05.11.13

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТДЕЛОЧНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Е.В. Чернушевич¹, М.Ю. Принцева², П.В. Ширинкин¹, Ю.Н. Безбородов³

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

² ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, г. Санкт-Петербург,

³ ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

В настоящей статье представлены результаты экспериментального исследования термической деструкции отделочных строительных материалов и идентификации продуктов их термического разложения. Исследование термической деструкции отделочных строительных материалов осуществлялось методом динамического термогравиметрического анализа, а идентификация продуктов термического разложения отделочных строительных материалов – методом инфракрасной спектроскопии. Термический анализ проводился на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, позволяющем фиксировать изменение массы и величин теплового потока от температуры. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 10°C/мин в атмосфере воздуха с расходом 100 мл/мин в интервале температур 25°C-650°C. Образующиеся при термической деструкции газообразные продукты анализировались на ИК-Фурье спектрометре «ФСМ 1201» с газовой кюветой ТГА 100 при длинах волн 600-4500 см⁻¹. По результатам исследования получены ТГ, ДТГ и ДСК-кривые, характеризующие соответственно потерю массы образца, скорость потери массы и изменение величины теплового потока от температуры, а также ИК-спектры продуктов термической деструкции отделочных строительных материалов при различных температурах. Установлено, что отделочные строительные материалы при их термической деструкции образуют различные химические соединения, отдельные из которых представляют опасность для организма человека.

Ключевые слова: термический анализ, термическая деструкция, термогравиметрия, инфракрасная спектроскопия, полимерные строительные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует множество различных по составу и свойствам отделочных строительных материалов (ОСМ). Большинство из них представляет собой полимерные и полимерсодержащие строительные материалы.

Основу таких строительных материалов составляют полимеры. Чаще всего в строительстве применяются поливинилхлорид, полиуретан, полистирол, полиэтилен, фенолформальдегидные, алкидные, эпоксидные, полиэфирные смолы и др.

Для придания ОСМ необходимых эксплуатационных свойств в их состав вводятся различные наполнители, пластификаторы, стабилизаторы и технические добавки, органические компоненты которых повышают пожарную опасность строительных материалов.

Существенным недостатком полимерных ОСМ является их склонность к деструкции под воздействием физических и химических факторов [1,2]. Данный процесс сопровождается образованием различных химических соединений [2-5]. Такие материалы при их обычной эксплуатации уже являются потенциально опасными для организма человека. Ситуация осложняется при возникновении пожара в зданиях, где ОСМ являются одними из

основных источников образования токсичных продуктов горения и термического разложения.

Для более полной оценки опасности отделочных строительных материалов на начальной стадии пожара и при его распространении по помещениям, необходимо исследовать термическую деструкцию таких материалов и идентифицировать продукты их термического разложения, что является целью настоящей работы.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны:

- напольные покрытия из поливинилхлорида (ПВХ) на тканой подоснове (образец №1) и на нетканой подоснове из вспененного ПВХ (образец №2);
- панель ПВХ для отделки стен и потолка (образец №3);
- обои виниловые на флизелиновой основе (образец №4) и на бумажной основе (образец №5).

Исследование термической деструкции отделочных строительных материалов осуществлялось методом динамического термогравиметрического анализа на приборе синхронного термического анализа (ТГ/ДСК) NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, а анализ газообразных

продуктов, образующихся в результате термической деструкции образцов — методом инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре «ФСМ 1201» с газовой кюветой ТГА 100.

Образцы ОСМ нагревались в интервале температур 25°C - 650°C со скоростью 10°C/мин в атмосфере воздуха с расходом 100 мл/мин. Образующиеся продукты термической деструкции поступали через транспортную газовую линию в газовую кювету из ZnSe ИК-Фурье спектрометра и анализировались при длинах волн 600-4500 см⁻¹. Длина оптического пути 100 мм, для регистрации сигнала применялся неселективный пироэлектрический ИК детектор.

Результаты исследований. По результатам термического анализа получены ТГ, ДТГ и ДСК кривые, характеризующие соответственно потерю массы образца, скорость потери массы и изменение величины теплового потока от температуры (рис. 1-5).

Рис.1. Результаты термического анализа образца №1

Рис.2. Результаты термического анализа образца №2

Рис.3. Результаты термического анализа образца №3

Рис.4. Результаты термического анализа образца №4

Рис.5. Результаты термического анализа образца №5

Как видно из рис.1-5, термическая деструкция выбранных для исследования ОСМ протекает в две стадии. Первая стадия характеризуется резким снижением массы образцов от 30 до 57%, в зависимости от образца материала, и достижением максимального значения скорости деструкции. Вторая стадия протекает менее интенсивно с потерей массы от 18 до 28%.

Также установлено, что образцы материалов начинают разлагаться при температурах, не превышающих 250°C. Интенсивное разложение происходит в диапазоне температур 250-300°C, а скорость деструкции в этой области достигает своего максимального значения. Термическая деструкция ОСМ сопровождается изменением теплосодержания системы, что отражается на кривой ДСК появлением эндо- и экзотермических пиков. На кривых ДСК образцов в исследуемой температурной области отмечено наличие нескольких экзотермических пиков, основной из которых наблюдается в интервале температур 410-520°C.

Результаты термического анализа исследуемых образцов ОСМ представлены в табл.1.

Табл.1. Результаты термического анализа исследуемых образцов ОСМ

Образец	$T_{н.р}, ^\circ\text{C}$	$T_{м.вд}, ^\circ\text{C}$	$T_{экз}, ^\circ\text{C}$
№1	236	275	445
№2	232	284	446
№3	269	299	521
№4	217	281	435
№5	234	285	414

По результатам ИК-спектроскопии получены ИК-спектры газообразных продуктов термической деструкции образцов. Для отслеживания динамики образования и состава газообразных продуктов при повышении температуры проанализированы ИК-спектры образующихся продуктов при температуре:

- начального разложения образцов ($T_{н.р}$) (за начало разложения принята потеря массы образца 2%);
- максимального значения скорости деструкции ($T_{м.вд}$);
- основного экзотермического пика ($T_{экз}$).

ИК-спектры газообразных продуктов, выделяющихся при термодеструкции образцов №№ 2-4 представлены на рис. 6-8. В процессе исследования установлено, что ИК-спектры газообразных продуктов термодеструкции образцов №1 и №2, а также №4 и №5 оказались практически идентичны.

Рис. 6. ИК-спектры газообразных продуктов, выделяющихся при деструкции образца №2 при температуре:

$T_{н.р}$ – начального разложения; $T_{м.вд}$ – максимального значения скорости деструкции; $T_{экз}$ – основного экзотермического пика

Рис. 7. ИК-спектры газообразных продуктов, выделяющихся при деструкции образца №3 при температуре:

$T_{н.р}$ – начального разложения; $T_{м.вд}$ – максимального значения скорости деструкции; $T_{экз}$ – основного экзотермического пика

Рис. 8. ИК-спектры газообразных продуктов, выделяющихся при деструкции образца №4 при температуре:

$T_{н.р}$ – начального разложения; $T_{м.вд}$ – максимального значения скорости деструкции; $T_{экз}$ – основного экзотермического пика

На начальном этапе разложения ($T_{н.р}$) ИК-спектры газообразных продуктов, выделяющихся при деструкции образцов исследуемых материалов имеют полосы поглощения в области $2360-2300\text{ см}^{-1}$ и 669 см^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям CO_2 . Наличие полос поглощения в области $4000-3400\text{ см}^{-1}$ и $2000-1200\text{ см}^{-1}$ связано с выделением паров H_2O [6-10].

Расшифровка ИК-спектров газов, выделяющихся при деструкции образцов исследуемых ОСМ при температуре максимальной скорости деструкции, представлена в табл.2.

Табл.2. Расшифровка ИК-спектров газообразных продуктов, выделяющихся при температуре максимальной скорости деструкции образцов исследуемых ОСМ

Материал	Частота, см^{-1}	Функциональные группы веществ / вещества
Линолеум ПВХ	3100-2600	HCl
	3060, 1605, 1506	C_6H_6
	4000-3400, 2000-1200	H_2O
	2962, 2926, 1460, 1370	C-H
	740	C-C
	1800, 1745	C=O
	1265, 1125, 1070	C-O
	2360-2328, 670	CO_2
	2180, 2110	CO
Панель ПВХ	3100-2600	HCl
	3060, 1605, 1506	C_6H_6
	4000-3400, 2000-1200	H_2O
	2962, 2926, 1460, 1370	C-H
	2360-2328, 670	CO_2
Обои виниловые	3100-2600	HCl
	3060, 1605, 1506	C_6H_6
	4000-3400, 2000-1200	H_2O
	2962, 2926, 1460, 1370	C-H
	1800, 1745	C=O
	1265, 1125, 1070	C-O
	2360-2328, 670	CO_2
	2180, 2110	CO

В интервале температур $410-520^\circ\text{C}$, при которых наблюдается основной экзотермический пик образцов

исследуемых ОСМ, присутствуют полосы поглощения 2180, 2110 см^{-1} , что связано с образованием СО, а присутствие полос поглощения в области 2360-2300 см^{-1} и 669 см^{-1} – с образованием СО₂ [6-10]. Наличие данных веществ свидетельствует о протекании в этом диапазоне температур термоокислительной деструкции со сгоранием образовавшихся газообразных продуктов. В условиях пожара в данном температурном диапазоне можно предполагать возникновение пламенного горения вещества или материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно заключить, что в выбранных для исследования условиях испытания образцы ОСМ начинают разлагаться при температурах, не превышающих 250°C. При данных температурах начинает выделяться углекислый газ. С дальнейшим повышением температуры образцы начинают активно разлагаться и уже при температурах около 300°C происходит образование различные химических соединений, таких как хлористый водород, бензол, сложные эфиры, углекислый газ и др. При разложении исследуемых материалов выше 400 °C отмечаются основные экзотермические эффекты, которые, вероятнее всего, связаны с горением образцов, при этом на ИК-спектрах в данном диапазоне отмечается образование оксида и диоксида углерода.

Таким образом, показано, что при исследовании различных ОСМ при помощи термического анализа совместно с исследованием выделяющихся при термодеструкции газов методом инфракрасной спектроскопии возможно обнаружение химических соединений, представляющих опасность для организма человека.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 9.710-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Старение полимерных материалов.
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. Чернушевич Е.В. Результаты исследования термической деструкции напольных покрытий на основе поливинилхлорида / Чернушевич Е.В., Ширинкин П.В. // Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций: сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции, 23 апреля 2021 года, г. Железнодорожск – Изд-во: ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2021. - С.37-39.
4. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов – М.: Стройиздат, 1978. – 224 с.
5. Баратов А.Н. Андрианов Р.А., Корольченко А.Я., Михайлов Д.С., Ушков В.А., Филин Л.Г. Пожарная опасность строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988 – 380 с.

6. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич – М.: МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012. – 54 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений/К. Накамото. – М.: Мир, 1991. - 536 с.
8. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия: Основы, техника, аналитическое применение / А. Смит; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. - М.: Мир, 1982. – 327 с.
9. Преч Э. Определение строения органических соединений. (Таблицы спектральных данных) / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффельтер М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 439 с.
10. Rolf Schonherr. TGA-FTIR Atlas Elastomere. Vellmar, 1996. 125 p.

Чернушевич Елена Валерьевна – преподаватель кафедры инженерно-технических экспертиз и криминалистики ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, тел.8(950)9796070, e-mail: elena-020895@mail.ru.

Принцева Мария Юрьевна – к.тех.наук доцент, заместитель начальника отдела Исследовательского центра экспертизы пожаров ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, тел.8(911)9453276, e-mail: printseva75@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.тех.наук профессор, заведующий кафедрой топливообеспечения и горюче-смазочных материалов, институт нефти и газа ФГАОУ ВО «СФУ», тел.8(391)2062898

THERMAL ANALYSIS OF BUILDING MATERIALS FOR DECORATION AND INFRARED SPECTROSCOPY OF GASEOUS PRODUCTS OF THEIR THERMAL DESTRUCTION

E.V. Chernushevich¹, M.Y. Printseva², P.V. Shirinkin¹, Y. N Bezborodov³

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

²FSBEE HE Saint-Petersburg University of State Fire Service of EMERCOM of Russia

³Siberian Federal University, Krasnoyarsk

This article presents the results of experimental research on thermal destruction of finishing building materials and a hazard assessment of the process. Thermal destruction of finishing materials was investigated by thermal analysis and the risk of the process was assessed by infrared spectroscopy of gaseous products resulting from thermal destruction. The thermal analysis was carried out by dynamic thermogravimetric analysis on the synchronous thermal analysis instrument NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, which makes it possible to detect changes in mass and heat flow from temperature. The heating of the samples was carried out at a rate of 10 °C/min in the atmosphere with a consumption of 100 ml/min. The gaseous products formed during thermal destruction were analyzed by infrared spectroscopy on IR-Fourier spectrometer «FSM 1201» with gas cell TGA 100 at wavelengths of 600-4500 cm⁻¹. The results of the study led to the production of TG, TFG and DSK curves, describing respectively the loss of sample mass, the rate of mass loss and the change of heat flow from temperature as well as infrared spectra of products of thermal destruction of finishing building materials at various temperatures. It has been found that the finishing building materials, when thermally disrupted, form various chemical compounds, some of which are dangerous to the human body.

Index terms: thermal analysis, thermal destruction, thermogravimetry, infrared spectroscopy, polymer building materials

REFERENCES

1. GOST 9.710-84. Unified system of corrosion and ageing protection. Ageing of polymeric materials.
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.-pp.22-28.
3. Chernushevich, E. V., and P.V. Shirinkin, "Results of the study of thermal destruction of floor coverings based on polyvinyl chloride", Actual problems of fire safety and emergency protection, Zheleznogorsk, Russia, pp.37-39, Apr.2021.
4. Vorobiev, V. A., R. A. Andrianov, and V. A. Ushkov, Flammability of polymer building materials. Moscow: Stroyizdat, 1978. - 224 p.
5. Baratov, A. N., R. A. Andrianov, A. Ya.Korolchenko, D. S. Mikhailov, V. A. Ushkov, and L. G. Filin, Fire hazard of building materials. Moscow: Stroyizdat, 1988. - 380 p.
6. Tarasevich, B. N., IR spectra of the main classes of organic compounds: reference materials, Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2012. - 54 p.
7. Nakamoto, K., IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Moscow: Mir, 1991. - 536 p.
8. Smith, A. L., Applied. IR Spectroscopy: Fundamentals, Technique, Analytical Application, translation from English B. N. Tarasevich, Moscow: Mir, 1982. - 327 p.
9. Pretsch, E., P. Bühlmann, and C. Affolter. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data, Moscow: Mir, 2006. – 439 p.
10. Rolf Schonherr. TGA-FTIR Atlas Elastomere. Vellmar, 1996. 125 p.

Chernushevich Elena Valerievna – lecturer of the Department of Engineering and Technical Expertise and Criminalistics FSBEE HE Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia, 8(950)9796070, e-mail: elena-020895@mail.ru

Printseva Maria Yurievna – Ph.D. of Engineering Sciences, docent, Deputy Head of Fire Examination Investigative Centre FSBEE HE Saint-Petersburg University of State Fire Service of EMERCOM of Russia, 8(911)9453276, e-mail: printseva75@mail.ru

Shirinkin Pavel Vladimirovich – Ph.D. of Engineering Sciences, docent, head of the Department of Fire Tactics and Rescue Operations FSBEE 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