

УДК 614.841

doi: 10.34987/vestnik.sibpsa.2021.15.97.008

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ОТДЕЛОЧНО-СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Макарова Т.П.

Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России

Аннотация. В работе проведен обзор нескольких исследований, подтверждающих выделение не только токсичных, но и пожароопасных соединений на начальной стадии термического разложения некоторых полимерных материалов, используемых в строительстве. В настоящей статье определены основные проблемы, возникающие при изучении сложного процесса термической деструкции. Также проведен анализ существующих методов термического анализа, позволяющих исследовать продукты термической деструкции отделочно-строительных материалов. Выявлена необходимость разработки метода для оценки их пожароопасных свойств.

Ключевые слова: начальная стадия развития пожара, термическая деструкция, отделочно-строительные материалы, термический анализ.

PROBLEMATIC ISSUES OF RESEARCHING THE INITIAL STAGE OF THERMAL DECOMPOSITION OF MODERN DECORATION BUILDING MATERIALS

Makarova T.P.

Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia

Abstract. The article reviews several studies confirming the release of toxic and fire hazardous compounds at the initial stage of thermal decomposition of some polymer materials used in construction. This article identifies the main problems arising in the study of the complex process of thermal destruction. The analysis of existing methods of thermal analysis was also carried out, allowing to study the products of thermal destruction of decoration building materials. The necessity of developing a method for assessing their fire hazardous properties is revealed.

Key words: the initial stage of fire, thermal destruction, decoration building materials, thermal analysis.

В настоящее время в мире ежегодно растёт общая площадь вновь вводимых в эксплуатацию зданий, при этом используются различные вещества и материалы, которые зачастую представляют повышенную пожарную опасность. Пожары в зданиях разного функционального назначения представляют опасность не только для граждан, но и для участников тушения пожара, по причине воздействия на них опасных факторов пожара

и их сопутствующих проявлений. К сожалению, существующая методика статистического учёта не позволяет в полной мере отразить все обстоятельства травмирования и гибели личного состава подразделений пожарной охраны при выполнении действий по тушению пожаров. Согласно имеющимся данным, представленными в [1], самыми распространёнными причинами гибели личного состава при пожаре являются:

- воздействие высокой температуры (27%);
- отравление токсичными продуктами горения (24%);
- получение травм при обрушении строительных конструкций (15%).

Также люди погибают в основном вследствие воздействия тепла и продуктов термического разложения и горения [2,3]. РФ 65,6 % граждан погибает от воздействия отравляющих продуктов горения и термического разложения

Поэтому исследования, посвящённые изучению продуктов, выделяющихся при пожаре в настоящее время крайне актуальны.

Широкое использование стеклопакетов в качестве остекления в помещениях, способствует образованию высоких концентраций продуктов термического разложения. Стеклопакеты прочны и герметичны, и на начальной стадии развития пожара в помещении происходит скопление разнообразных газовых смесей. При мгновенном вскрытии проёмов, зачастую происходит резкий выброс и воспламенение продуктов термического разложения пожарной нагрузки, что представляет непосредственную опасность для человека и приводит к дальнейшему развитию пожара.

Пожароопасные летучие соединения выделяются в процессе термического разложения и горения материалов. Оптимальный диапазон температур в помещениях жилых зданий составляет 20-25 °C [4], при котором повседневно эксплуатируются отделочно-строительные материалы. Согласно [5], предельно допустимое значение опасного фактора пожара по повышенной температуре составляет 70 °C. Следует отметить, что при температурах выше 70 °C человек может подвергаться одновременному воздействию обоих ОФП (повышенная температура окружающей среды и концентрация продуктов термического разложения, в случае начала термического разложения некоторых современных материалов), что потенциально может усиливать их воздействие на человека (эффект синергизма). При дальнейшем повышении температуры происходит термическое разложение материала, которое в свою очередь подразделяется на: термическую деструкцию (пиролиз), происходящую при повышенных температурах и при недостатке кислорода, а также термоокислительное разложение, которое протекает в присутствии кислорода и зачастую приводит к воспламенению материала [6]. С повышением температуры происходит интенсивное горение материала. Поведение твердых материалов при нагревании представлено на условной схеме (рис 1).

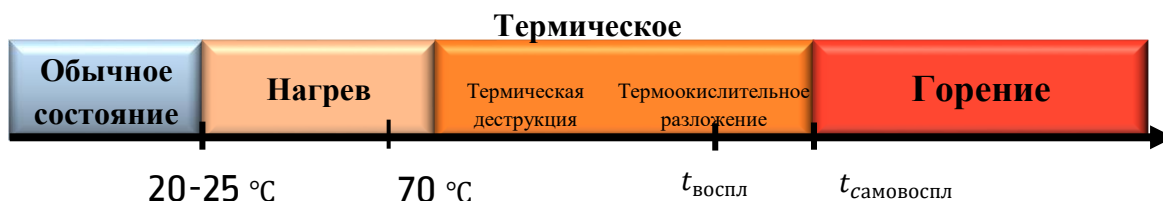


Рис. 1. Условная схема поведения твердых материалов при нагревании

В настоящее время отсутствуют исчерпывающие данные по условиям протекания термической деструкции отделочно-строительных материалов и условиям воспламенения продуктов термической деструкции.

Полимерные материалы наиболее склонны к термической деструкции и выделению различных летучих соединений. Полимеры широко распространены в жизнедеятельности человека, используются в строительстве в качестве тепло- и звукоизоляции и составляют

значительный объем пожарной нагрузки помещения. В результате научно-технического прогресса в строительстве используются все более разнообразные вариации полимерных материалов, входящих в состав, как постоянной (конструкции, отделочно-строительные материалы), так и временной пожарной нагрузки (мебель, бытовая техника). В полимеры добавляются различные функциональные добавки для улучшения эстетических и эксплуатационных свойств, также практикуется добавление этих полимеров в строительные материалы, таких как бетон и строительный раствор, в строительные материалы на полимерной основе, что приводит преобладанию таких материалов, относительно их традиционных аналогов [7]. Так, переработанные материалы выделяют гораздо больше опасных веществ, чем такие их аналоги, такие как дерево, глина и другие природные материалы [8].

При анализе литературы [9;10] было выявлено, что некоторые полимеры при температурах не достигающих температур самовоспламенения, выделяют летучие соединения, которые представляют опасность для человека.

Поливинилхлорид (ПВХ), который применяется для изготовления оконных и дверных рам, натяжных потолков, виниловых обоев, при температурах 110-120 °С разлагается с выделением хлорсодержащих веществ и оксида углерода [9] (табл. 1). Из полистирола, составляющего пенопласты, панели, плитки, при температурах 150-200 °С также выделяется ряд загрязнителей окружающей среды (табл. 1). Целлюлоза составляет значительную часть пожарной нагрузки помещения. Согласно исследованиям [10] при температурах выше 120 °С целлюлоза и многие её производные начинают разлагаться и выделять опасные летучие соединения (табл. 1). В таблице 1 представлены сводные сведения об основных продуктах, выделяющихся при температурах, меньших температуры самовоспламенения (или воспламенения) материала, с указанием нижнего концентрационного предела распространения пламени (далее НКПР) выделяющегося газа, что является одним из основных показателей пожарной опасности для газов согласно [11].

Таблица 1. Опасность продуктов термической деструкции некоторых полимеров [9;10;12]

Вещество	t° воспл. t° самовоспл.	t° воздействия	Продукты	Пожаро- взрывоопасность НКПР
ПВХ	310-330 °С 470-490 °С	110-120 °С	Оксид углерода (CO)	+ 144 г/м3
Полистирол	343 °С 440 °С	150-200 °С	Стирол (C ₈ H ₈)	+ 45 г/м3
			Метанол (CH ₃ OH)	+ 88 г/м3
			Формальдегид (HCHO)	+ 86 г/м3
			Пропионовый альдегид (CH ₃ CH ₂ CHO)	+ 55 г / м3
			Оксид углерода (CO)	+ 144 г/м3
Целлюлоза	275 °С 420 °С	120 °С	Фенол (C ₆ H ₅ OH)	+ 12 г/м3
			Формальдегид (HCHO)	+ 86 г/м3
			Толуол (C ₇ H ₈)	+ 54,7 г/м3

Таким образом пожароопасные соединения выделяются не только во время горения материалов, но и в процессе термической деструкции. Эти соединения, как видно из табл.1 могут воспламеняться самостоятельно, либо входит в состав других пожароопасных смесей. Другими словами, они находятся в предпожарном состоянии и могут воспламеняться в результате достижения НКПР при необходимом количестве окислителя. Так как выделяющиеся продукты термической деструкции представляют непосредственную опасность для человека и могут самостоятельно, либо в составе смесей воспламеняться при различных условиях, то актуальность исследований в данном направлении не вызывает сомнений.

Сложности проведения исследования

1. *Сложность рассматриваемого процесса термической деструкции.* Этапы развития пожара тесно связаны с химическими и физическими процессами, которые, в свою очередь, являются взаимосвязанными, нелинейными и сложными. Так как термическая деструкция в первую очередь, это разложение на простые элементы, то для понимания этого процесса необходимо иметь представление о подробных химических реакциях. Так как по большей части к термической деструкции с выделением продуктов разложения склонны полимерные материалы, то нужно понимать особенности их поведения при пожаре. Считается, что полимерные материалы чрезвычайно пожароопасны, легко воспламеняются, интенсивно выделяют дым и продукты полного и неполного сгорания. Но на самом деле широкое многообразие полимерных материалов, применяемых в строительстве предполагает использование индивидуального подхода к оценке пожароопасности конкретного материала [6].
2. *Большой объем исследования.* По причине широкого многообразия полимерных материалов, в рамках исследования необходимо исследовать большой объем образцов, для получения наиболее достоверных сведений о ходе протекания термической деструкции. Исследованиями установлено, что способность распространения пламени по поверхности отделочных материалов зависит не только от вида материала, но и от ориентации в пространстве (пол, стена, потолок) [6]. Поэтому для получения достоверных результатов о протекании термической деструкции и составления прогнозов развития пожаров в помещении целесообразно исследовать напольные, настенные и потолочные строительно-отделочные материалы, что также составляет значительное количество исследуемых образцов.
3. *Отсутствие экспериментальной базы и методов, позволяющих исследовать продукты термической деструкции отделочно-строительных материалов.* Экспериментальное исследование продуктов термической деструкции возможно с помощью методов термического анализа (рис 2).

Термический анализ представлен несколькими методами, но в рамках исследования продуктов термической деструкции можно использовать метод дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и метод термогравиметрического анализа (ТГА) [13]. Метод ДСК позволяет определить различные изменения вещества, сопровождающиеся выделением, либо поглощением тепла.

Для фиксации изменения массы при разложении материалов, в том числе при взаимодействии с атмосферой (инертной, либо окислительной) применяется метод ТГА [13].

Метод ТГА предполагает изучение превращений с изменением массы вещества при нагревании. ТГА подразделяется на:

- 1) изотермическую – масса измеряется при постоянной температуре в течение некоторого времени;

- 2) квазистатическую - образец выдерживается при определенной температуре до постоянного значения массы, затем температура поднимается, и выдержка продолжается;
- 3) динамическую – линейное нагревание образца [13].

По причине сложности процессов, протекающих при пожаре, необходимо рассматривать и фиксировать значения, с использованием, как минимум изотермической и динамической термогравиметрии.

Безусловно вышеперечисленные методы целесообразно использовать совместно с методами анализа выделяющихся газов [13].

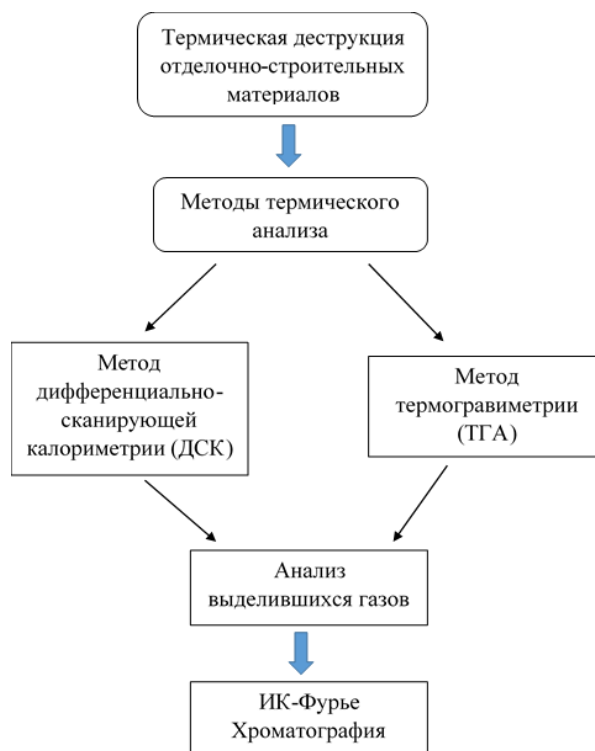


Рис. 2. Экспериментальное исследование продуктов термической деструкции с помощью термического анализа

Для идентификации веществ с использованием Фурье-спектрометрии используется, как правило, статистический подход, при котором экспериментально зарегистрированный спектр вещества сравнивается с базой данных эталонных спектров [14]. Спектр уникален для каждого вещества и отображен в спектральной библиотеке, при сопоставлении с которой становится возможным идентифицировать множество химических веществ. Отсюда вытекает сложность в исследовании многокомпонентных смесей термической деструкции. При анализе многокомпонентной смеси спектры каждого из веществ, содержащегося в этой смеси, могут «накладываться» друг на друга и система может ошибочно принять «наложенные» спектры за отдельное вещество.

Методы хроматографии чаще всего используются для анализа органических соединений в разном агрегатном состоянии (жидкость, газ, твердое вещество), что является препятствием для полноценного анализа продуктов термической деструкции, которые могут быть органическими и неорганическими (табл 1.)

Таким образом для полноценного исследования необходимо комбинировать существующие методы, что также является трудоемким процессом. Необходимо обратить внимание, что в настоящее время отсутствует метод по оценке пожарной опасности продуктов термической деструкции и по определению условий их воспламенения.

Заключение

Проведённый анализ основных причин гибели людей и пожарных позволил выявить, что основными причинами гибели и травмирования является воздействие тепла и отравляющих продуктов термического разложения и горения. На начальной стадии развития пожара происходит выделение и различных веществ. Наиболее склонными к выделению продуктов термического разложения являются полимерные материалы, применяемые для создания не только мебели, но и отделочно-строительных материалов. Поэтому актуальным остаются исследования, посвященные изучению процессов термической деструкции, как начальной стадии термического разложения современных отделочно-строительных материалов.

Литература

1. Орлов Г.В., Пузач С.В., Сабуров П.В. Анализ статистических данных гибели пожарных при тушении пожаров в России // Материалы Международной научно-практической конференции. - 2020. - С 101-105.
2. Брушлинский Н.Н., Соколов С.В., Иванова О.В. Сколько человек погибает при пожарах в мире? // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. – 2019. – Т.28, № 4. –с. 51-62.
3. Доклады с обобщением и анализом правоприменительной практики, типовых и массовых нарушений обязательных требований. Утв. Р.Ш. Еникеевым. – Москва. – 2019.
4. ГОСТ 30494-2011 ЗДАНИЯ ЖИЛЫЕ И ОБЩЕСТВЕННЫЕ. Параметры микроклимата в помещениях.
5. Приказ МЧС России от 30.06.2009 N 382 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и строениях различных классов функциональной пожарной опасности».
6. В.М. Ройтман, Б.Б. Серков, Ю.Г. Шевкуненко и др. Здания, сооружения и их устойчивость при пожаре: учебник / В.М. Ройтман, Б. Б. Серков, Ю. Г. Шевкуненко и др. М.: Академия ГПС МЧС России. – 2013. – 364 с.
7. Jingjing Shen , Jianwei Liang, Xinfeng Lin, Hongjian Lin, Jing Yu, Zhaogang Yang. Recent Progress in Polymer-Based Building Materials // International Journal of Polymer Science. – 2020. – P.1-15.
8. Egemose C.W. Quantification of chemical emissions from building materials in a circular economy perspective // University of Southern Denmark. – 2020.
9. Зубкова О.А., Сергеева О.А. Контроль экологической опасности продуктов термической деструкции современных отделочных полимерных строительных материалов // Химический бюллетень. – 2018. – Том 1, № 2. – с. 31-37.
10. Килзер Ф. Целлюлоза и ее производные. - М.: Мир, 1974. - 420 с.
11. Федеральный закон Российской Федерации от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».
12. А.Я.Корольченко, Д.А. Корольченко. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов, и средства их тушения. Справочник: в 2-х частях.–М.: Асс.«Пожнаука»– 2004.– Ч.2.– 744 с.
13. Применение термического анализа при исследовании и экспертизе пожаров: Методическое пособие / Е.Д. Андреева, М.Ю. Принцева, С.А. Кондратьев, И.Д. Чешко. –М.: ВНИИПО. – 2010. – 79 с.
14. Сологуб А.А., Фуфурин И.Л.. К проблеме определения порогов обнаружения веществ в ИК фурье-спектроскопии // Наука и образование. – 2013. № 4. – с. 333-342.