

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ И ДЫМООБРАЗОВАНИЯ НАПОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С УЧЕТОМ МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Г.Н. Исаков, А.Р. Манаева

*Проведены экспериментальные исследования термического разложения напольных покрытий на основе поливинилхлорида (ПВХ) и различных наполнителей. Предложен кинетический подход для математического описания процессов термодеструкции и дымообразования. Прогнозирование уноса массы напольных покрытий в условиях пожара может быть проведено путем решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений с учетом массового содержания компонентов.*

*Ключевые слова: термодеструкция, дымообразование, кинетические постоянные, термометрический анализ.*

### СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

В качестве отделочных материалов для полов повсеместно используется линолеум, который имеет ряд преимуществ по сравнению с древесными покрытиями. Он обладает влагостойкостью, прочностью и эластичностью, устойчив к воздействию щелочей и кислот. Напольные покрытия на основе ПВХ являются доступными по ценовой категории, при отсутствии термических воздействий экологически безопасны [1]. В помещениях, в которых в качестве напольных покрытий используется линолеум, в случае пожара не обеспечивается необходимый приток кислорода. Пожар в таких помещениях будет носить нестационарный характер, это увеличивает пожароопасность зданий и сооружений.

Унос массы при повышенном термическом воздействии зависит от процессов пиролиза, протекающего как в полимерном материале, так и в структуре наполнителей (антипиренов), причем характер данного процесса существенно зависит от соотношения массовых долей компонентов в составе материала.

Анализ и моделирование процессов при нагреве позволяют целенаправленно влиять на прогрев и унос массы напольных покрытий путем изменения массовых долей полимерного связующего и тугоплавкого наполнителя, прогнозировать транспорт газообразных продуктов разложения в пограничный слой. Необходимо разработать математические модели и методы, позволяющие рассчитывать риски при эксплуатации материалов, оценивать ресурсные характеристики изделия. Нужно интегрировать полученные данные по

кинетики термодеструкции для прогнозирования убыли массы в зависимости от массового соотношения полимерного связующего и тугоплавкого наполнителя.

Цель работы: систематизация полученных данных по кинетике разложения составляющих линолеум компонентов для прогнозирования уноса массы в зависимости от массового соотношения поливинилхлорида и антипиренов.

Для получения уравнений, характеризующих процесс термодеструкции с учетом дымообразования, необходимо точно определить параметр – температуру самовоспламенения ( $T_{с.в.}$ ). Согласно проведенным исследованиям [2],  $D_m$  (коэффициент дымообразования) при термодеструкции напольных покрытий принимает высокие значения в момент, когда происходит самовоспламенение продуктов термодеструкции.

Определить значение критических условий при самовоспламенении возможно, используя уравнение теплопроводности:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{y^n} \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda y^n \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \rho Q k_0 \exp \left( \frac{-E}{R_0 T} \right) \quad (1),$$

где  $y$ ,  $t$ ,  $T$  – поперечная координата (м), время (с) и температура (Т);

$\rho$  – плотность (кг/м<sup>3</sup>);

$\lambda$  – теплопроводность (Вт/(м\*К));

$C_p$  – удельная теплоемкость (Дж/(кг\*К));

$R_0 = 8,314$  Дж/(моль\*К) – универсальная

газовая постоянная;

$E$  – энергия активации (Дж/(моль\*К));

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ И ДЫМООБРАЗОВАНИЯ НАПОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С УЧЕТОМ МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ

(1/сек);

$Q$  – тепловой эффект реакции (Дж/кг).

При условии постоянства теплопроводности введем безразмерный параметр ( $\delta$ ):

$$\delta = \frac{Q\rho}{\lambda} \left( \frac{E}{RT_*^2} \right) * r_*^2 * k_0 * \exp\left( \frac{-E}{R_0 T_*} \right) \quad (2),$$

где  $T_*$  – характерная температура, К;  $r_*$  – характерный размер образца.

Чаще всего в образце присутствует градиент температур, процесс перестает быть стационарным. При критических условиях, когда  $T=T_{c.в.}$  справедливо выражение:

$$\delta_{кр.} = \frac{\rho Q}{\lambda} \left( \frac{E}{R_0 T_{c.в.}^2} \right) * r_*^2 * k_0 * \exp\left( \frac{-E}{R_0 T_{c.в.}} \right) \quad (3)$$

Температура самовоспламенения ( $T_{c.в.}$ ) на кривой ДТА определялась по точке перегиба в области экзотермического пика, отвечающего за самовоспламенение продуктов термодеструкции напольных покрытий [2].

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использованы образцы покрытия напольного на основе поливинилхлорида фирмы «ТАРКЕТТ» «Акцент тимбер», «Мода-602» и «Танго-4».

Методика экспериментального исследования состоит в следующем: образец нагревается в потоке высокотемпературного газоокислителя 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- $Al_2O_3$ ) помещали на платиновые тигли и устанавливали на керамическом стержне, на который опускается электрическая печь. Оксид алюминия удовлетворяет таким требованиям, предъявляемым к эталонам, как химическая инертность и низкое давление паров. При этом для получения идентичных результатов в каждом случае сохраняли сходные условия эксперимента (масса образца, материал тигля и эталона, атмосферы в печи).

Кинетические характеристики процесса термодеструкции определялись в результате обработки данных термогравиметрических испытаний (рисунок 1) по уравнению [3]:

$$\frac{-dm_s}{dt} = k_0 (m_s - m_c) \exp\left( \frac{-E}{RT_s} \right) \quad (4),$$

где  $m_s$  – текущая масса образца;  $m_c$  – начальная масса образца;  $t$  – время, мин;  $T_s$  –

температура самовоспламенения;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Описание процесса деструкции линолеумов с различным содержанием ПВХ может быть осуществлено с помощью системы уравнений (2) при данных термокинетических константах ( $E_{i,j}$ ,  $k_{0,i,j}$ ). Массовую долю наполнителей при этом ( $\alpha_{i,j}$ ) нужно представить в виде:

$$\alpha_{i,j} = \alpha_{i,j}^* + A_{i,j} \exp\left[ -\beta_{i,j} (\varphi - \varphi^*)^2 \right] \quad (5),$$

где  $A_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$  и  $\varphi^*$  – эмпирические константы, зависящие от природы веществ, содержащихся в напольных покрытиях;  $\varphi$  – массовая доля ПВХ;  $\alpha_{i,j}^*$  – масса остатка.

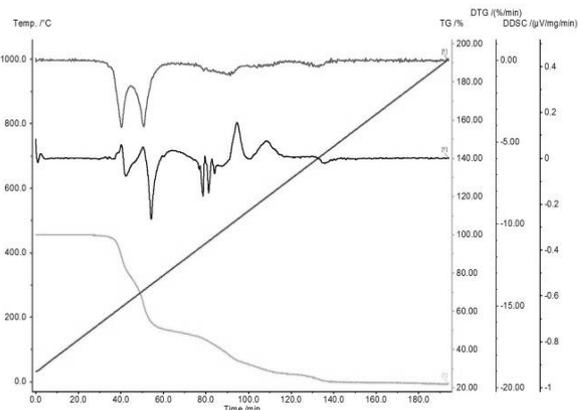


Рисунок 1 – ДТГА (дифференциальная кривая скорости потери массы), ДТА (кривая дифференциально-термического анализа),

$T$  (температурная кривая), ТГ (термогравиметрическая кривая) при нагреве образца «Акцент тимбер» со скоростью 5 град/мин в атмосфере воздуха

Из источника [4] известно, что при  $dT_s/dt = 10$  К/мин и значении энергии активации  $E=83$  кДж/моль, толщина образцов не должна быть более 2,5 мм. При большей толщине образцов наблюдается неравномерный прогрев и различные интенсивности протекания реакции термического разложения по толщине образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сохранения найденных значений использовались базы данных программного пакета Netzsch Proteus Analysis. Использование

рационально организованных структур хранения данных позволяет более эффективно решать задачи многокритериальной оптимизации, значительно экономить машинное время на расчеты, так как процедура подбора коэффициентов уравнений в этом случае будет начинаться с субоптимальных вариантов (значений) [5].

Анализ полученных результатов показал, что идентификация процесса деструкции материала с различным содержанием полимерного связующего может быть осуществлено с помощью системы уравнений (5) при определенных кинетических константах  $E_{i,j}$ ,  $k_{0,i,j}$  термического разложения компонентов.

Проведено исследование влияния массовой доли полимерного связующего и тугоплавких наполнителей на унос массы и градиент температур.

Унос массы определяется процессами термической деструкции в компонентах, входящих в состав напольных покрытий, может быть описан единой математической моделью (2) с определенным набором кинетических постоянных. Варьируя массовую долю полимерного связующего и тугоплавкого наполнителя, можно влиять на унос массы и транспорт газообразных продуктов пиролиза в пограничный слой. Благодаря этому возможно разработать технологию создания напольных покрытий с прогнозируемыми характеристиками. Унос массы в инертной среде носит многостадийный характер и зависит от скорости нагрева. В диапазоне до 813 К убыль массы происходит за счет разложения ПВХ. С увеличением скорости нагрева кривые потери массы  $M_s(T_s)$  смещаются в высокотемпературную область (рисунок 2). При нагреве до 1273 К общая потеря массы составляет 76,3–78,1 % в зависимости от скорости нагрева для линолеума с содержанием ПВХ 68,6 % (марка «Акцент тимбер»). При нагреве до 1273 К общая потеря массы составляет 78–79,48 % в зависимости от скорости нагрева для линолеума с содержанием ПВХ 63,7 % (марка «Мода-602»). При нагреве до 1273 К общая потеря массы составляет 80,25–81,32 % в зависимости от скорости нагрева для линолеума с содержанием ПВХ 66,12 % (марка «Танго-4»).

С увеличением скорости нагрева происходит более глубокое разложение напольных покрытий. В результате экспериментального исследования и моделирования термического разложения напольных покрытий можно прийти к выводу о возможности

прогнозирования свойств напольных покрытий в зависимости от содержания ПВХ и антипиренов

В соответствии с релаксационными представлениями, с увеличением скорости нагрева  $\alpha_{i,j}^*$  уменьшается.

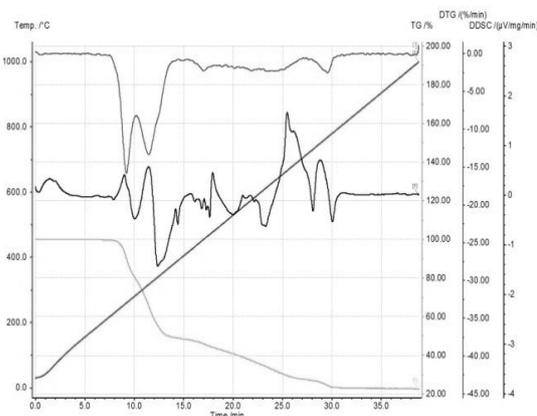


Рисунок 2 – ДТГА (дифференциальная кривая скорости потери массы), ДТА (кривая дифференциально-термического анализа), Т (температурная кривая), ТГ (термогравиметрическая кривая) при нагреве образца «Акцент тимбер» со скоростью 25 град/мин в атмосфере воздуха

Таблица 1 – Остаточная масса в зависимости от скорости нагрева и содержания ПВХ

Содержание ПВХ, %	68,6 % («Акцент тимбер»)	63,7 % («Мода-602»)	66,12% («Танго-4»)
Скорость нагрева, град/мин	Остаточная масса, %		
5 град/мин	21,91	20,52	18,72
10 град/мин	22,46	21,35	18,68
15 град/мин	23,72	21,63	19,75
20 град/мин	22,07	21,69	18,89
25 град/мин	22,63	21,98	19,67

Значения температур самовоспламенения увеличиваются с ростом частоты воздействия (увеличения скорости нагрева), это согласуется с релаксационными представлениями о процессе термодеструкции [6] (таблица 2).

**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ И ДЫМООБРАЗОВАНИЯ НАПОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С УЧЕТОМ МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ**

Таблица 2 – Кинетические параметры дымообразования напольного покрытия «Акцент тимбер» при различных скоростях нагрева в атмосфере воздуха

Нагрев, град/мин	$E_d$ , Дж/моль	$E_d/R$	$T_{с.в.}$ , К	$1/T_{с.в.}$ , $K^{-1}$
5	139818,28	18020	789	0,001267
10	133689,12	16080	825	0,001212
15	138012,40	16600	849	0,001178
20	132358,88	15920	857	0,001167
25	142003,12	17080	865	0,001156

С доверительной вероятностью 0,95 значение величины  $E_d$  находится в интервале  $(137,17 \pm 4,83)$  КДж/моль, а среднее значение величины  $K_0$  равно  $(5,34 \pm 0,42) \cdot 10^{11} \text{ мин}^{-1}$ .

### ВЫВОДЫ

1. Унос массы носит многостадийный характер и зависит от скорости нагрева.

2. С повышением скорости нагрева  $dT_s/dt$  характерные кривые потери массы  $M_s(T_s)$  смещаются в высокотемпературную область.

3. Прогнозирование уноса массы материала при повышенных температурах может быть осуществлено по единой математической модели (5) с учетом массового содержания компонентов.

Создана единая кинетическая схема и модель (5) с кинетическими константами входящих в композицию веществ. Это позволяет определить оптимальное содержание ПВХ и наполнителей в напольных покрытиях и прогнозировать унос массы при повышенных температурах. Увеличение скорости нагрева при одной  $T_s$  приводит к повышению степени разложения вследствие термомеханических эффектов при сохранении энергии активации

и частотного фактора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалая, Н. М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы: обзор матер. науч.-практич. семинара/ Н. М. Чалая // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 4–7.

2. Исаков, Г. Н. Определение характеристик пожарной опасности материалов на основе ПВХ методом релаксационного анализа / Г. Н. Исаков, Д. В. Белявская, А. Р. Манаева // Полимерные материалы пониженной горючести: материалы седьмой международной научной конференции (7-10 октября 2013 г.). – Таганрог : ЮФУ, 2013. – С. 213–216.

3. Исаков, Г. Н. Некоторые вопросы методологии кинетического эксперимента при термическом анализе полимерных материалов и композитов на их основе. ТГУ, 1980. Деп. ВИНТИ. № 4207-80.

4. Зинченко, В. И. Влияние массовой доли связующего в теплозащитном покрытии на тепло- и массообмен при взаимодействии с высокоэнтальпийным газовым потоком / В. И. Зинченко, В. В. Несмелов, А. С. Якимов, Г. Ф. Костин // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 48–55.

5. Кандырин, Ю. В. Многокритериальное структурирование альтернатив в автоматизированных системах выбора/ Ю. В. Кандырин, Л. Т. Сазонова, Г. Л. Шкурина, А. Д. Чивилев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2014 – № 1. – С. 23–33.

6. Исаков, Г. Н. Теплоперенос и воспламенение в гетерогенных системах / Г. Н. Исаков. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 1999. – 142 с.

**Исаков Геннадий Николаевич**, доктор технических наук, профессор, Сургутский государственный университет, 628408, Российская Федерация, г. Сургут, ул. Энергетиков, 22, e-mail: isak\_nik@mail.ru.

**Манаева Алина Рамзиловна**, аспирант, Сургутский государственный университет, 628408, Российская Федерация, г. Сургут, ул. Энергетиков, 22, e-mail: chem88@yandex.ru.