонного образца для данного материала является наиболее предпочтительным, так как в исследуемом интервале температур не претерпевает превращений, теплопроводность и теплоемкость близки к теплопроводности и теплоемкости исследуемого вещества [10].

При этом для решения задач оптимизации в каждом случае сохраняли идентичные условия эксперимента (масса образца, материал тигля и эталона, атмосфера в печи).

Согласно проведенным исследованиям [11], D<sub>m</sub> при термодеструкции напольных покрытий

принимает высокие значения в момент, когда происходит самовоспламенение продуктов термодеструкции.

Предположим, что интенсивное дымообразование наблюдается в окрестности температуры самовоспламенения материала (T<sub>с.в.</sub>), когда на кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) регистрируется экзопик, отвечающий за тление и самовоспламенение (рис. 1). Поэтому справедливо допущение T<sub>с.в.</sub> ≈ T<sub>нд</sub>, когда за температуру начала процесса дымообразования можно принять температуру самовоспламенения.

Температура самовоспламенения (T<sub>с.в.</sub>) на кривой ДТА определялась по точке перегиба в области экзотермического пика, отвечающего за самовоспламенение продуктов термодеструкции напольных покрытий [11]. Величина скорости потери массы образца (dη/dt) определялась по кривой ДТГА при заданных скоростях нагрева dT/dt (от 5 до 25 К/мин) с помощью программного пакета Netzsch Proteus Analysis.

Для описания процесса дымообразования при термодеструкции в атмосфере воздуха будем использовать кинетический подход [11, 12], представив скорость дымообразования в виде:

$$\frac{-da}{dt} = \frac{\rho D_m}{s/v} (1 - a) k_{0d} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right), \quad (1)$$

где ρ – плотность ;

D<sub>m</sub> – коэффициент дымообразования (м<sup>2</sup>/кг);

s/v – удельная поверхность образца (м<sup>-1</sup>);

E<sub>d</sub> – энергия активации (Дж/моль);

R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К).

Степень превращения будет [12]:

$$a = \frac{m_d - m_{kd}}{m_{нд} - m_{kd}}, \quad (2)$$

где m<sub>нд</sub> – начальная масса исследуемого образца;

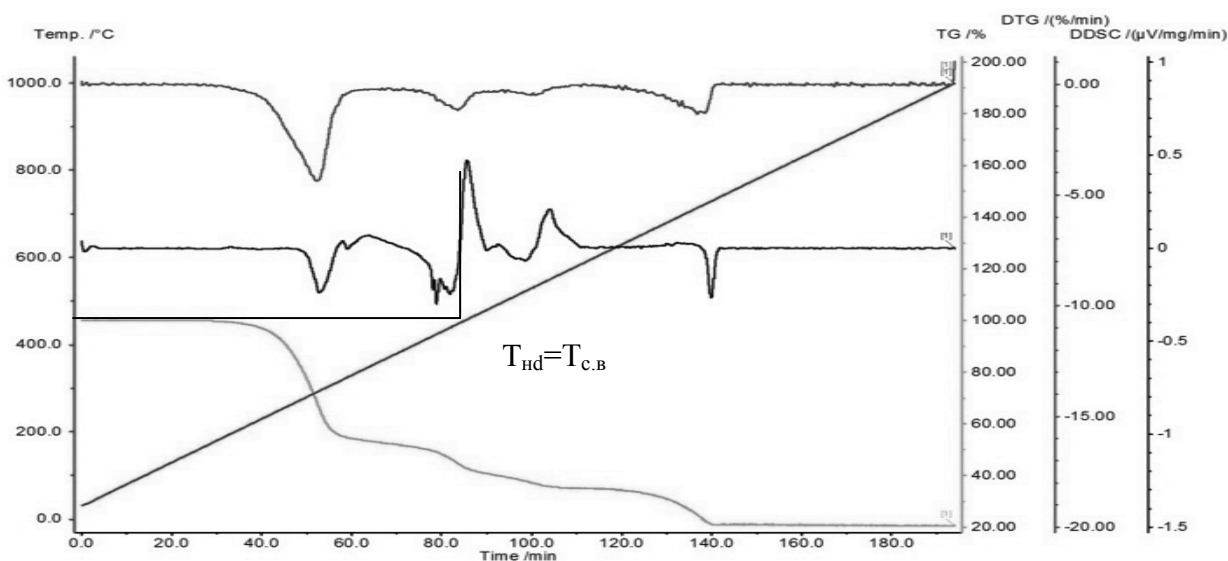


Рис. 1. ДТГА (дифференциальная кривая скорости потери массы), ДТА (кривая дифференциально-термического анализа), Т (температурная кривая), ТГ (термогравиметрическая кривая) при нагреве образца «Мода-602» со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха

$m_d$  – текущая масса исследуемого образца;  
 $m_{kd}$  – конечная масса исследуемого образца.

При постоянной скорости нагрева  $dT/dt = \beta$  производную в (1) можно записать, как [11, 12].

$$\frac{d_d}{dt} = \frac{d_d}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d_d}{dT}, \quad (3)$$

$$\frac{d_d}{dT} = \frac{\rho D_m}{\beta * \frac{S}{V}} (1 - a) k_{0d} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right). \quad (4)$$

Для нахождения энергии активации процесса при различных температурах строили зависимость по уравнению 5. Графическое выражение данной зависимости показано на рис. 2.

$$\ln\left(\frac{d_d}{dT}\right) = f\left(\frac{1}{T_{hd}}\right), \quad (5)$$

где  $d\eta_d/dT$  – температурный градиент в окрестности температуры;

$\eta_d$  – степень превращения вещества.

По тангенсу угла наклона находили значение энергии активации ( $E_d$ ) в размерности Дж/моль. Значение предэкспоненциального множителя ( $K_0$ ) находили по формуле:

$$K_0 = \frac{\frac{d\eta}{dT} * \frac{S}{V} * \beta}{D_m * \rho * (1 - \eta_d) * \exp\left(\frac{-E_d}{RT_{hd}}\right)}, \quad (6)$$

где  $E_d$  – энергия активации;

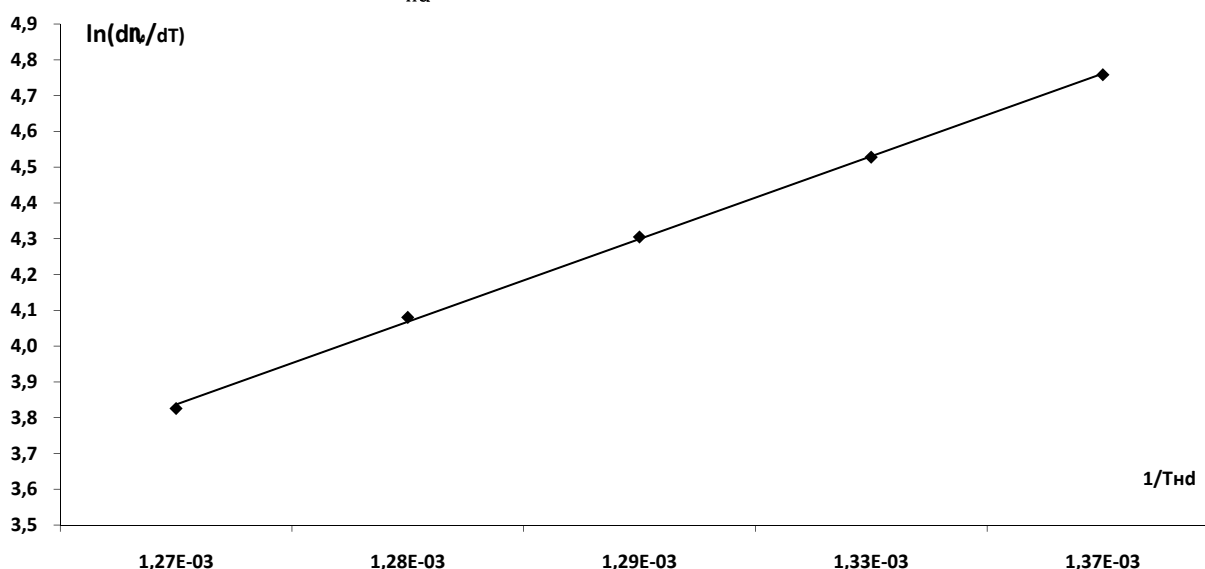
$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T_{hd}$  – температура начала дымообразования;

$K_0$  – предэкспонент в законе Аррениуса.

В начальной стадии дымообразования ( $1 - \eta_d \rightarrow 1$ ), поэтому справедливо выражение:

$$K_0 = \frac{\frac{d\eta_d}{dT} * \frac{S}{V} * \beta}{D_m * \rho * \exp\left(\frac{-E_d}{RT_{hd}}\right)}. \quad (7)$$



**Рис. 2.** Графическое выражение зависимости  $\ln(d\eta_d/dt) = f(1/T_{hd})$  для образца покрытия напольного «Мода-602» при нагреве в атмосфере воздуха (скорости нагрева – 5,10,15,20,25 градусов в минуту)

Коэффициент дымообразования  $D_m$  определялся согласно ГОСТ 12.1.044 [4], его значения для материала «Мода-602» приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение и тление ПВХ-материалов приводит к интенсивному дымовыделению. Данные по  $D_m$  материала «Мода-602» на основе ПВХ приведены в табл. 1.

Энтальпия сгораемых материалов-линолеумов принимает значение от 9218 до 21370 кДж/кг (в зависимости от вида и количества наполнителя и антипирена). При температуре свыше 200 °C воспламеняются, а при 380 °C самовоспламеняются [6].

Значения температур самовоспламенения увеличиваются с ростом частоты воздействия (увеличения скорости нагрева), это согласуется с релаксационными представлениями о процессе термодеструкции (табл. 2). Рост времени релаксации связан с резким уменьшением степеней свободы. При медленном нагревании время релаксации длительное и можно обеспечить медленное изменение температуры, чтобы система находилась в состоянии термодинамического равновесия [13].

Определены кинетические параметры дымообразования в области температуры самовоспламенения для напольного покрытия марки «Мода-602» при скоростях нагрева 5,10,15,20,25 градусов в минуту с помощью предложенной модели. Уравнения 1-7 позволяют объединить данные дериватографии и определения коэффициента дымообразования согласно ГОСТ 12.1.044 [4] в точке начала дымообразования, за которую

**Таблица 1.** Дымообразующая способность напольного покрытия на основе ПВХ марки «Мода-602»

Скорость нагрева, град/мин	Температурный диапазон, К	Коэффициент дымообразования, м <sup>2</sup> /кг	Классификация по дымообразующей способности
10	473-753 К	1063	Высокая
25	473-789 К	1433	Высокая

**Таблица 2.** Кинетические параметры дымообразования напольного покрытия на основе ПВХ при различных скоростях нагрева в атмосфере воздуха

Скорость нагрева, град/мин	E <sub>d</sub> , Дж/моль	E <sub>d</sub> /R	T <sub>нд</sub> , К	1/T <sub>нд</sub> , К <sup>-1</sup>
5	77569,62	9330	731	0,001368
10	78234,74	9410	753	0,001328
15	78733,58	9470	773	0,001294
20	78317,88	9420	781	0,00128
25	80645,8	9700	789	0,001267

принята температура самовоспламенения материала. Начальные стадии процессов при определении кинетических параметров оптимальны тем, что нелинейность химических стоков тепла и массы для моделей процессов с физико-химическими превращениями в начальных стадиях минимальна, это позволяет записать уравнения подобия в аналитическом виде и привести к минимуму погрешность определения [12].

Используя релаксационный подход [8,11,12] определены кинетические параметры дымообразования в области температуры самовоспламенения для напольного покрытия марки «Мода-602» при скоростях нагрева 5,10,15,20,25 градусов в минуту с помощью предложенной зависимости (1).

В качестве характерной температуры дымообразования T<sub>нд</sub> использовалась температура самовоспламенения (тления) T<sub>с.в.</sub>, которая определялась по дериватограммам на рис. 1. в соответствии с релаксационной теорией [8, 11, 12].

С доверительной вероятностью 0,95 значение величины E<sub>d</sub> находится в интервале (78,7±1,95) КДж/моль, а среднее значение величины K<sub>0</sub> равно (5,67 ±0,4)·10<sup>9</sup>.

### ВЫВОДЫ

1. Исходя из релаксационных представлений о механизме термодеструкции, предложены уравнения для вычисления кинетических параметров при совместном использовании дериватографии и определения коэффициента дымообразования согласно ГОСТ 12.1.044-89.

2. Уравнения апробированы при определении кинетических параметров дымообразования напольного покрытия на основе ПВХ марки «Мода-602», это позволяет определять кинетические

параметры при больших скоростях нагрева в условиях пожарных нагрузок и изменения управляемых величин [12].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Материалы из вторичного ПВХ пониженной горючести / Н.А. Халтуринский, А.В. Голованов, М.Н. Попова, Е.В. Соловьева, Ю.А. Пелевин // Материалы Седьмой Международной научной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести». Таганрог: ЮФУ, 2013. С.137-140.
2. Батчер Е., Парнэлл А. Опасность дыма и дымозащита. М.: Стройиздат, 1983. 153 с.
3. Дымообразующая способность древесных материалов при поверхностном модифицировании элементарными соединениями / Е.Н. Покровская, А.А. Кобелев, Ф.А. Портнов, Д.А. Корольченко // Материалы Седьмой Международной научной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести». Таганрог: ЮФУ, 2013. С.182-186.
4. ГОСТ 12.1.044-89 ССБ Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
5. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы: обзор матер. науч.-практич. семинара // Пластические массы. 2006. № 1. С. 4–7.
6. Баратов А.Н. и др. Пожарная опасность строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988.- 380 с.
7. Гуткович С.А. Особенности получения и применения поливинилхлорида с различными физико-химическими характеристиками. Автореф. докт. ... техн. наук. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» Москва, 2011. 43 с.
8. Исаков Г.Н., Дегтярь Р.А. Релаксационный анализ закономерностей гетерогенного зажигания полимеров при радиационно-конвективном теплообмене // Физика горения и взрыва. 1989. Т.25. №4. С.3-8.
9. Producing of linoleum with improved physical and mechanical properties / G.F. Aminova, A.I. Gabitov, A.R. Maskova, B.R. Khusnutdinov, L.K. Abdrakhmanova, R.F.

- Nafikova* // Oil and Gas Business: electronic scientific journal. 2013. N.6. p.508-537.
10. Берг Л.Г. и др. Практическое руководство по термографии. Изд-во Казанского университета, 2012. 224 с.
  11. Исаков Г.Н., Белявская Д.В., Манаева А.Р. Определение характеристик пожарной опасности материалов на основе ПВХ методом релаксационного анализа // Полимерные материалы пониженной горючести: материалы седьмой международной научной конференции (7-10 октября 2013 г.). Таганрог: ЮФУ, 2013. С.213-216.
  12. Исаков Г.Н. Тепломассоперенос и воспламенение в гетерогенных системах. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1999. 142 с.
  13. Исаков Г.Н., Манаева А.Р. Исследования процесса стеклования напольных покрытий на основе поливинилхлорида // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». 2014. Выпуск №6 (58). С.1-6. URL: <http://ipb.mos.ru/ttb> (дата обращения 03.04.2015)

### ANALYSIS SMOKE-FORMING ABILITY FLOORING BASED ON POLYVINYL CHLORIDE IN FIRE

© 2015 G.M. Isakov, A.M. Manaeva

Surgut State University

The equations to calculate the kinetic parameters of smoke production floor coverings based on polyvinyl chloride (PVC) for data sharing derivatography and determination of the coefficient of smoke generation according to GOST 12.1.044. The equations are used to determine the activation energy, pre-exponential factor of the process of smoke generation flooring brand "Fashion-602."

*Keywords:* smoke generation, thermal degradation, differential thermal analysis.