

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НАПОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Е.В. Чернушевич¹, П.В. Ширинкин¹, Ю.Н. Безбородов²

¹ ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, г. Железногорск

² ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

В существующей системе оценки безопасности строительных материалов не учитываются параметры термической деструкции материалов при воздействии температур, значения которых ниже температуры их тления, что не позволяет в полной мере оценить опасность строительных материалов и их влияние на здоровье человека; степень участия строительных материалов в формировании опасных факторов пожара, а также их влияние на динамику пожара. Целью работы является экспериментальное исследование термической деструкции напольных покрытий из поливинилхлорида на различной основе и оценка опасности данного процесса. Изучение деструкции и её динамики заключалось в определении потери массы образцов и расчете скорости деструкции, а оценка опасности – в отборе газовой среды, образующейся в результате термической деструкции образцов, и проведении её анализа. Изучение деструкции осуществлялось с помощью метода изотермического термогравиметрического анализа, а оценка опасности – с помощью метода анализа выделяющихся газов. По результатам экспериментального исследования получены значения потери массы образцов в результате термической деструкции, установлено влияние времени и температуры на динамику термической деструкции, проведена оценка опасности термической деструкции исследуемых материалов. Установлено, что напольные покрытия из ПВХ являются пожароопасными и склонными к термической деструкции при температурах, значения которых ниже температуры их тления. При воздействии температуры напольные покрытия из ПВХ разрушаются с образованием пожароопасных веществ, что необходимо учитывать при: оценке пожарной опасности материалов; нормировании применения отделочных материалов в зданиях различного функционального назначения; моделировании динамики развития пожара и расчете времени достижения предельно допустимых значений концентраций токсичных газообразных продуктов на путях эвакуации.

Ключевые слова: термический анализ, поливинилхлорид, напольные покрытия из поливинилхлорида, термическая деструкция.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается широкое применение напольных покрытий на основе поливинилхлорида (далее - ПВХ) для отделки пола в жилых, офисных и производственных помещениях. Под воздействием теплового потока такие покрытия начинают претерпевать деструкцию, т.е. разрушаться [1]. Данный процесс сопровождается образованием продуктов разложения, которые могут являться токсичными, горючими и взрывоопасными [2]. Следовательно, продукты термической деструкции представляют опасность для здоровья и жизни людей, а также могут участвовать в формировании опасных факторов пожара.

Оценка безопасности отделочных строительных материалов, поступающих на рынок, осуществляется в форме обязательного подтверждения соответствия санитарно-гигиеническим требованиям и требованиям пожарной безопасности.

При проведении санитарно-гигиенической оценки определяют химическое загрязнение воздушной среды помещений, создаваемое отделочными строительными материалами, а также другие виды неблагоприятного воздействия на самочувствие и состояние здоровья людей [3].

Санитарно-гигиеническая оценка осуществляется с использованием методических подходов, которые предусматривают постановку исследований в:

- моделированных условиях (при помощи модели натурной обстановки);
- экспериментальных помещениях (в необитаемых натуральных объектах);
- натуральных условиях (в обитаемых натуральных объектах).

При этом исследование материалов проводят при нормальной (20°C) и при повышенной (40°C) температурах.

Сущность оценки пожарной опасности строительных материалов заключается в определении пожароопасных свойств материалов, к которым относятся: горючесть, воспламеняемость, способность распространять пламя по поверхности, дымообразующая способность и токсичность продуктов горения [4]. Условия проведения испытаний подразумевают температурные режимы тления и пламенного горения.

Таким образом, в существующей системе оценки безопасности строительных материалов не учитываются параметры термической деструкции материалов при воздействии температур, значения которых ниже температуры их тления, что не позволяет в полной мере оценить опасность

строительных материалов и их влияние на здоровье человека; степень участия строительных материалов в формировании опасных факторов пожара, а также их влияние на динамику пожара.

Отсюда, целью явилось экспериментальное исследование термической деструкции напольных покрытий из поливинилхлорида (далее – ПВХ), оценка динамики и опасности данного процесса.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования. Исследовалась термическая деструкция напольных покрытий из ПВХ на нетканой основе и основе из вспененного ПВХ известных производителей. Все материалы имели техническую документацию, подтверждающую их соответствие требованиям пожарной безопасности в форме декларирования соответствия или обязательной сертификации. Внешний вид исследуемых образцов и основные технические характеристики представлены в табл. 1.

Табл. 1. Технические характеристики исследуемых образцов

Вид основы	Линолеум на нетканой основе			Линолеум на основе из вспененного ПВХ		
	1	2	3	4	5	6
Номер образца	1	2	3	4	5	6
Толщина, мм	3,3	1,8	4,8	3,0	2,4	2,4
Вес 1 м ² материала, кг	2,1	0,85	2,6	1,95	1,5	1,3
Документ подтверждения соответствия материалов требованиям пожарной безопасности	Д*	С*	С*	Д*	С*	С*
Примечание: Д* - декларация о соответствии; С* - сертификат соответствия						

Изменения, происходящие в материалах при изменении температуры, изучают с помощью термического анализа, реализация которого осуществляется при помощи различных методов [5].

Одним из таких методов является термогравиметрический анализ (далее - ТГА), который бывает двух видов:

- 1) Изотермический ТГА. Сущность: регистрация изменения массы образца во времени при постоянной температуре печи.
- 2) Динамический ТГА. Сущность: регистрация изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды.

По результатам испытания получают кривые зависимости изменения массы образца (ТГА-кривая), либо скорости изменения массы (дифференциальная ТГА-кривая) от времени или от температуры [5].

Исследование термической деструкции напольных покрытий из поливинилхлорида проводилось с помощью метода изотермического

термогравиметрического анализа, а для оценки опасности термической деструкции применялся метод анализа выделяющихся газов, который реализовывался при помощи газоанализатора ГАНК-4.

Методика испытания состояла из трех этапов. На первом этапе подготавливались образцы массой $5 \pm 0,01$ г, затем образцы кондиционировались в течение 72 часов при температуре 22°C и относительной влажности воздуха – 54%.

На втором этапе подготовленные образцы помещались в сушильный шкаф, где подвергались термостатированию в течение 2 часов с интервалом времени 15 минут в пяти температурных точках: 150°C, 175°C, 200°C, 225°C и 250 °C. После термостатирования образцы охлаждались и взвешивались, затем определялась потеря массы образцов. Для нахождения экспериментальных значений в каждой температурной точке проводилось 5 испытаний, затем проводилась статистическая обработка полученных данных.

На третьем этапе осуществлялся анализ газовой среды, образующейся при термической деструкции образцов материалов.

Результаты исследований. Результаты исследования и регрессионного анализа ($\Delta m(\tau)$, %) потери массы исследуемых напольных покрытий от времени испытания при выбранных температурах термостатирования представлены на рис. 1-5, а также в табл. 2.

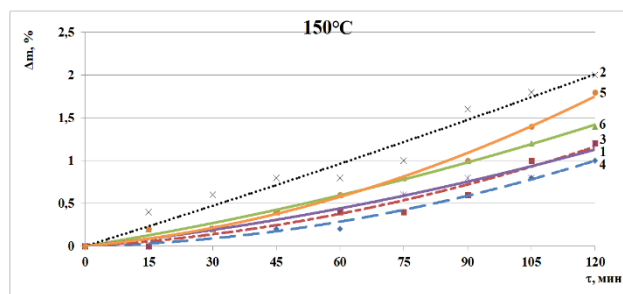


Рис.1. Графические зависимости потери массы образцов от времени при температуре термостатирования $t=150^\circ\text{C}$: 1-6 – образец №1-6

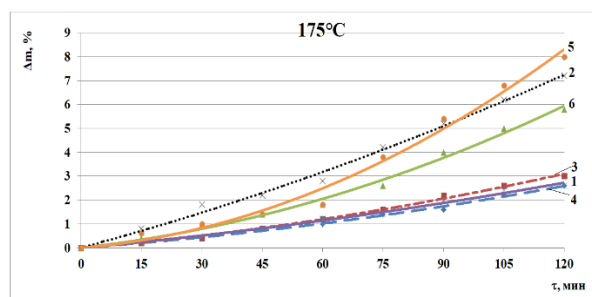


Рис.2. Графические зависимости потери массы образцов от времени при температуре термостатирования $t=175^\circ\text{C}$: 1-6 – образец №1-6

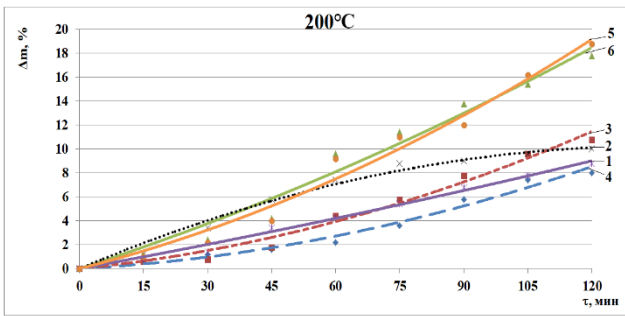


Рис.3. Графические зависимости потери массы образцов от времени при температуре термостатирования $t=200^{\circ}\text{C}$: 1-6 – образец №1-6

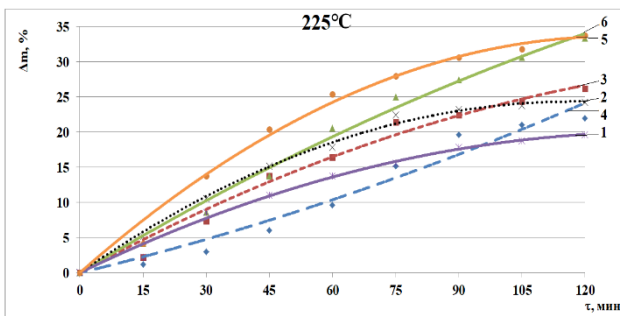


Рис.4. Графические зависимости потери массы образцов от времени при температуре термостатирования $t=225^{\circ}\text{C}$: 1-6 – образец №1-6

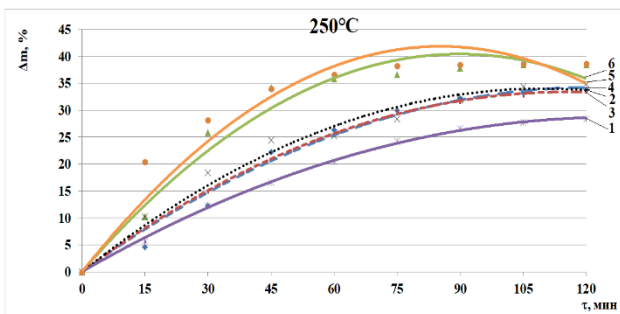


Рис.5. Графические зависимости потери массы образцов от времени при температуре термостатирования $t=250^{\circ}\text{C}$: 1-6 – образец №1-6

Табл. 2. Результаты потери массы образцов за 120 минут в зависимости от температуры термостатирования

Номер образца	Потеря массы образцов, %				
	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C
1	1,2	2,6	8,8	19,6	28,4
2	2,0	7,2	10,0	24,2	34,8
3	1,2	3,0	10,8	26,2	33,4
4	1,0	2,6	8,0	22,0	33,8
5	1,8	8,0	18,8	33,8	38,6
6	1,4	5,8	17,8	33,4	38,4

По результатам исследования потери массы образцов при термостатировании установлено, что потеря массы образцов при температуре 150°C уже составляет 2%. С повышением температуры потеря массы увеличивается и при температуре 250°C её значение составляет около 30-40% от начальной массы для различных образцов. Следовательно, при

данных температурах уже начинают образовываться различные газообразные продукты деструкции.

В результате третьего этапа исследования, предусмотренного методикой, были идентифицированы вредные вещества, относящиеся ко 2-му и 3-му классу опасности (хлороводород, диоксид азота, диоксид серы, фтороводород и фенол), которые являются высоко и умеренно опасными. Опасность данных веществ заключается в их рефлекторно-резорбтивном действии на живые организмы [6].

Под рефлекторным действием понимается реакция со стороны рецепторов верхних дыхательных путей – ощущение запаха, раздражение слизистых оболочек, задержка дыхания и т.п. А под резорбтивным – возможность развития общетоксических, гонадотоксических, эмбриотоксических, мутагенных, канцерогенных и других эффектов [7].

Таким образом, продукты термической деструкции, образующиеся при температурах 150-250°C являются опасными для здоровья людей, следовательно, они принимают участие в образовании опасных факторов пожара, что не учитывается ни одной из существующих методик.

Для оценки влияния времени на динамику термической деструкции напольных покрытий из ПВХ находились временные интервалы, на которых наблюдается максимальная потеря массы образцов (или максимальная скорость термической деструкции). Результаты определения временных интервалов максимальной скорости деструкции представлены в табл. 3.

Табл. 3. Временные интервалы максимальной скорости деструкции образцов

Номер образца	Временной интервал, мин				
	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C
1	105-120	75-90	30-45	15-30	15-30
2	75-90	60-75	30-45	15-30	0-15
3	90-105	75-90	45-60	30-45	15-30
4	15-30 60-120	90-105	75-90	60-75	30-45
5	90-120	60-75	45-60	15-30	0-15
6	0-15 30-120	75-90	45-60	45-60	15-30

Как видно из табл. 3, значение максимальной скорости деструкции наблюдается на определенных временных интервалах, и с повышением температуры максимальная скорость деструкции образцов смещается к началу испытания.

Также можно отметить, что скорость деструкции некоторых образцов при температуре 250°C с течением времени уменьшается и становится равной нулю, что может свидетельствовать об окончании процесса деструкции при данной температуре. На рис

6. изображены графики изменения скорости деструкции образцов, указаны максимальная и средняя скорости деструкции. Различные временные интервалы максимальной скорости деструкции образцов предположительно зависят от степени прогрева, а также состава и структуры исследуемых образцов материалов.

Затем проводилась оценка влияния температуры на динамику термической деструкции, по результатам которой установлено, что наиболее интенсивная потеря массы образцов происходит в диапазоне температур 200-225°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, напольные покрытия из ПВХ являются пожароопасными и склонными к термической деструкции при температурах, значения которых ниже температуры их тления. При воздействии температуры напольные покрытия из ПВХ разрушаются с образованием пожароопасных веществ, что необходимо учитывать при:

- оценке пожарной опасности материалов;
- нормировании применения отделочных материалов в зданиях различного функционального назначения;
- моделировании динамики развития пожара и расчете времени достижения предельно допустимых значений концентрации токсичных газообразных продуктов на путях эвакуации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Котенко, Н. П. Деструкция и стабилизация полимеров: конспект лекций для студентов бакалавриата по направлению подготовки «Химическая технология» / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2017. – 26 с.
2. Чернушевич, Е.В. Особенности определения токсичности продуктов горения строительных материалов / Чернушевич Е.В., Ширинкин П.В. // Научно-аналитический журнал «Сибирский пожарно-спасательный вестник», 2020, №1.-С.22-28.
3. МУ 2.1.2.1829-04. 2.1.2. Проектирование, строительство и эксплуатация жилых зданий, предприятий коммунально-бытового обслуживания, учреждений образования, культуры, отдыха, спорта. Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий.
4. Федеральный закон «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 № 123-ФЗ.
5. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В.А. Юдин [и др.] – Саранск: Изд-во Мордов. университета, 2017 – 44 с.
6. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».
7. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 30.05.2003 № 114 «О введении в действие ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы».

Чернушевич Елена Валерьевна – адъюнкт ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, тел.8(950)9796070, e-mail: elena-020895@mail.ru.

Ширинкин Павел Владимирович – к.тех.наук доцент, начальник кафедры пожарной тактики и аварийно-спасательных работ ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, тел.8(983)6138097, e-mail: shirinkinpavel@mail.ru

Безбородов Юрий Николаевич – д.техн.наук профессор, заведующий кафедрой топливообеспечения и горюче-смазочных материалов, институт нефти и газа ФГАОУ ВО «СФУ», тел.8(391)2062898

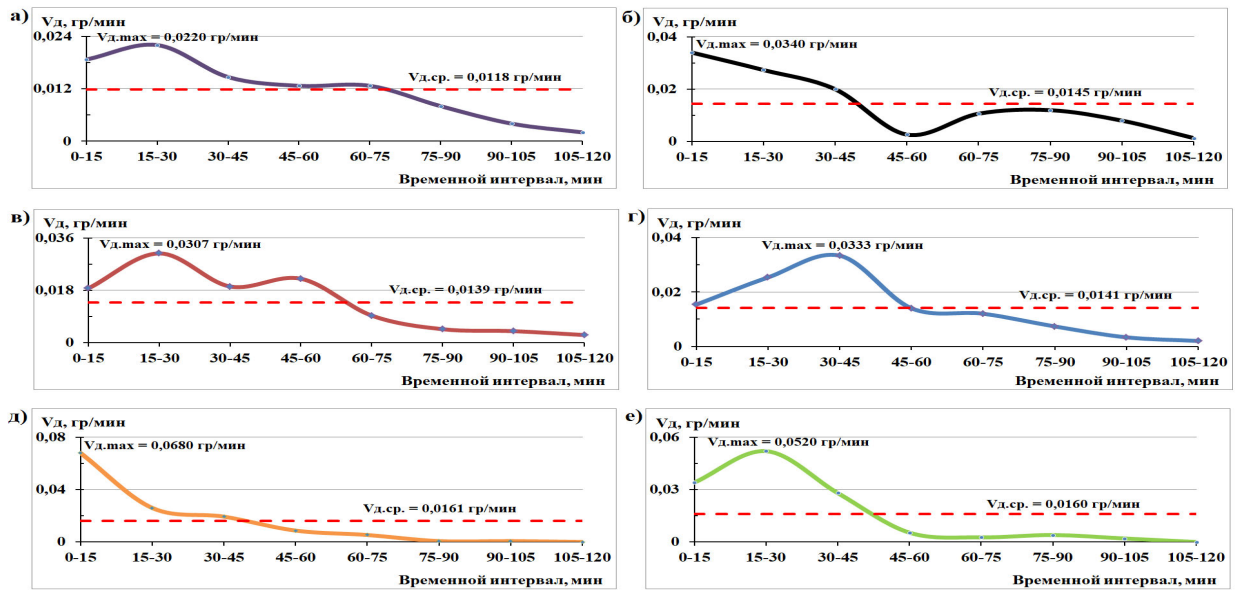


Рис. 6. Графики изменения скорости деструкции образцов при температуре термостатирования 250°C: а) образец №1, б) образец №2; в) образец №3; г) образец №4; д) образец №5; е) образец №6

STUDY OF THERMAL DESTRUCTION OF POLYVINYL CHLORIDE FLOORING

E.V. Chernushevich¹, P.V. Shirinkin¹, Y. N Bezborodov²

¹ FSBEI HE Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia, Zheleznogorsk

² Siberian Federal University, Krasnoyarsk

Abstract – The existing system of hazardous building materials assessment does not take into account the materials thermal destruction parameters within temperature range below its smoldering phase. This fact does not fully allow to assess the impact of hazardous building materials on human health, the extent of building materials' effect in the fire hazards formation, as well as its influence on the fire propagation. The aim of the work is the experimental studying of different type polyvinyl chloride floorings' thermal destruction and assessing the hazards of this process. The study of destruction process and its' development consisted in samples' weight loss determining and the destruction rate calculating. The destruction hazards assessment lied in analyzing the gas-air environmental samples being emitted due to materials' thermal destruction. The thermal destruction research was carried out using isothermal thermogravimetric analysis method. The hazardous destruction assessment was performed using the evolved gases analysis method. The experiment resulted in acquiring the samples' mass loss data in case of thermal destruction, defining the impact of duration and temperature on thermal destruction development, and assessing studied materials' thermal destruction hazards. It has been established that PVC floorings are fire hazardous materials, which are prone to thermal degradation at temperatures below their smoldering temperature. When being heated PVC floorings are degradating, what is accompanied by fire hazardous substances emitting. This should be taken into consideration for hazardous materials type assessment; standardization of furnishing materials usage in various purposes buildings; fire development model construction, and time calculation of reaching toxic combustion products' maximum permissible concentration along the escape routes.

Index terms: thermal analysis, polyvinyl chloride, polyvinyl chloride flooring, thermal destruction.

REFERENCES

1. Kotenko, N. P. Polymers destruction and stabilization: lectures for undergraduate students for «Chemical technology» course / South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov. - Novocherkassk: YRSPU (NPI), 2017. – 26 p.
2. Chernushevich, E.V. Features of determining the toxicity of combustion products of building materials / Chernushevich E.V., Shirinkin P.V. // Scientific and analytical journal «Siberian Fire and Rescue Bulletin», 2020, No. 1.-C.22-28.
3. Guidelines 2.1.2.1829-04. 2.1.2. Design, construction and maintenance of residential buildings, public utilities buildings, educational, culture, recreation, sport institutions. Sanitation and hygiene assessment of polymer and polymer-containing building materials and structures intended for the construction of residential, public and industrial buildings.
4. Federal Law 123-FZ, dated 22 June 2008 «Technical Regulations on Fire Safety Requirements».
5. Thermal analysis. Part 1: Methods of thermal analysis V.I. Ivlev, N.E. Fomin, V.A. Yudin [and others] - Saransk: Publishing house of Mordovia University, 2017 - 44 p.
6. Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation No. 2, dated 28 Jan.2021 «On the approval of sanitation rules and norms No 1.2.3685-21» Hygienic standards and requirements for ensuring human environment factors safety and (or) harmlessness».
7. Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation No. 114, dated 30 May 2003 «On the implementation of Hygiene Norms 2.1.6.1338-03. Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the air of populated areas. Hygienic Standards».

Chernushevich Elena Valerievna – adjunct FSBEI HE Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia, 8(950)9796070, e-mail: elena-020895@mail.ru

Shirinkin Pavel Vladimirovich – Ph.D. of Engineering Sciences, docent, head of the Department of Fire Tactics and Rescue Operations FSBEI HE Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia, 8(983)6138097, e-mail: shirinkinpavel@mail.ru

Bezborodov Yuri Nikolaevich – Doctor of Engineering Science, professor, head of the Department of Fuel Supply and Fuel and Lubricants, Institute of Oil and Gas, Siberian Federal University, 8(391)2062898