

А. А. КОБЕЛЕВ, канд. техн. наук, преподаватель кафедры пожарной безопасности в строительстве, Учебно-научный центр проблем пожарной безопасности в строительстве, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: artemkobelev@gmail.com)

Е. Ю. КРУГЛОВ, научный сотрудник Учебно-научного центра проблем пожарной безопасности в строительстве, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: 89268196698@mail.ru)

Р. М. АСЕЕВА, д-р хим. наук, профессор кафедры пожарной безопасности в строительстве, Учебно-научный центр проблем пожарной безопасности в строительстве, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: rm-aseeva@yandex.ru)

Б. Б. СЕРКОВ, д-р техн. наук, профессор кафедры пожарной безопасности в строительстве, Учебно-научный центр проблем пожарной безопасности в строительстве, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: serkov@antip.ru)

Ф. А. ШУТОВ, д-р техн. наук, профессор РГХТУ им. Д. И. Менделеева (Россия, 125047, г. Москва, ул. Миусская, 9; e-mail: fashutov@mail.ru)

УДК 641.841

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

Приведен анализ применения органической теплоизоляции в строительстве. В качестве объектов исследования выбраны две марки пенополистирола и новый пенокомпозит "Репосом". Изучено поведение выбранных объектов при нагреве. Исследование термического поведения полимерных теплоизоляционных материалов (ТИМ) основано на определении эффективных кинетических параметров (энергия активации, предэкспоненциальный множитель) и физическом механизме термического и термоокислительного разложения. Приведены результаты линейной усадки ряда органических и неорганических ТИМ при нагреве.

Ключевые слова: пенополистирол; термоокислительная деструкция; макрокинетические параметры; энергия активации; линейная термоусадка; термогравиметрический анализ.

DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.13-23

Введение

Теплоизоляционные материалы (ТИМ) находят широкое применение в строительной индустрии России и всего мира. Объем производства и потребления ТИМ в РФ, достигший в последние годы 50 млн. м³ [1, 2] в натуральном выражении, характеризуется разнонаправленными колебаниями, обусловленными причинами, выходящими за рамки интересов данной статьи. В структуре производства и потребления ТИМ неорганические волокнистые материалы занимают на данный момент 69 %, остальная доля рынка приходится на газонаполненные ТИМ на органической основе.

В структуре производства ТИМ на органической основе беспрессовый пенополистирол самозатухающий (ППС) занимает 18 %, экструдированный пенополистирол (ЭПС) — 11 %. Еще 2 % рынка приходится на быстроразвивающееся направление по производству полиуретановых (ПУР, ПИР) теплоизоляционных материалов [2].

Наряду с уже известными теплоизоляционными материалами, на рынке появились новые композиты, которые по заявленным разработчиками характеристикам могут превосходить традиционные полимерные пены по целому комплексу характеристик: теплоизолирующей способности, механическим свойствам, стойкости к воздействию огня. Одним из таких новых материалов является пенокомпозит "Репосом".

Репосом — это инновационный материал, экологически безопасный при изготовлении и применении, производится по энергосберегающей технологии без подвода тепла и давления.

Продукт с такими заявленными свойствами может являться хорошей альтернативой традиционным теплоизоляционным материалам при хорошем сочетании теплофизических, механических и пожаробезопасных характеристик.

Цель настоящей работы состояла в изучении механизма термоокислительной деструкции (ТОД) по-

лимерной теплоизоляции пониженной горючести — двух промышленных образцов ППС и трудногорючего полимерного пенокомпозиата “Penocom”.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести сравнительный анализ формоустойчивости разных видов ТИМ, как несгораемых неорганических, так и полимерных пенопластов пониженной горючести, при динамическом режиме нагрева от 25 до 900 °С;
- определить механизм и макрокинетические параметры пиролиза и термоокислительной деградации газонаполненных ТИМ на основе термопластичного самозатухающего пенополистирола, а также неплавкого, карбонизирующегося, трудносгораемого пенокомпозиата “Penocom” на основе терморективных олигомеров.

Объекты и методы исследования

Источником полистирольных ТИМ являются полимеры и сополимеры стирола. Современный объем производства полимеров стирола приведен в табл. 1 [3].

В строительной отрасли полимеры стирола в настоящее время используются в виде беспрессового (ППС) и экструдированного (ЭПС) пенополистирола. ППС применяется в качестве вспененных утеплительных плит, в сэндвич-панелях, опалубке, фасадных системах, ЭПС — для шумо-, тепло- и гидроизоляционных плит и листов, в качестве облицовочных и декоративных материалов (потолочная плитка, плинтусы и пр.) [3].

Несмотря на то что стирол впервые был получен в 1831 г., а первые образцы пенополистирола — в 1845 г., его практическое применение и решение связанных с этим проблем началось только в XX веке. В 40-х годах прошлого века ППС в противоударной упаковке появился в таких странах, как США и Германия, а в 50-х годах он начал применяться и в других странах, в частности в качестве теплоизоляции фасадов зданий [4, 5]. ППС зарекомендовал себя как долговечный, экологичный, эффективный материал при комплексном утеплении мало- и многоэтажных домов, монтаже межэтажных перекрытий, утеплении магистральных трубопроводов и пр.

В настоящее время в России производство пенополистирольных теплоизоляционных плит, изготавливаемых беспрессовым способом из вспенивающегося полистирола, регламентируется ГОСТ 15588–2014. В новом стандарте вместо классификации по плотности материала введена новая система, учитывающая прочность на сжатие, изгиб и растяжение, теплопроводность, влажность, водопоглощение, время самостоятельного горения. Материал, не соответствующий всем этим требованиям для заданной марки, не может поставляться на рынок.

Все требуемые свойства изложены в таблицах ГОСТ 15588–2014. Например, пенополистирольные плиты типа “Р” (резаные из крупногабаритных блоков) марки ППС 10 должны обладать плотностью не менее 10 кг/м³, прочностью на сжатие при 10%-ной линейной деформации не менее 40 кПа, теплопроводностью в сухом состоянии при температуре (25±5) °С не более 0,044 Вт/(м·К).

Наличие комплекса требований к ППС в ГОСТ 15588–2014 позволило современным производителям значительно расширить номенклатуру материалов с учетом области их применения и степени ответственности объекта. В основном все производители ППС, в том числе наиболее крупные, линейку производимых материалов выстраивают в соответствии с приложением к ГОСТ 15588–2014, которое носит рекомендательный характер. Рекомендуемая область применения пенополистирольных плит с различными характеристиками приведена в табл. 2.

В соответствии с табл. 2 для пенополистирольных плит на объектах без значительных нагрузок требуются материалы с маркировкой от ППС 10 до ППС 23. Наиболее широко применяются плиты типа “Р”. Плиты марок ППС 10, ППС 12, ППС 13 и ППС 14 используются для теплоизоляции в каркасных стенах, скатных кровлях, сэндвич-панелях. Плиты с маркировкой “Ф” применяются для теплоизоляции в фасадных теплоизоляционных композиционных системах с наружными штукатурными слоями ФТКС (ГОСТ 33740–2016). Плиты марок ППС 17, ППС 20, ППС 23 используются для теплоизоляции обогреваемых полов, полов по грунту, полов холодильников, в кровлях и сэндвич-панелях повышенной надежности. Наиболее прочные плиты

Таблица 1. Объем производства полимеров стирола в период 2011–2016 гг.

Table 1. The volume of production of styrene polymers in the period 2011–2016

Показатель / Index	Год / Year					
	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Объем производства, тыс. т Production volume, thousand tons	348	378	457	537	536	536
Темп роста, %/год Growth rate, %/year	–	13	9	21	–0,2	0

Таблица 2. Область применения пенополистирольных плит по ГОСТ 15588–2014

Table 2. Field of application of expanded polystyrene (EPS) boards in appliance with State Standard 15588–2014

Марка плит типа / Type of boards			Область применения / Application area
Р	РГ / PG	Т	
ППС 10 / EPS 10 ППС 12 / EPS 12 ППС 13 / FPS 13 ППС 14 / FPS 14	– – – –	– – – –	В качестве ненагруженной тепловой изоляции в среднем слое трехслойных ограждающих конструкций As an unloaded thermal insulation in the middle layer of three-layered enclosing structures
ППС 16Ф EPS 16F	ППС 15Ф EPS 15F ППС 20Ф EPS 20F	– –	Для утепления вертикальных ограждающих конструкций фасадными теплоизоляционными композиционными системами с наружными штукатурными слоями For insulation of vertical enclosing structures with facade thermal insulation composite systems with external plaster layers
ППС 17 / EPS 17 ППС 20 / EPS 20 ППС 23 / EPS 23	– – –	ППС 15 / EPS 15	Для нагружаемой тепловой изоляции кровель, полов и других конструкций For loadable thermal insulation of roofs, floors and other structures
ППС 25 / EPS 25 ППС 30 / EPS 30 ППС 35 / EPS 35 – – –	– – – – – –	ППС 20 / EPS 20 ППС 25 / EPS 25 ППС 30 / EPS 30 ППС 35 / EPS 35 ППС 40 / EPS 40 ППС 45 / EPS 45	В качестве тепловой изоляции поверхностей, подвергаемых при эксплуатации воздействию значительных нагрузок (полы и кровли, эксплуатируемые в условиях воздействия пешеходной и автомобильной нагрузок, фундаменты, полы подвалов, нулевых и цокольных этажей зданий, гаражей, автостоянок, бассейнов, холодильных камер, поверхности искусственных катков и др.) As thermal insulation of surfaces i. e. exposed to significant loads (for floors and roofs, operated under pedestrian and automobile loads, basement floors, foundations, semi-basement floors of buildings, garages, car parkings, swimming pools, refrigerators, artificial ice rinks, etc.)

марки ППС 35 обычно применяются в полах промышленных и жилых зданий, подвергаемых значительным нагрузкам при эксплуатации.

На рынке также присутствуют бюджетные решения (выходящие за требования ГОСТ 15588–2014), в которых предусматривается применение материалов с плотностью и прочностью ниже требуемых значений. Такие материалы рекомендуются производителями для малоэтажного домостроения.

Необходимо отметить, что теплоизоляционные материалы на органической полимерной основе были исключены из рассмотрения авторами работ [6, 7]. Между тем они достаточно широко используются в строительстве, особенно пенополистирол и его модификации в качестве теплоизоляции. Стандартные испытания пожарной опасности пенополистирола с плотностью 25–50 кг/м³ от разных производителей показывают, что все материалы имеют пожарнотехнические характеристики Г3, В2, Д3, Т3. ППС обладают высокой теплотой сгорания $Q_n = 41,2$ МДж/кг и низким кислородным индексом $KI = 20$ %. Температура их плавления составляет около 150 °С, температура воспламенения — 310 °С. Теплопроводность ППС в зависимости от плотности находится в пределах 0,033–0,044 Вт/(м·К). Испытания в условиях стандартного температурного режима пожара фрагментов стен из трехслойных панелей со стальными или асбоцементными обшивками и плитами

ППС с плотностью 30–35 кг/м³ показали, что утеплитель воспламеняется через 3–4 мин одностороннего нагрева, а затем происходит скрытое распространение горения внутри конструкции, сопровождающееся образованием расплава, дыма и токсичных газов. Этот процесс продолжается до полного выгорания теплоизоляции, даже при удалении источника теплового воздействия на конструкцию. Навесные стены с обшивками из тонких металлических листов или асбоцементных плит толщиной 10 мм и теплоизоляцией ППС независимо от ее толщины отнесены к группе сгораемых конструкций с пределом огнестойкости 0,1–0,2 ч. Теплоизоляционные материалы из “самозатухающего” экструзионного и блочного пенополистирола не рекомендованы для применения на важных строительных объектах.

Механизмы реакции и макрокинетические параметры термоокислительной деструкции пенополистирола были исследованы ранее в ряде зарубежных работ. В них установлена зависимость макрокинетических параметров термической и термоокислительной деструкции от следующих факторов: скорости нагрева, массы навески образца, реакционной среды испытания (воздух, инертный газ), метода расчета кинетических параметров, наличия антипирена [8–11]. Например, в работе Nishizaki [10] на примере терморазложения пенополистирола с помощью ряда интегральных и дифференциальных методов

Таблица 3. Основные физико-механические свойства исследуемых образцов ТИМ

Table 3. Basic physical and mechanical properties of the test samples of TIM

Образец ТИМ Sample TIM	Плотность ρ , кг/м ³ Density ρ , kg/m ³	Прочность на сжатие при 10 %-ной линейной деформации, кПа Compressive strength at 10 % linear deformation, kPa	Предел прочности при изгибе, кПа Tensile strength in bending, kPa	Теплопроводность λ при $t = 25$ °С, Вт/(м·К) Thermal conductivity λ at $t = 25$ °С, W/(m·K)	Водопоглощение за 24 ч, % об. Water absorption for 24 hours, % by vol.	Время самостоятельного горения, с Self-burning time, sec
ППС 10 EPS 10	10	40	60	0,044	4,0	4
ППС 14 EPS 14	14	80	150	0,040	3,0	4
Penocom	30–300	150–450	–	0,035–0,070	–	–

определения кинетических параметров показана разница в значениях порядка реакции n , энергии активации E и предэкспоненциального множителя A . При этом значения энергии активации, рассчитываемые разными аналитическими методами, могут находиться в диапазоне 80–280 кДж/моль.

Второй исследуемый материал — Penocom, сертифицированный как материал с пожарно-техническими характеристиками Г1, В2. Изделия из пенокомпозита “Penocom” разной плотности могут быть получены как в заводских условиях в виде блочных плит большого размера, скорлуп, изделий сложного профиля, так и на месте возведения строительного объекта при температурах от минус 30 до +50 °С. Важно отметить, что этот материал при огневом воздействии обугливается, не теряя формы, а образовавшийся при этом пенококс не тлеет после удаления источника нагрева и продолжает выполнять в конструкции функцию термостойкой теплоизоляции. Были проведены испытания образцов ограждающих конструкций с теплоизоляцией “Penocom” на огнестойкость в условиях стандартного температурного режима пожара по ГОСТ 30247.0–94 и ГОСТ 30247.1–94. В качестве образцов использовались фрагменты несущих стен и перегородок деревянных зданий легкого каркасного типа. Испытания показали, что при толщине теплоизоляции 150 мм достигается фактический предел огнестойкости конструкций по признакам их целостности и теплоизолирующей способности EI 90. Выявлена тенденция к увеличению предела огнестойкости ограждающих конструкций с уменьшением плотности теплоизоляции “Penocom” [12–16].

В табл. 3 представлены физико-механические свойства трех полимерных ТИМ.

Для проведения термического анализа [17, 18] полимерных ТИМ в воздушной и инертной средах при нагреве со скоростью 5–20 °С/мин применяли приборы Mettler Toledo TGA/DSC. Формоустойчивость и линейную усадку ТИМ оценивали при нагревании образцов на воздухе со скоростью 12 °С/мин в муфельной печи.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты эксперимента по определению линейной термоусадки разных ТИМ при динамическом нагреве в муфельной печи.

Плавление и усадка ППС активно протекают при температуре выше 80–100 °С, ППУ — начиная со 170 °С. Стекловолоконная теплоизоляция плавится при температуре выше 430 °С, а базальтовая теплоизоляция не меняет форму и объем до 650 °С. При 700 и 900 °С усадка базальтовой теплоизоляции равна соответственно 42 и 62 %. Потеря массы стекловолоконистой теплоизоляции составляет 6 % при 310 °С, что происходит за счет разложения связующего. Далее масса образца остается постоянной. Базальтовая теплоизоляция к моменту плавления и достижения температуры 900 °С теряет соответ-

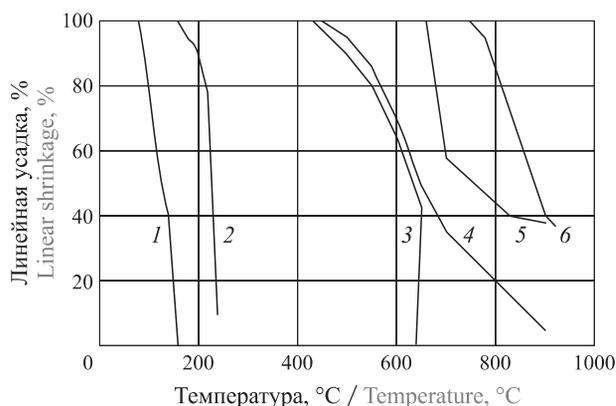


Рис. 1. Влияние температуры на линейную усадку ТИМ: 1* — ППС 14 ($\rho = 26$ кг/м³); 2 — ППУ ($\rho = 30$ кг/м³); 3 — стекловолоконная плита ($\rho = 12$ кг/м³); 4* — пенокомпозит “Penocom” ($\rho = 140$ кг/м³); 5 — базальтовая волокнистая теплоизоляция ($\rho = 38$ кг/м³); 6* — Rockwool Лайт Баттс Скандик ($\rho = 36$ кг/м³). * Нагрев со скоростью 12 °С/мин на воздухе

Fig. 1. The effect of temperature on the linear shrinkage of TIM: 1* — EPS 14 ($\rho = 26$ kg/m³); 2 — PUF ($\rho = 30$ kg/m³); 3 — glass-fiber plate ($\rho = 12$ kg/m³); 4* — composite “Penocom” ($\rho = 140$ kg/m³); 5 — basaltic fiber insulation ($\rho = 38$ kg/m³); 6* — Rockwool Light Batts Scandic ($\rho = 36$ kg/m³). * Heating at a rate of 12 °С/min in air

венно 3 и 6 % массы. Образец Rockwool Лайт Баттс Скандик является наиболее тугоплавким ТИМ из испытанных в настоящей работе. Его усадка начинается при температуре выше 750 °С. От базальтоволоконистого ТИМ (см. рис. 1, кривая 5) теплоизоляция марки Rockwool отличается, по-видимому, более высоким суммарным содержанием оксидов Si и Al и пониженным содержанием оксидов Ca и Mg. Образец пенокомпозита “Penosom” не плавится. Его усадка начинается при температуре выше 470–480 °С в результате частичного “выгорания” образующегося при термическом разложении пенококса и при дальнейшем повышении температуры до 600 °С достигает 30 %. Таким образом, по формоустойчивости при нагреве пенокомпозит “Penosom” занимает промежуточное положение между стекловолоконистой и базальтоволоконистой теплоизоляцией.

Термический анализ проведен для двух промышленных образцов беспрессового пенополистирола (ППС 10, ППС 14), а также для полимерной теплоизоляции “Penosom”. Образцы ППС отличались не только по плотности, но и по содержанию антипиренов. Исследуемый образец пенокомпозита “Penosom” имел плотность $\rho = 140 \text{ кг/м}^3$.

Из анализа кривых разложения ППС 10, полученных методом термографии (ТГ), дифференци-

альной термографии (ДТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), следует, что его ТОД протекает после плавления материала в одну стадию в интервале температур 265–411 °С с максимальной скоростью при 370 °С (рис. 2).

Эти процессы характеризуются эндотермическим эффектом: теплота плавления $\Delta H_m = 69,5 \text{ Дж/г}$; энтальпия газификации $\Delta H_g = 533,25 \text{ Дж/г}$. Разложение пенокомпозита “Penosom” на воздухе начинается при температурах выше 250–260 °С и на всем протяжении протекает с выделением тепла, проявляя наибольший экзотермический эффект на последнем этапе, отражающем окисление пенококса, в интервале температур 450–530 °С. ТОД пенокомпозита “Penosom” имеет сложный характер. На ДТГ-кривой в виде гауссианов выделены четыре стадии скорости потери массы, перекрывающиеся друг друга в той или иной степени. Максимумы этих стадий соответствуют температурам 343, 411, 456 и 498 °С (рис. 3).

Наблюдаемый полихроматический характер ТОД пенокомпозита “Penosom”, по-видимому, обусловлен особенностями морфологической структуры ТИМ, последовательным включением в процесс окисления открытых макро- и микроячеек, а затем замкнутых и, наконец, открытых пор пенококса с большой площадью поверхности.

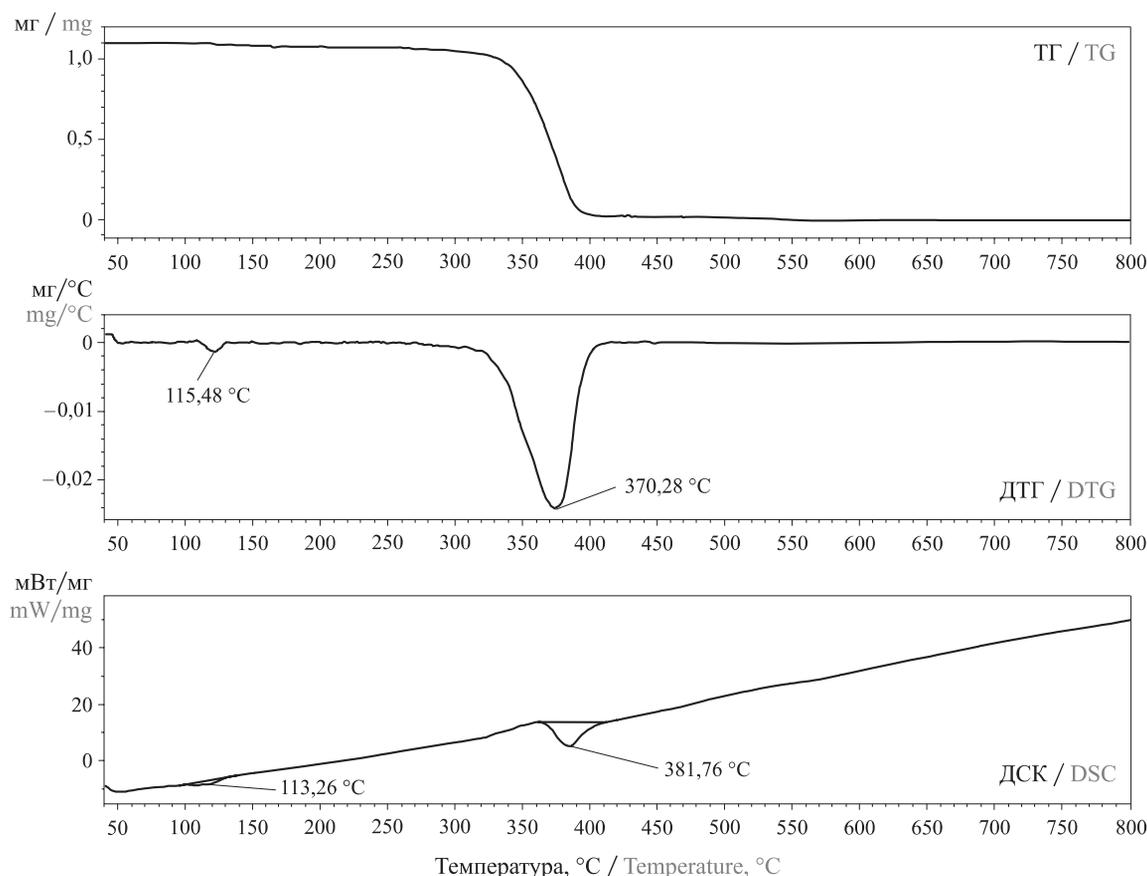


Рис. 2. ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые термоокислительного разложения ППС 10 при его нагревании со скоростью 20 °С/мин
Fig. 2. TG-, DTG- and DSC-curves of thermooxidative decomposition of EPS 10 when it is heated at a rate of 20 °С/min

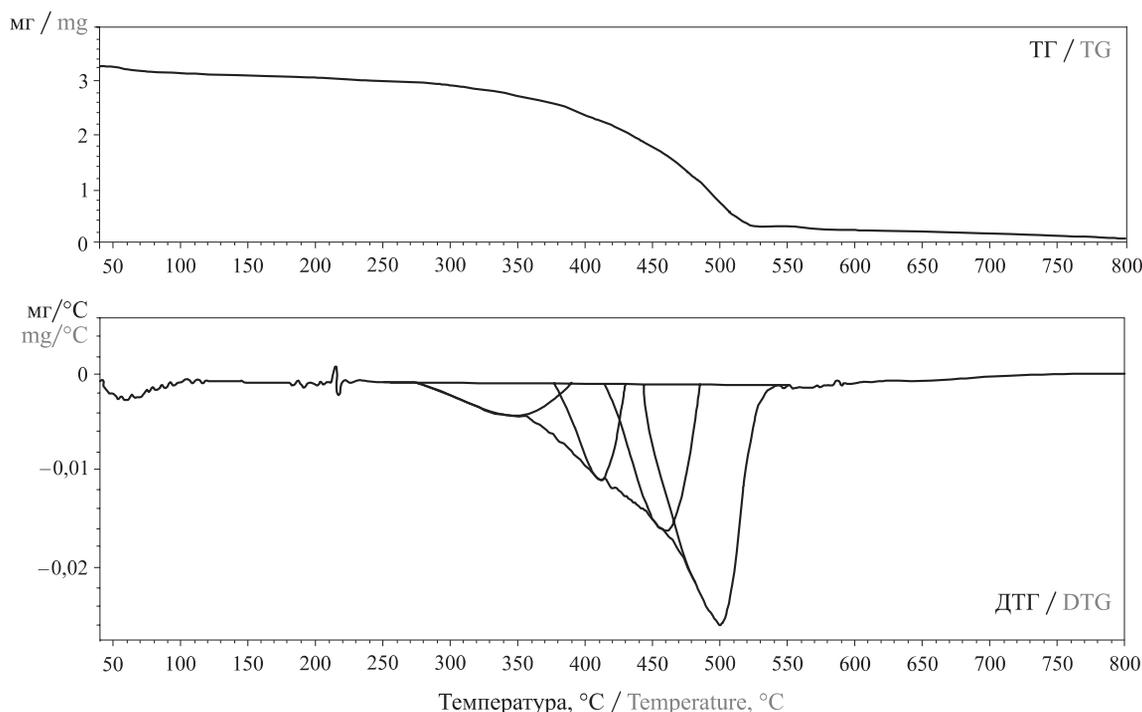


Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые термоокислительного разложения пенокомпозиата “Penocom” при его нагревании со скоростью 10 °С/мин

Fig. 3. TG- and DTG-curves of thermo-oxidative decomposition of foam composite “Penocom”, when it is heated at a rate of 10 °C/min

В инертной среде ППС сохраняет одностадийный, эндотермический характер разложения. Процесс протекает лишь при более высоких температурах по сравнению с ТОД — в интервале 360–510 °С с максимальной скоростью потери массы 46,8 %/мин при температуре 438 °С (рис. 4). Характер пиролиза пенокомпозиата “Penocom” существенно изменяется. Процесс протекает в две стадии — при 260–430 °С и 430–775 °С. При нагревании до 800 °С остается 40 % кокса.

Расчет макрокинетических параметров разложения веществ по ТГ- и ДТГ-кривым, полученным в динамических условиях при постоянной скорости нагрева, основан на уравнении

$$d\alpha/dT = A \exp(-E/RT) f(\alpha)/\beta, \quad (1)$$

или после разделения переменных:

$$d\alpha/f(\alpha) = (A/\beta) \exp(-E/RT) dT, \quad (2)$$

где α — степень конверсии;
 T — температура, К;
 A — предэкспоненциальный множитель;
 E — энергия активации;
 R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 β — скорость нагрева, °С/мин;
 $f(\alpha)$ — функция, определяющая физический механизм разложения, индивидуальный закон

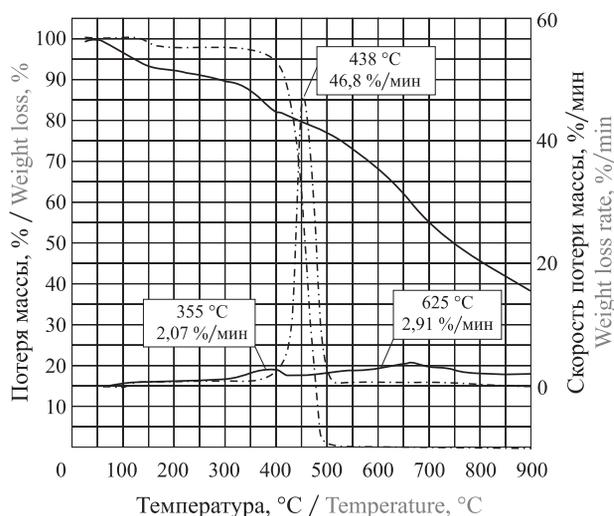


Рис. 4. ТГ- и ДТГ-кривые терморазложения пенокомпозиата “Penocom” (—) и ППС 14 (---)

Fig. 4. TG- and DTG-curves for thermal decomposition of the foam composite “Penocom” (—) and EPS 14 (---)

скорости разложения вещества от степени конверсии;

$$\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_k); \quad (3)$$

m_0, m_t, m_k — масса вещества соответственно в начальный, текущий и конечный моменты периода разложения.

Интеграл левой части уравнения (2) обозначают символом $g(\alpha)$ и называют интегрированной функ-

Таблица 4. Макрокинетические параметры разложения ППС и пенокомпозиата “Penocom”

Table 4. Macrokinetic parameters of the decomposition of EPS and foamed composite “Penocom”

ТИМ TIM	Среда Environment	Интервал температур $T_{max}, ^\circ C^*$ Temperature range $T_{max}, ^\circ C^*$	Физический механизм терморазложения Physical mechanism of thermal degradation	$E, \text{кДж/моль}$ $E, \text{kJ/mol}$	$\log A, \text{мин}^{-1}$ $\log A, \text{min}^{-1}$	Порядок реакции Reaction order
ППС 10 / EPS 10	Воздух	260–420/370,3	R(1)	166,36	13,47	1
ППС 14 / EPS 14	Air	260–420/381,8	R(1)	198,9	15,87	1
“Penocom”		245–400/343	D3	122,38	8,28	1/3
		433–536/498	D3	254,9	17,03	1/3
ППС 14 / EPS 14	Аргон	330–500/438	R(1)	241,7	17,76	1
“Penocom”	Argon	260–430/355	R(1)	78,3	18,67	1
		430–775/625	R(1)	72,3	14,63	1

* Под чертой указана температура максимальной скорости потери массы, $^\circ C$.
Under line show the temperature of the maximum rate of weight loss, $^\circ C$.

цией конверсии. Интегрирование правой части уравнения (2) представляет значительные трудности, поэтому не раз предлагались разные приближенные решения [19–22]. Нами использована наиболее точная аппроксимация Горбачева, на которую также ссылаются в своей работе Rogers и Ohlemiller [21], в координатах $\log[g(\alpha)/T^2] - 1/T$ для оценки макрокинетических параметров:

$$g(\alpha) = \{ART^2/\beta(E + 2RT)\} \exp(-E/RT). \quad (4)$$

Для реалистичного описания кинетики разложения ТИМ необходимо определить механизм гетерогенной реакции разложения, т. е. функцию $g(\alpha)$. С этой целью использован подход, разработанный Criado [22] и основанный на оценке приведенной скорости разложения вещества, т. е. отнесенной к скорости его полураспада при $\alpha = 0,5$. Criado показал, что приведенная скорость $V = (T/T_{0,5})^2(d\alpha/dt) \times [(\alpha/dt)_{0,5}]^{-1}$ не зависит от кинетических параметров разложения и скорости нагрева, а зависит только от механизма разложения вещества. Так как величина $(T/T_{0,5})$ близка к 1, приведенную скорость можно определить по ДТГ-кривой по соотношению расстояний соответствующих точек от базовой линии.

Для выяснения механизма основных стадий ТОД и пиролиза образцов ТИМ мы воспользовались табулированными значениями приведенных скоростей разложения при $\alpha = 0,75$, а также значениями α_{max} , соответствующими максимальной приведенной скорости разложения и имеющими диагностический характер [21]. Результаты определения механизма и макрокинетических параметров отдельных стадий ТОД и пиролиза ТИМ пониженной горючести представлены в табл. 4.

Разложение самозатухающего пенополистирола в инертной и воздушной средах протекает в жидком состоянии по реакции первого порядка, механизму нуклеации R(1), при росте числа ядер (центров ини-

цирования деструкции) по закону случая. Интегрированная функция конверсии в этом случае описывается уравнением $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^n = 1$. Высокое значение энергии активации пиролиза ППС 14 в исследуемом интервале температур практически совпадает с эффективной энергией деполимеризации полистирола. Кислород воздуха ускоряет разложение ППС 14, в то же время заметен большой вклад чисто термического направления его ТОД по сравнению с поведением ППС 10.

Сложный характер ТОД и пиролиза наблюдается при нагреве неплавкого, карбонизирующегося пенокомпозиата “Penocom”. В воздушной среде на всех стадиях процесс разложения осуществляется по диффузионному механизму D3 в сферической геометрии и описывается уравнением $g(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$, в инертной среде — по реакции первого порядка и механизму нуклеации R(1) с высокими значениями энтропийного фактора.

Заключение

Анализ результатов исследований методами термического анализа, а также определение формоустойчивости образцов в условиях динамического нагрева позволяет определить поведение различных ТИМ при нагреве. Установлен многостадийный характер разложения ТИМ “Penocom” в инертной среде и на воздухе; определены эффективные кинетические параметры отдельных стадий с учетом выявленного механизма гетерогенных реакций. Показано, что ТОД пенокомпозиата происходит по диффузионному механизму D3 (с порядком реакции $n = 1/3$) на всех стадиях процесса. Пиролиз полимерного пенокомпозиата протекает в две стадии, сопровождаясь карбонизацией, по реакции первого порядка ($n = 1$), механизму нуклеации R(1) и при росте числа ядер по закону случая. Определена формоустойчивость неорганических и полимерных ТИМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селедкова Т. Рынок теплоизоляции в России в 2016 года сократился на 5–7 % // Отраслевой журнал “Строительство”. — 2017. — № 1-2. — С. 44–45. URL: http://ancb.ru/pdf_archive (дата обращения: 06.01.2018).
2. Эксперты ТехноНИКОЛЬ: Рынок теплоизоляционных материалов России в сегменте минеральной изоляции снизился на 10 %. URL: http://www.tn.ru/teplo/news/eksperty-tekhnonikol-rynok-teploizolyatsionnykh-materialov-rossii-v-segmente-mineralnoy-izolyatsii-s/?sphrase_id=45319 (дата обращения: 13.01.2018).
3. Волкова А. В. Рынки крупнотоннажных полимеров // Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”. Институт “Центр развития”. Обзоры ключевых отраслей и рынков. — 2017. — 70 с. URL: <https://dcenter.hse.ru/otrasli> (дата обращения: 10.01.2018).
4. Teach W. C., Kiessling G. C. Polystyrene. — New York : Reinhold Publishing Corporation, 1960. — 180 p.
5. Feldman D. Polymer history // Designed Monomers and Polymers. — 2008. — Vol. 11, Issue 1. — P. 1–15. DOI: 10.1163/156855508x292383.
6. BS EN 1995-1-2:2004. Eurocode 5: Design of timber structure. Part 1–2: General — Structural fire design. — Brussels, Belgium : CEN, 2004.
7. Fire safety in timber buildings. Technical guideline for Europe. SP Report 2010:19. URL: http://eurocodes.jrc.ec.europa.eu/doc/Fire_Timber_Ch_5-7.pdf (дата обращения: 10.01.2018).
8. Kannan P., Biernacki J. J., Visco D. P. A review of physical and kinetic models of thermal degradation of expanded polystyrene foam and their application to the lost foamcasting process // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2007. — Vol. 78, Issue 1. — P. 162–171. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.06.005.
9. Kokta R. V., Valade J. L., Martin W. N. Dynamic thermogravimetric analysis of polystyrene: Effect of molecular weight on thermal decomposition // Journal of Applied Polymer Science. — 1973. — Vol. 17, Issue 1. — P. 1–19. DOI: 10.1002/app.1973.070170101.
10. Nishizaki H., Yoshida K., Wang J. H. Comparative study of various methods for thermogravimetric analysis of polystyrene degradation // Journal of Applied Polymer Science. — 1980. — Vol. 25, Issue 12. — P. 2869–2877. DOI: 10.1002/app.1980.070251218.
11. Mehta S., Biederman S., Shivkumar S. Thermal degradation of foamed polystyrene // Journal of Materials Science. — 1995. — Vol. 30, Issue 11. — P. 2944–2949. DOI: 10.1007/bf00349667.
12. Круглов Е. Ю., Кобелев А. А., Шутов Ф. А., Асеева Р. М. Термогравиметрический анализ разложения полимерного пенокомпозиата Репосом // Все материалы. Энциклопедический словарь. — 2016. — № 6. — С. 30–34.
13. Шутов Ф. А., Ярборо Д. Теплоизоляционные и экологические характеристики огнестойкого полимерного пенокомпозиата Репосом® // Технологии техносферной безопасности. — 2014. — № 4(56). — 4 с. URL: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2014-4/37-04-14.ttb.pdf> (дата обращения: 10.01.2018).
14. Шутов Ф. А. Огнестойкие материалы для снижения пожарной опасности малоэтажных объектов из древесины // Технологии техносферной безопасности. — 2014. — № 3(55). — 6 с. URL: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2014-3/22-03-14.ttb.pdf> (дата обращения: 10.01.2018).
15. Круглов Е. Ю., Шутов Ф. А., Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Огнестойкость ограждающих легких деревянных каркасных конструкций с теплоизоляцией из пенокомпозиата “Репосом” // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. — 2015. — № 3. — С. 63–70.
16. Шутов Ф. А., Круглов Е. Ю., Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Влияние теплоизоляции из полимерного пенокомпозиата “Репосом” на огнестойкость ограждающих деревянных каркасных конструкций // Пожаровзрывобезопасность. — 2016. — Т. 25, № 1. — С. 28–37. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.28-37.
17. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. — М. : Мир, 1978. — 527 с.
18. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Пер. с англ. — М. : Мир, 1987. — 456 с.
19. Thornton W. M. XV. The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compounds // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. — 2009. — Vol. 33, Issue 194. — P. 193–203. DOI: 10.1080/14786440208635627.
20. Flynn J. H. Temperature dependence of the rate of reaction in thermal analysis. The Arrhenius equation in condensed phase kinetics // Journal of Thermal Analysis. — 1990. — Vol. 36, Issue 4. — P. 1579–1593. DOI: 10.1007/bf01914077.

21. *Rogers F. E., Ohlemiller T. J.* Pyrolysis kinetics of a polyurethane foam by thermogravimetry. A general kinetic method // *Journal of Macromolecular Science: Part A — Chemistry*. — 1981. — Vol. 15, No. 1. — P. 169–185. DOI: 10.1080/00222338108066438.
22. *Criado J. M.* Kinetic analysis of DTG from master curves // *Thermochimica Acta*. — 1978. — Vol. 24, Issue 1. — P. 186–189. DOI: 10.1016/0040-6031(78)85151-x.

Материал поступил в редакцию 1 февраля 2018 г.

Для цитирования: *Кобелев А. А., Круглов Е. Ю., Асеева Р. М., Серков Б. Б., Шутов Ф. А.* Термическое поведение полимерной теплоизоляции пониженной горючести // *Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety*. — 2018. — Т. 27, № 4. — С. 13–23. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.13-23.

English

THERMAL BEHAVIOR OF POLYMER THERMAL INSULATION WITH THE REDUCED COMBUSTIBILITY

KOBELEV A. A., Candidate of Technical Sciences, Lecture of Fire Safety in Construction Department, Educational Scientific Centre of Problems of Fire Safety in Construction, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail: artemkobelev@gmail.com)

KRUGLOV E. Yu., Researcher, Educational Scientific Centre of Problems of Fire Safety in Construction, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail: 89268196698@mail.ru)

ASEEVA R. M., Doctor of Chemical Sciences, Professor of Fire Safety in Construction Department, Educational Scientific Centre of Problems of Fire Safety in Construction, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail: rm-aseeva@yandex.ru)

SERKOV B. B., Doctor of Technical Sciences, Professor of Fire Safety in Construction Department, Educational Scientific Centre of Problems of Fire Safety in Construction, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail: serkov@antip.ru)

SHUTOV F. A., Doctor of Technical Sciences, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya St., 9, Moscow, 125047, Russian Federation; e-mail: fashutov@mail.ru)

ABSTRACT

Introduction. Polymeric thermal-insulation materials (EPS, XPS, polyurethane foam etc.) is widely used in buildings, including high-rise buildings. The fires in such buildings may lead to the mass death of peoples.

Purpose and objectives. The aim of this work is studying the thermal behavior of the thermal insulation from expandable polystyrene (EPS 10, EPS 14) and the new foamed composite “Penocom”. For this purpose, effective kinetic parameters (activation energy, pre-exponential factor) of thermal and thermo-oxidative degradation of the chosen polymeric materials were determined. Also, physical mechanisms of degradation in the air and inert environment were determined. Also, linear thermal shrinkage for a broader list of organic and mineral thermal insulation materials was determined.

Methods. Processes of thermal degradation were investigated with thermogravimetric analyzer Mettler Toledo TGA/DSC. Linear thermal shrinkage was determined with muffle furnace at heating rate 12 °C/min.

Results. Degradation of the EPS in the air and inert environment occurs in the liquid state. Reaction order $n = 1$, nucleation mechanism $R(1)$. The complex nature of thermal decomposition and pyrolysis is observed when heating foamed composite “Penocom” with a bulk density $\rho = 140 \text{ kg/m}^3$. In the air environment, the degradation process is carried out by diffusion mechanism D3, in the inert environment — by nucleation mechanism $R(1)$. The linear thermal shrinkage of EPS 14 was 100 % at 170 °C, Penocom — 60 % at 650 °C.

Conclusions. Analysis of experimental results has allowed determining thermal behavior of chosen polymeric thermal insulation materials. This results can be used, for instance, in fire modeling.

Keywords: expandable polystyrene; thermooxidizing destruction; macrokinetic parameters; activation energy; linear thermal shrinkage; thermogravimetric analysis.

REFERENCES

- Seledkova T. Thermal insulation market in Russia is decreased by 5–7 % in 2016. *Otraslevoy zhurnal “Stroitelstvo” / Industry Journal “Construction”*, 2017, issue 1-2, pp. 44–45 (in Russian). Available at: http://ancb.ru/pdf_archive (Accessed 6 January 2018).
- “TechnoNIKOL” experts: Thermal insulation market in Russia is decreased by 10 % in nonorganic segment (in Russian). Available at: http://www.tn.ru/teplo/news/eksperty-tekhnikol-rynok-teploizolyatsionnykh-materialov-rossii-v-segmente-mineralnoy-izolyatsii-s/?sphrase_id=45319 (Accessed 13 January 2018).
- Volkova A. V. Large-capacity polymers market. *National Research University Higher School of Economics, Centre of Development Institute, Reviews of Key Industries and Markets*, 2017. 70 p. (in Russian). Available at: <https://dcenter.hse.ru/otrasli> (Accessed 10 January 2018).
- Teach W. C., Kiessling G. C. *Polystyrene*. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1960. 180 p.
- Feldman D. Polymer history. *Designed Monomers and Polymers*, 2008, vol. 11, issue 1, pp. 1–15. DOI: 10.1163/156855508x292383.
- BS EN 1995-1-2:2004. *Eurocode 5: Design of timber structure. Part 1-2: General — Structural fire design*. Brussels, Belgium, CEN, 2004.
- Fire safety in timber buildings. Technical guideline for Europe. SP Report 2010:19*. Available at: http://eurocodes.jrc.ec.europa.eu/doc/Fire_Timber_Ch_5-7.pdf (Accessed 10 January 2018).
- Kannan P., Biernacki J. J., Visco D. P. A review of physical and kinetic models of thermal degradation of expanded polystyrene foam and their application to the lost foamcasting process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, vol. 78, issue 1, pp. 162–171. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.06.005.
- Kokta R. V., Valade J. L., Martin W. N. Dynamic thermogravimetric analysis of polystyrene: Effect of molecular weight on thermal decomposition. *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, vol. 17, issue 1, pp. 1–19. DOI: 10.1002/app.1973.070170101.
- Nishizaki H., Yoshida K., Wang J. H. Comparative study of various methods for thermogravimetric analysis of polystyrene degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, vol. 25, issue 12, pp. 2869–2877. DOI: 10.1002/app.1980.070251218.
- Mehta S., Biederman S., Shivkumar S. Thermal degradation of foamed polystyrene // *Journal of Materials Science*, 1995, vol. 30, issue 11, pp. 2944–2949. DOI: 10.1007/bf00349667.
- Kruglov E. Yu., Kobelev A. K., Shutov F. A., Aseyeva R. M. Thermogravimetric analysis of “Penocom” polymer foam composite decomposition. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik / All the Materials. Encyclopaedic Reference Book*, 2016, no. 6, pp. 30–34 (in Russian).
- Shutov F. A., Yarbrough D. Insulation and environmental specifications flame retardant polymer foam composites Penocom®. *Tekhnologii tekhnosfernoy bezopasnosti / Technology of Technosphere Safety*, 2014, no. 4(56). 4 p. (in Russian). Available at: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2014-4/37-04-14.ttb.pdf> (Accessed 10 January 2018).
- Shutov F. A. Fire-resistant materials to reduce the risk of fire low-rise objects of wood. *Tekhnologii tekhnosfernoy bezopasnosti / Technology of Technosphere Safety*, 2014, no. 3(55). 6 p. (in Russian). Available at: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2014-3/22-03-14.ttb.pdf> (Accessed 10 January 2018).
- Kruglov E. Yu., Shutov F. A., Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. Fire resistance of cladding light wooden framework structures with thermal insulation made of foam composite Penocom. *Pozhary i chrezvychaynyye situatsii: predotvrashcheniye, likvidatsiya / Fire and Emergencies: Prevention, Elimination*, 2015, no. 3, pp. 63–70 (in Russian).

16. Shutov F. A., Kruglov E. Yu., Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. Influence of polymeric foam composite “Penocom” on fire resistance of wood frame separating constructions. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 28–37 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.28-37.
17. Wendlandt W. W. *Thermal methods of analysis*. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1974 (Russ. ed.: Wendlandt W. Termicheskiye metody analiza. Moscow, Mir Publ., 1978. 527 p.)
18. Šesták J. *Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis*. Prague, Academia Publ., 1984 (Russ. ed.: Shestak Ya. Teoriya termicheskogo analiza: fiziko-khimi-cheskiye svoystva tverdykh neorganicheskikh veshchestv. Moscow, Mir Publ., 1987. 456 p.)
19. Thornton W. M. XV. The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compounds. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 2009, vol. 33, issue 194, pp. 193–203. DOI: 10.1080/14786440208635627.
20. Flynn J. H. Temperature dependence of the rate of reaction in thermal analysis. The Arrhenius equation in condensed phase kinetics. *Journal of Thermal Analysis*, 1990, vol. 36, issue 4, pp. 1579–1593. DOI: 10.1007/bf01914077.
21. Rogers F. E., Ohlemiller T. J. Pyrolysis kinetics of a polyurethane foam by thermogravimetry. A general kinetic method. *Journal of Macromolecular Science: Part A — Chemistry*, 1981, vol. 15, no. 1, pp. 169–185. DOI: 10.1080/00222338108066438.
22. Criado J. M. Kinetic analysis of DTG from master curves. *Thermochimica Acta*, 1978, vol. 24, issue 1, pp. 186–189. DOI: 10.1016/0040-6031(78)85151-x.

For citation: Kobelev A. A., Kruglov E. Yu., Aseeva R. M., Serkov B. B., Shutov F. A. Thermal behavior of polymer thermal insulation with the reduced combustibility. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2018, vol. 27, no. 4, pp. 13–23 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.13-23.



БЫТОВАЯ СИСТЕМА АВАРИЙНОГО ДЫХАНИЯ SAVER

Во время пожаров в 80 % случаев люди гибнут от дыма, а не от огня. Каждая минута пребывания в разгорающемся жилом здании снижает шанс на выживание на 5–7 %, так что времени на раздумывание нет вообще. Кроме того, часто отравление дымом и токсичными газами, образующимися во время пожаров, бывает намного более разрушительным для организма, чем совместимые с жизнью ожоги. Свести к минимуму опасность отравления дымом и повысить шансы на выживание поможет система аварийного дыхания Saver. В течение пяти минут она полностью нейтрализует токсические вещества и позволяет нормально дышать даже в очень задымленной атмосфере. Еще комплект включает мощный фонарик и звуковой маячок, чтобы пожарные могли быстрее определить ваше местоположение. Фактически это своего рода технологичный противогаз в миниатюре. Saver предлагается в варианте для двух и для четырех человек.

<https://www.iphones.ru/tracer/saver-emergency-breath-system>