

УДК 614.84

bezzaponnay@mail.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ТЕРМОПЛАСТОВ И РЕАКТОПЛАСТОВ
В РАМКАХ ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ**

**APPLICATION OF THE THERMAL ANALYSIS METHOD
IN THE IDENTIFICATION OF THERMOPLASTICS AND REACTOPASTICS
WITHIN THE FRAMEWORK OF FIRE AND TECHNICAL EXPERTISE**

*Беззапонная О. В., кандидат технических наук, доцент,
Хабибова К. И.,
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург*

*Bezzaponnay O., Khabibova K.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

Приведены результаты термического анализа термопластичных полимеров, способных в условиях воздействия высоких температур, инициировать возникновение вторичных очагов пожара. Определены признаки, характерные для термопластичных полимеров с высокой степенью кристалличности и для аморфных термопластичных полимеров, необходимые для дифференциации полимеров в рамках проведения пожарно-технической экспертизы. Результаты исследования процесса плавления полимеров различной химической природы позволяют проводить идентификацию полимеров. Идентификация таких материалов способна дать ответ на вопрос о причинах возгорания при отработке версий о вторичных очагах пожара.

Ключевые слова: полимерные материалы, термопласты, реактопласты, плавление, метод термического анализа, вторичные очаги пожара.

The results of thermal analysis of thermoplastic polymers capable of initiating the occurrence of secondary fires under conditions of high temperatures are presented. The features characteristic of thermoplastic polymers with a high degree of crystallinity and of amorphous thermoplastic polymers, which are necessary for the differentiation of polymers, have been determined within the framework of fire-technical examination. The results of the study of the melting process of polymers of various chemical nature make it possible to identify polymers. The identification of such materials can provide an answer to the question of the causes of ignition when working out versions of secondary fires.

Keywords: polymeric materials, thermoplastics, thermoplastics, melting, thermal analysis method, secondary fires.

Введение

В рамках пожарно-технической экспертизы (ПТЭ) часто приходится использовать метод термического анализа (ТА) при отработке версий о возникновении вторичных очагов пожара (очагов горения) при плавлении и растекании изделий из полимерных материалов и короткого замыкания в электропроводке при расплавлении

изоляции. Перед экспертом ставится задача идентификации полимерного материала по температуре его плавления, а также определение интервала температур, при котором полимер находился в текучем состоянии для отработки версий о возникновении вторичных очагов пожара. В связи с этим актуальны исследования различных полимерных материалов и композитов на

их основе для определения температурного интервала, при котором исследуемые полимеры находятся в текучем состоянии и представляют пожарную опасность. Актуальность темы исследования обусловлена широким применением полимеров и композитов на их основе при производстве различных строительных отделочных материалов, предметов интерьера, изоляции электропроводки.

Поведение полимеров при воздействии высоких температур является определяющим при исследовании причин возникновения вторичных очагов пожара. Существует две группы полимеров, принципиально различающиеся поведением в условиях пожара:

- термопластичные (термопласты);
- термореактивные (реактопласты).

Термопласты – полимеры, способные размягчаться при нагревании и переходить в пластическое состояние, не подвергаясь при этом разрушению, термической деструкции. К таким материалам относятся, в частности, полиэтилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат (органическое стекло), полиамиды (капрон) и др. При пожаре термопласты размягчаются, плавятся, текут, горят. Это способствует образованию вторичных очагов (очагов горения) и распространению пожара. Так ведут себя провода с поливинилхлоридной (самой распространенной) изоляцией.

Термореактивные полимерные материалы не способны переходить в пластическое состояние без разрушения своей структуры. Типичными представителями термореактивных полимерных материалов является резина, материалы на основе фенолформальдегидных пластмасс. Термопластичные материалы в зависимости от принимаемых фазовых состояний подразделяют на аморфные и кристаллические.

Среди инструментальных методов наиболее информативным методом для исследования поведения материалов при воздействии высоких температур является метод термического анализа. Погрешность измерения температуры на современных

термоанализаторах не превышает 1,5 %, а характеристик фазовых переходов – не превышает 3,0 %, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к инструментальным методам при экспертных исследованиях. Так метод термического анализа успешно применяется для идентификации веществ и материалов в соответствии с ГОСТ Р 53293–2009 [1].

На термограммах термопластичных полимеров с высокой степенью кристалличности, полученных методом ТА, виден ярко выраженный острый эндотермический пик. Температура плавления определяется по температуре начала образования этого пика. Точное значение температуры плавления в современных термоанализаторах помогает определить программное обеспечение прибора. У аморфных полимеров можно определить только температуру стеклования – температуру, при которой полимер переходит в текучее состояние, а также интервал температур, при котором полимер находится в текучем состоянии. На термограмме это описывается ступенькой на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-кривой).

Изучению физико-химических процессов, протекающих при воздействии высоких температур, с полимерными материалами методом ТА и процесса плавления и стеклования полимеров различной химической природы, в частности, посвящено большое количество научных работ [2–8]. Поскольку постоянно ведутся работы по разработке новых и совершенствованию уже существующих полимерных материалов, то количество исследовательских работ в данном направлении постоянно растет. В связи с этим экспертам экспертных учреждений необходимо отслеживать результаты исследований и пополнять базу данных, необходимую для решения идентификационных и диагностических задач, решаемых в рамках ПТЭ.

Рассмотрим несколько примеров термического анализа полимерных мате-

риалов, часто применяемых при производстве отделочных строительных материалов (линолеума, пластиковых потолков, настенных панелей, окон), изоляции проводки и при производстве различных предметов интерьера.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования проводились методом синхронного термического анализа на приборе Netzsch STA 449 F5 Jupiter в инертной среде азота до 850 °С и в среде воздуха выше 850 °С, при скорости нагрева 20 °С/мин. Применение именно инертной среды для изучения процесса плавления и разложения полимеров обусловлено необходимостью исключения процесса термоокислительной деструкции полимеров, протекающего параллельно или последовательно с процессом плавления или стеклования и затрудняющего процесс интерпретации результатов

исследований. Смена среды позволяет определить коксовый и зольный остатки за один анализ. Для исследований были выбраны: линолеум, часто применяемый в качестве напольного отделочного материала, основным компонентом которого является поливинилхлорид (ПВХ); пенополистирол (ППСт), применяемый в качестве декоративной отделки потолков, и материал ручки пластикового окна, основным компонентом которого является полипропилен (ПП).

На рис. 1 приведена термограмма пластика дверной ручки окна. В интервале температур 80–180 °С на ДСК-кривой присутствует ярко выраженный эндотермический пик с максимумом при температуре 160,7 °С. Необходимо заметить, что потери массы в данном интервале температур не происходит, что подтверждает тот факт, что исследуемый полимер относится к термопластам.

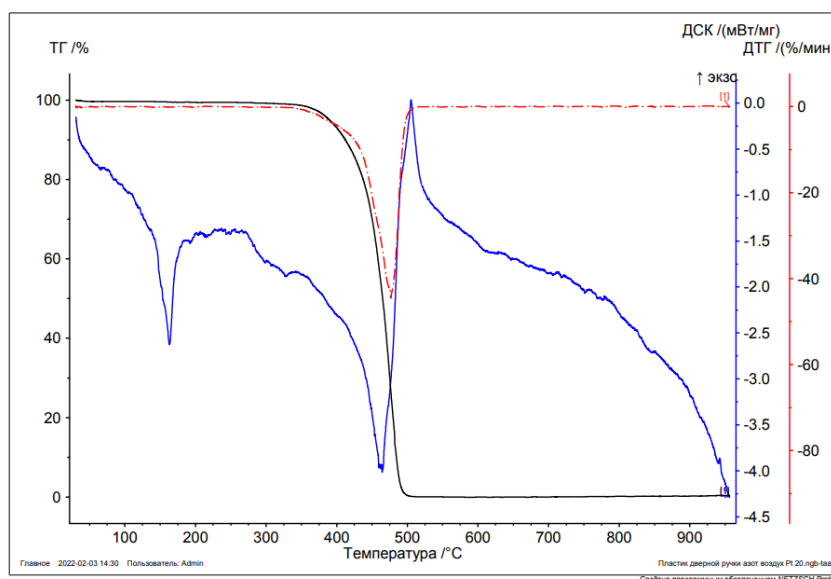


Рисунок 1. Термограмма термопластичного полимерного материала

Значение температуры плавления позволяет идентифицировать исследуемый полимер как полипропилен. Анализ ДСК-кривой с использованием программного обеспечения свидетельствует о том, что исследуемый полимер находится в расплавленном (текущем) состоянии в интервале

температур 137–480 °С и способен инициировать возникновение вторичных очагов горения. В интервале температур 400–540 °С происходит процесс высокоскоростного (44,47 %/мин) термического разложения данного материала с интенсивной потерей массы практически до нуля %.

Термограмма линолеума приведена на рис. 2. Основным компонентом данного материала является поливинилхлорид (ПВХ) – аморфный полимер, свойства которого зависят от метода его получения. Аморфные полимеры не дают ярко выраженного эндотермического пика острой

формы, а имеют ступеньку на ДСК-кривой, свидетельствующую о размягчении исследуемого материала и приобретении свойства текучести. Анализ ДСК-кривой показал, что исследуемый ПВХ переходит в текучее состояние при температуре выше 251,4 °С.

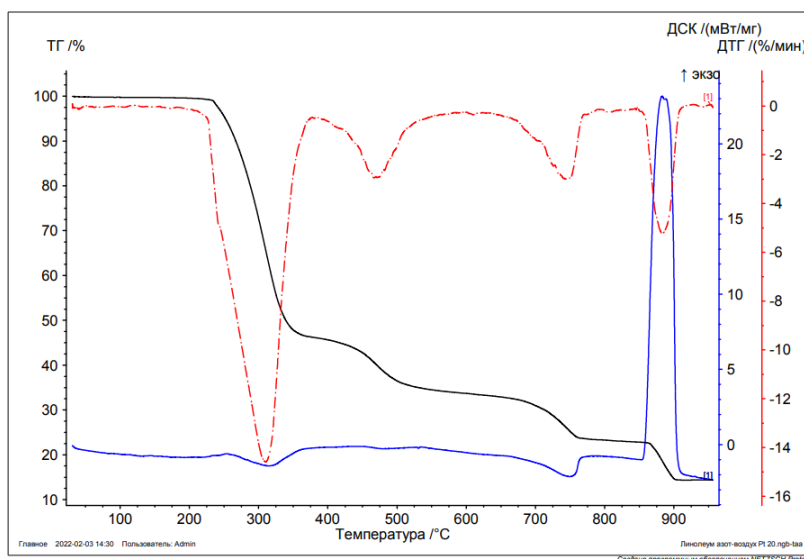


Рисунок 2. Термограмма поливинилхлорида в составе линолеума

Таким образом, несмотря на отсутствие пика плавления, данный материал относится к термопластам и способен переходить в состояние вязкого течения при температуре выше 251,4 °С и инициировать формирование вторичных очагов горения.

Термограмма пенополистирола (ППСт) приведена на рис. 3. Будучи аморфным полимером, ППСт не имеет температуры плавления. Существует так называемый стеклянный переход, при ко-

тором полимер переходит из твердого состояния в вязкое и начинает течь при температуре стеклования. Анализ ДСК-кривой свидетельствует о размягчении исследуемого материала при температурах выше 127,5 °С и сопровождается эндотермическим эффектом. Потери массы при этом практически не происходит. Интенсивный процесс разложения материала со значительной потерей массы (44,75 %/мин) начинается при температуре 360 °С и сопровождается высоким эндоэффектом.

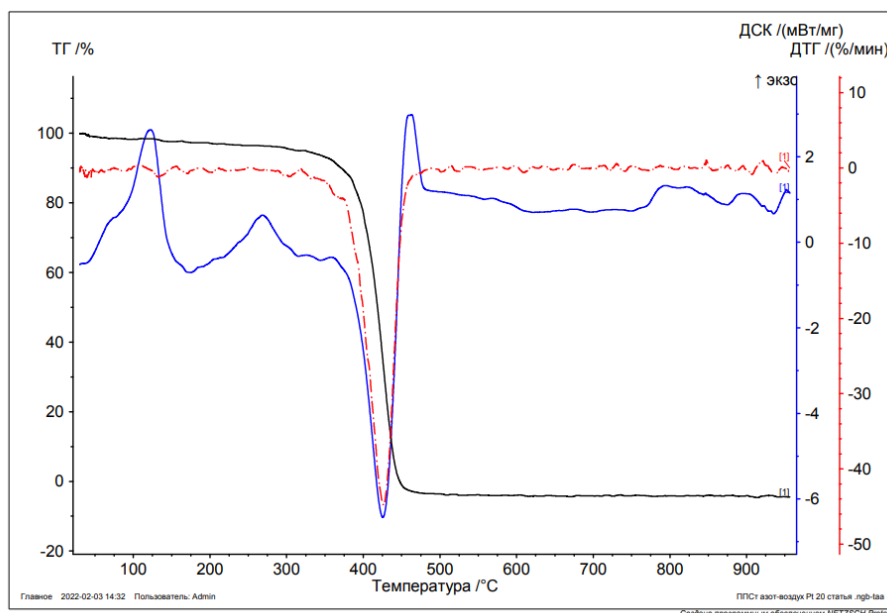


Рисунок 3. Термограмма пенополистирола

Таким образом, пенополистирол также способен инициировать возникновение вторичных очагов пожара.

Термопластичные полимеры часто входят в состав различных композитных полимерных материалов, придавая им новые свойства. К таким материалам относятся огнезащитные композиции, способные

при нагревании терморасширяться (вспучиваться) с образованием пенококса. Одним из таких термопластов, входящих в состав большинства огнезащитных композиций интумесцентного типа, является пентаэритрит с температурой плавления 180 °С. На рис. 4 представлена термограмма огнезащитного состава на акриловой основе в среде азота.

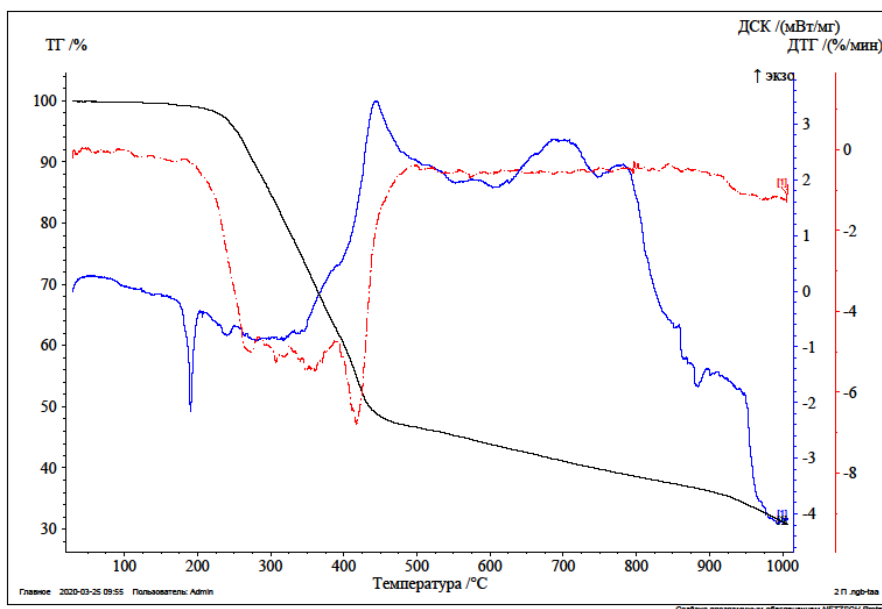


Рисунок 4. Термограмма огнезащитного состава интумесцентного типа на акриловой основе

Эндотермический пик, характеризующий плавление пентаэритрита, наблюдается в интервале температур 170–200 °С. Температура плавления пентаэритрита, которая определяется по началу перегиба ДСК-кривой (точка пересечения касательных), составила 178,8 °С. Потери массы не наблюдается.

Выводы

Таким образом, методом ТА можно идентифицировать термопластичные материалы по характерному эндотермическому ДСК-пику и температуре плавления или температуре стеклования. Для аморфных термопластичных полимеров, также проявляющих способность к переходу в текучее состояние и формированию

вторичных очагов пожара, характерно образование эндотермических пиков, но несколько иной формы.

В результате исследований термопластичных полимерных материалов различной химической природы методом синхронного термического анализа определены признаки, характерные для термопластичных полимеров с высокой степенью кристалличности и для аморфных термопластичных полимеров.

Результаты исследования процесса плавления полимеров различной химической природы позволяют проводить их идентификацию. Идентификация термопластичных полимеров способна дать ответ на вопрос о причинах возгорания при отработке версий о вторичных очагах пожара.

Литература

1. Беззапонная О. В., Головина Е. В., Акулов А. Ю. Идентификационный контроль огнезащитных составов интумесцентного типа методами термического анализа // Техносферная безопасность. 2019. № 1 (22). С. 52–57.
2. Принцева М. Ю., Чешко И. Д. Применение термического анализа в экспертных исследованиях по делам о пожарах // Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций: материалы Всероссийской научно-практической конференции. 2019. С. 260–270.
3. Чешко И. Д., Принцева М. Ю., Лобатова О. В. Инструментальные методы в современной пожарно-технической экспертизе // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2020. № 4. С. 29–41.
4. Середина М. А. Снижение пожарной опасности полимерных материалов различной химической природы // Технология текстильной промышленности. 2021. № 5 (395). С. 126–132.
5. Теряева Т. Н. Полипропиленовые композиции пониженной горючести // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2021. № 2. С. 47–52.
6. Принцева М. Ю., Лобова С. Ф. Применение термического анализа для расчёта кинетических параметров термодеструкции полимеров при выполнении реконструкции пожара // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов IV Международной научно-практической конференции, посвященной 30-й годовщине МЧС России. Иваново, 2020. С. 95–99.
7. Bezzaponnaya O. V., Golovina E. V. Effect of mineral fillers on the heat resistance and combustibility of an intumescent fireproofing formulation on silicone base // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Т. 91. № 1. С. 96–100.
8. Беззапонная О. В. Исследование окислительно-деструктивных процессов, протекающих в огнезащитных составах интумесцентного типа с течением времени методом термического анализа // Техносферная безопасность. 2018. № 3 (20). С. 66–71.

References

1. Bezzaponnaya O. V., Golovina E. V., Akulov A. YU. Identifikacionnyj kontrol' ogneshchitnyh sostavov intumescentnogo tipa metodami termicheskogo analiza // Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2019. № 1 (22). P. 52–57.
2. Princeva M. YU., CHeshko I. D. Primenenie termicheskogo analiza v ekspertnyh issledovaniyah po delam o pozharah // Aktual'nye problemy obespecheniya pozharnoj bezopasnosti i zashchity ot chrezvychajnyh situacij: materialy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii. 2019. P. 260–270.
3. CHeshko I. D., Princeva M. YU., Lobatova O. V. Instrumental'nye metody v sovremennoj pozharno-tekhnicheskoy ekspertize // Nadzornaya deyatel'nost' i sudebnaya ekspertiza v sisteme bezopasnosti. 2020. № 4. P. 29–41.

4. Seredina M. A. Snizhenie pozharnoj opasnosti polimernyh materialov razlichnoj himicheskoy prirody // Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti. 2021. № 5 (395). P. 126–132.
5. Teryaeva T. N. Polipropilenovye kompozicii ponizhennoj goryuchesti // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2021. № 2. P. 47–52.
6. Princeva M. YU., Lobova S. F. Primenenie termicheskogo analiza dlya raschyota kineticheskikh parametrov termodestrukcii polimerov pri vypolnenii rekonstrukcii pozhara // Sovremennye pozharobezopasnye materialy i tekhnologii: sbornik materialov IV mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchyonnoj 30-j godovshchine MCHS Rossii. Ivanovo, 2020. P. 95–99.
7. Bezzaponnaya O. V., Golovina E. V. Effect of mineral fillers on the heat resistance and combustibility of an intumescent fireproofing formulation on silicone base // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. T. 91. № 1. P. 96–100.
8. Bezzaponnaya O. V. Issledovanie okislitel'no-destruktivnyh processov, protekayushchih v ognezashchitnyh sostavah intumescentnogo tipa s techeniem vremeni metodom termicheskogo analiza // Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2018. № 3 (20). P. 66–71.