

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Механико-технологический»
Кафедра «Безопасность жизнедеятельности»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.т.н.

Ильин Е.И. Ильинича
«24» ноября 2016 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,
профессор

Сидоров А.И. Сидоров
«23» октября 2016 г.

Исследование влияния неорганических примесей на горение поливинилхлорида

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА К
МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ
ЮУрГУ – 20.04.01.2016.128 ПЗ МД

Руководитель работы, доцент к.т.н.

Солдатов А.И. Солдатов
« 31 » июня 2016 г.

Автор работы, студент
группы МТ-212

Кравчук И.В. Кравчук
« 03 » июля 2016 г.

Нормоконтролер, доцент

Кудряшов А.В. Кудряшов
« 23 » июля 2016 г.

Челябинск 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)

Факультет «Механико-технологический»
Кафедра «Безопасность жизнедеятельности»
Направление «Техносферная безопасность»
Магистерская программа «Пожарная безопасность»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой БЖД
А.И. Сидоров /А.И. Сидоров/
«10» марта 2016 г.

ЗАДАНИЕ
на магистерскую диссертацию

Кравчука Игоря Вячеславовича
(Ф.И.О. полностью)

Группа МТ-212

1 Тема магистерской диссертации Исследование влияния неорганических примесей на горение поливинилхлорида

утверждена приказом по университету от _____ № _____

2 Срок сдачи магистрантом законченной диссертации 23.06.2016

3 исходные данные к диссертации Материалы, собранные во время практик

4 Содержание (перечень подлежащих разработке вопросов)

Введение

1 Глава 1. Литературный обзор

1.1 Использование поливинилхлорида в быту и на производстве

1.2 Физико-химические свойства поливинилхлорида

1.3 Виды поливинилхлорида

1.3.1 Виды поливинилхлорида по способу получения

1.3.2 Виды поливинилхлорида по способу переработки

1.4 Масштабы потребления и утилизации поливинилхлорида

1.5 Пожароопасность ПВХ

1.6 Задачи работы

Глава 2 Методика оценки горения поливинилхлорида

2.1 Объект исследования

2.2 Методы исследования

Глава 3 Результаты эксперимента

Глава 4 Технические решения по обеспечению пожарной безопасности материалов из поливинилхлорида

4.1 Способы снижения пожарной опасности материалов из ПВХ при их производстве

4.2 Способы снижения пожарной опасности материалов из ПВХ при их эксплуатации

4.3 Способы утилизации отходов из ПВХ

Глава 5 Экономическая оценка предлагаемых технических решений

Заключение

Библиографический список

Приложения

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов)/перечень иллюстраций:

1. Актуальность темы – 1 слайд

2. Научная новизна – 1 слайд

3. Глава 1 – 2 слайда

4. Глава 2 – 2 слайда

5. Глава 3 – 6 слайдов

6. Глава 4 – 4 слайда

7. Заключение – 1 слайд

8. Список публикаций – 1 слайд

Всего 18 листов/иллюстраций

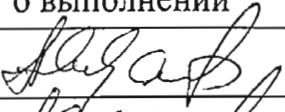
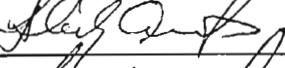
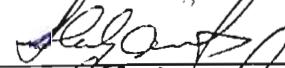
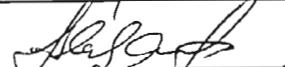
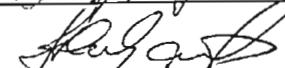
6. Дата выдачи задания 05.09.2016

Руководитель А.И. Солдатов/
(подпись)

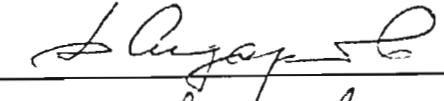
Задание принял к исполнению /И.В. Кравчук/
(подпись магистранта)

(И.О.Ф.)

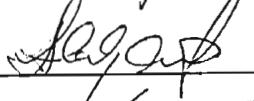
КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов диссертации	Срок выполнения этапов диссертации	Отметка руководителя о выполнении
Введение	15.04.2016	
Глава 1	15.04.2016	
Глава 2	15.04.2016	
Глава 3	15.04.2016	
Глава 4	15.04.2016	
Заключение	06.06.2016	
Графический материал	20.06.2016	
Нормоконтроль	23.06.2016	
Защита диссертации	30.06.2016	

Заведующий кафедрой

 /А.И. Сидоров/

Руководитель

 /А.И. Солдатов/

Магистрант

 /И.В. Кравчук/

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	2
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	4
1.1 Использование поливинилхлорида в быту и на производстве	4
1.2 Физико-химические свойства поливинилхлорида	9
1.3 Виды поливинилхлорида	12
1.3.1 Виды поливинилхлорида по способу получения.....	12
1.3.2 Виды поливинилхлорида по способу переработки	15
1.4 Масштабы потребления и утилизации поливинилхлорида.....	16
1.5 Пожароопасность ПВХ	18
1.6 Задачи работы	24
2 МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ГОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА.....	25
2.1 Объект исследования.....	25
2.2 Методы исследования.....	25
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	32
3.1 Исследование горючести.....	32
3.2 Результаты определения воспламеняемости.....	34
3.3 Результаты определения дымообразования.....	35
3.4 Выводы по главе.....	37
4 ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА.....	40
4.1 Способы снижения пожарной опасности материалов из ПВХ при их производстве.....	40
4.2 Способы снижения пожарной опасности материалов из ПВХ при их эксплуатации.....	50
4.3 Способы утилизации отходов из ПВХ.....	55
4.4 Выводы по главе.....	58
5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРЕДЛАГАЕМЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ.....	59
5.1 Выводы по главе.....	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	71
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	72

РЕФЕРАТ

Ключевые слова: Поливинилхлорид, отходы, утилизация отходов, самовозгорание, пожарная безопасность.

Объектом исследования является образец напольного покрытия из поливинилхлорида (производство Бельгия).

В основе работы лежит изучение процесса горения поливинилхлорида и влияние неорганических веществ на этот процесс.

В ходе работы были изучены такие свойства, характеризующие процесс горения поливинилхлорида, как горючесть, воспламеняемость и дымообразование. Данный процесс был оценен для материала в чистом виде, а также, обработанный 50 % растворами гидрокарбоната натрия и хлорида натрия, для оценки показателей определяющих горение, в случае загрязнения поливинилхлоридного материала примесью соды и поваренной соли.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. С каждым годом растут объемы производства полимерных материалов, в частности ПВХ, связи с его повсеместным использованием в быту и на производстве. Ежегодно на территории Челябинской области образуется порядка 1,5 миллиона тонн ТБО из жилищ и 0,9 миллион тонн на производстве. Весомую долю этих отходов составляют полимерные материалы. Возможность самовозгорания свалок подтверждают ежегодные пожары на данных объектах. Зачастую полное возгорание заменяет процесс медленного тления поливинилхлоридных бытовых и производственных отходов, что в свою очередь также является не безопасным для окружающей среды и здоровья человека. В связи с тем, что на сегодняшний день отсутствует возможность дифференцированного подхода к размещению отходов на свалках, есть риск возможного химического взаимодействия различных соединений между собой, а при возгорании, повышении температуры этот риск увеличивается. Выбранная тема магистерской диссертации «Исследование влияния неорганических примесей на горение поливинилхлорида» является актуальной, в связи с тем, что в ходе исследований, описанных в работе, удалось отметить разницу между характеристиками горения поливинилхлорида без примесей и в присутствии 50% растворов соды и поваренной соли.

Цель: исследовать характеристики горения одного из компонентов составляющих весомую часть промышленных и бытовых отходов и используемых для отделки помещений, а именно поливинилхлорида, проследить при этом влияние присутствия других химических соединений, а именно хлорида натрия и гидрокарбоната натрия на этот процесс.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определить факторы, способствующие самовозгоранию;
- изучить методики исследования процесса горения поливинилхлорида.
- провести исследование горения поливинилхлорида, в том числе с обработкой 50 % раствором гидрокарбоната натрия и 50 % раствором хлорида натрия.
- предложить способы снижения пожарной опасности материалов из ПВХ.

Объектом исследования явился образец напольного покрытия из поливинилхлорида толщиной до 2,2 мм, плотностью 2,900 кг/ куб. м, коричневого цвета, однородной структуры, изготавливаемый предприятием – Фирма IVC N.V., Бельгия.

Предмет исследования – как известно все полимерные материалы являются горючими, но свойства их, характеризующие пожароопасность, могут сильно отличаться, в работе был сделан акцент на такие характеристики пожароопасности, как горючесть, воспламеняемость, дымообразование и их изменение в присутствии других химических соединений.

Научная новизна в работе проведено исследование влияния неорганических солей и примесей на продукты горения поливинилхлорида.

Апробация работы – результаты работы представлялись на XXVI Российской молодежной научной конференции в г. Екатеринбурге (апрель, 2016) и XXVI Российской молодежной научно–практической конференции КузГТУ «БЖД 2015» (октябрь, г. Кемерово).

Публикации: по материалам диссертации опубликованы 2 печатные работы в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации: работа состоит из 5 глав, изложена на 76 страницах, в работе использованы 2 иллюстрации, 14 таблиц, библиографический список состоит из 70 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Использование поливинилхлорида в быту и на производстве

Широкое распространение синтетических полимерных материалов в быту и на производстве не вызывает сомнения. Многие из них дешевле природных, долговечнее, отвечают современным требованиям по функциональности и практичности. Они отличаются повышенными физико-химическими свойствами, водостойкостью, химической стойкостью, технологичностью [29]. Производство бытовых вещей из синтетических полимеров поставлено на поток. Современное промышленное оборудование конструируется из полимерных веществ, для его функционирования используются синтетические расходные материалы. Самым распространенным синтетическим полимером является полиэтилен, он широко используется в пищевой промышленности для упаковки продуктов питания, и на производстве для упаковки материалов. На втором месте по распространенности материалы из поливинилхлорида. Он используется для производства труб, кабелей, окон, дверей, упаковочного материала, полового покрытия, стеновых и потолочных панелей. Около 40 % всех пластмассовых изделий выполнены из поливинилхлорида. 50 лет назад в Москве был смонтирован первый водопровод из пластмассовой трубы (из ПВХ – 40), с тех пор самым частым материалом для трубопровода был поливинилхлорид.

Поливинилхлорид является самым распространенным полимером, который получивший широкое распространение, и на настоящее время является самым популярным. Поливинилхлорид обладает универсальными свойствами. Из ПВХ производят большой спектр разнообразных вещей от медицинских инструментов до игрушек, изоляционных материалов и строительных материалов.

Многочисленные положительные и разнообразные свойства поливинилхлорида, делают его широко используемым материалом для изготовления упаковки. В Европе каждый год не менее 250 тысяч тонн поливинилхлорида используется для изготовления упаковочных материалов. Основные сферы применения поливинилхлорида: бутылки (35 %), жесткая пленка (51 %), гибкая пленка (11 %) и бутылочные крышки (3 %). ПВХ используется в упаковке, туалетных принадлежностях, тюбиках для зубной пасты, для мобильных телефонов и в машиностроении.

Широко применяется ПВХ в строительстве. В Европе применяется в строительстве 50 % процентов от всего производимого ПВХ, в США – более 60 %. Основным его положительным качеством в данной сфере является способность производить разнообразные виды продукции, обладающей разными свойствами. Конкуренты поливинилхлорида это дерево и глина.

Преимущества ПВХ в строительстве складываются из небольшого веса, механической прочности, износостойчивости, жесткости, устойчивости к температурному, погодному, химическому воздействию и коррозии. ПВХ обладает достаточными огнеупорными свойствами, с трудом поддающийся возгоранию и прекращающий тлеть и гореть сразу после исчезновения источника высокой температуры. Высокое содержание хлора, способствует высокой пожарной безопасности возведенных объектов. Поливинилхлорид является идеальным изоляционным материалом, т.к. не проводит ток. Достоинство стройматериалов из поливинилхлорида – это их долговечность – трубы из поливинилхлорида имеют довольно большой срок службы, хорошие показатели долговечности у оконных профилей и большей части кабельной изоляции из ПВХ.

Кроме всего поливинилхлорид обладает низкой стоимостью в отличие от других материалов. Особое внимание заслуживает низкая масса материалов из ПВХ, что, в свою очередь удобнее при эксплуатации и выгодно. Еще одно прекрасное свойство поливинилхлорида – теплоизоляционная способность, что также приносит определенную экономию при строительстве данными материалами.

Применение ПВХ в строительстве складывается из следующих компонентов:

– для создания коммуникаций, сетей применяются следующие изделия из поливинилхлорида – это трубы разнообразного диаметра, фитинги, полиуретановые герметики. Широкое применение нашли гидроизоляционные мембранные, конвейерные ленты, тенты. На местности используются заборы различного вида, проволочные ограждения, ограждения безопасности.

– Распространенный на сегодняшний день материал для внешней обшивки зданий – сайдинг.

Синтетические клеи, обои применяются внутри помещений. Для обработки поверхностей используются лаки и краски, составы для полов. Внутренняя отделка обязательным компонентом включает в себя разнообразную фурнитуру. Применение поливинилхлорида для отделки потолков осуществляется в виде потолочных плит.

Для строительства крыш используют поливинилхлоридные листы, обладающие хорошими изоляционными свойствами.

Оконные системы и двери из поливинилхлорида на сегодняшний день распространены повсеместно. Для офисных помещений применяются поливинилхлоридные жалюзи.

В вопросе обеспечения электрической отделки помещения участие поливинилхлоридных материалов не вызывает сомнений – провода разного вида, штепсельные вилки, предохранительные коробки, кабели, вспомогательные материалы.

Повсеместное распространение поливинилхлорида связано с его физико-химическими характеристиками – износостойчивость, инертность, надежность, долговечность, механическая прочность, легкость, устойчивость к внешним условиям среды, влаги, коррозии, температуре.

ПВХ обладает хорошими огнеупорными характеристиками. Он с трудом поддается возгоранию. Окончание горения поливинилхлоридных материалов совпадает с удалением источника высокой температуры. Основная причина данного свойства – высокое содержание хлора. Это способствует улучшению пожарной безопасности построенных объектов.

ПВХ не проводит электричество и, таким образом, идеален в качестве изоляционного материала. Основной чертой строительных материалов из ПВХ является их долговечность.

Опять же ПВХ существенно дешевле конкурирующих материалов. Стойматериалы из ПВХ легче, чем стойматериалы из бетона, железа и стали. Это вновь приводит нас к мысли об экономической выгоде – на обработку продукции из ПВХ затрачивается меньше энергии, меньше транспортных услуг (а, следовательно, и топлива). Долговечность материала также позволяет экономить – трубы, окна и т.д. приходится менять реже. Теплоизоляционные свойства ПВХ позволяют затрачивать меньше энергии на отопление помещений.

Применение материалов из ПВХ в строительстве на сегодняшний день действительно очень распространено. Внутренние водостоки ранее всегда монтировались из оцинкованных труб или из чугунных постепенно их стали заменять на трубы из ПВХ. Они были гораздо легче и удобнее в использовании, их применяют даже в высотном строительстве. Трубы из ПВХ используются в системе отопления. Температура горячей воды по нормативам в системе отопления 95 %, поэтому трубы из поливинилхлорида нашли здесь свое применение.

Используются рулонные материалы, которые выпускают в виде поливинилхлоридных пленок, заменяющие бумажные обои, глазированную плитку, линкруст [40]. Данные материалы из ПВХ характеризуются тем, что внешняя поверхность их прекрасно моется, визуально длительно сохраняет хороший внешний вид, следует отметить простоту применения и малую стоимость. Но применение в жилых помещениях имеет некоторые ограничения. Пленки имеют различную поверхность, отличающуюся по цвету и фактуре. Поливинилхлоридные кабели нашли применение в электрике. В этом случае используется электроизоляционные свойства ПВХ.

Поливинилхлоридные линолеумы производятся промышленностью основными – на тканевой основе (по ГОСТ 7251–77), на теплозвукоизоляционной войлочной или пористой основе (по ГОСТ 18108–80), безосновными – многослойные однослойные (по ГОСТ 14632–79, по ГОСТ 7251–77) и. В качестве

связующего обычно используют сусpenзионный поливинилхлорид. Пластификаторами являются дибутилфталат, диоктилфталат и диалкилфталат.

Плитки для полов (по ГОСТ 16475–81) из ПВХ изготавливают с помощью прессов из листов, получаемых прессованием или вальцово–каландровым способом. Несколько слоев вальцовых пленок прессуют при температуре 100 – 150°C, под давлением в пресс–формах. Плитки изготавливают размеры 300*300 мм и толщиной 5 мм. Иногда могут быть другие параметры. Плитки обладают высокой износостойкостью, хорошим внешним видом.

Плитки из превинила и препласта, состоящие из поливинилхлорида, используются в строительстве. Горячим прессованием получают превинил, препласт изготавливают холодным прессованием. На внешнюю сторону плитки перед прессованием насыпают крошку из жесткого поливинилхлорида. Крошка проникает на глубину плитки. В результате этого материал приобретает высокую износостойчивость.

Использование в медицине поливинилхлорида происходит более полу века. Благодаря распространению одноразовых инструментов его потребление постоянно растет. Благодаря этому удалось заменить резину и стекло многоразового пользования на одноразовые инструменты. Сегодня ПВХ стал очень популярным полимером в медицине благодаря инертности и химической стабильности. Продукция из него разнообразна и легко изготавливается. Медицинские продукты из ПВХ не трескаются и не протекают, физиологически инертны, могут быть использованы внутри человеческого тела, легко стерилизуются.

Поливинилхлориду удалось пройти бесчисленное количество испытаний во всех странах мира, что способствовала его использованию в здравоохранении.

Перечень медицинской продукции, производимой из ПВХ, довольно разнообразен. Это и трубки для кормления, контейнеры для крови и внутренних органов, катетеры, приборы для измерения давления, блистер – упаковка для таблеток и пилюль, хирургические перчатки и маски, хирургические шины.

Одним из основных требований к медицинской продукции является ее соответствие токсикологическим стандартам. Принятие ПВХ к использованию в медицине странами Евросоюза является свидетельством его полной медицинской безопасности. Материал, используемый в медицине, должен обладать следующим важным свойством – при контакте с разнообразными жидкостями его композиция должна оставаться неизменной, именно таким материалом является ПВХ. Когда полимерный материал контактирует с тканью или кровью пациента, крайне важен показатель химической совместимости. ПВХ характеризуется высокой биосовместимостью, которая постоянно растет, благодаря новым разработкам в технологии его производства. Благодаря своим физическим характеристикам продукты из ПВХ могут обладать высокой прозрачностью, продукции из ПВХ

может быть придана любая цветовая окраска. Продукция из ПВХ также отличается высокой гибкостью и прочностью даже при изменяющихся внешних условиях (например, температуре). ПВХ легко совместим с практически всеми фармацевтическими продуктами. Он также устойчив к воде и химическим реакциям. Из ПВХ легко производить упаковку любой формы, будь то трубы, гибкая или жесткая упаковка.

ПВХ – один из самых дешевых материалов. Это также играет важную роль при выборе материала для применения в производстве медицинской продукции.

ПВХ широко используется в качестве материала для производства автотранспорта. В этой области он является вторым по популярности полимером (после полипропилена).

В автомобилестроении ПВХ используется для производства покрытий, уплотняющих материалов, кабельной изоляции, отделки салона, приборных и дверных панелей, подлокотников и т.д.

Благодаря использованию ПВХ современные автомобили стали обладать лучшими свойствами – увеличился срок эксплуатации, технические характеристики. Средний срок жизни автомобиля в 2000 года составил 17 лет. Около 30 лет назад, срок службы автомобиля равнялся 11 годам. Данный факт означает хорошую экономию природных ресурсов.

Использование в автомобилестроении полимеров вообще и поливинилхлорида в частности ведет к снижению затрат бензина. Полимеры, не уступая традиционным материалам, таким как металл, стекло, по прочности, весят меньше, сохраняя качество деталей и механизмов – без ущерба для внешнего вида и снижая количество топлива, для работы двигателя.

Применение поливинилхлорида повышает безопасность машин. Использование ПВХ применяется при производстве защитных панелей, подушек безопасности и прочего.

Для мебели используется жесткий ПВХ, для напольных покрытий – гибкий материал. Применение ПВХ в обуви, кредитных и телефонных карточках, спортивном оснащении и оборудовании, например для изготовления мячей, палаток, одежды, рюкзаков, сумок.

Широко используется ПВХ и в производстве детских игрушек. Перечень (далеко неполный) игрушек, производимых из ПВХ: куклы, утюта для ванной, надувные пляжные игрушки, «лягушатники», мячи и т.д. В целом можно сказать, что в производстве почти всех «мягких» игрушек используется ПВХ.

Поливинилхлорид отличный материал для дизайнеров, его применение связано с возможностью придания материалу любой формы. Это свойство может применяться для изготовления механизмов автомобиля, деталей интерьера. Последние исследования в производстве полимеров способствовали появлению

новых привлекательных деталей, повторяющих на ощупь натуральную кожу. Использование ПВХ для отделки салона снижает шум во время движения.

ПВХ дешевле традиционных материалов, не уступая им в качестве. Использование ПВХ приводит к значительной экономии денежных средств.

16 кг ПВХ применяется для изготовления нового автомобиля. Использование ПВХ в автомобилестроении оценивается ежегодно в 800 миллионов евро. Сравнивая примерные цены на материалы из поливинилхлорида, цены на автомобили, производственные затраты следует вывод, что примерно 2,5 миллиардов евро на автомобильном рынке составляют затраты на изготовление поливинилхлорида.

Несмотря на спад производства полимерных материалов в РФ в целом, потребность в них остается достаточно большой и в значительной части удовлетворяется за счет импорта (по некоторым видам на 50 – 90 %) [17].

На сегодняшний день весомую долю производства поливинилхлорида в мире составляют производители Китая.

1.2 Физико–химические свойства поливинилхлорида

Поливинилхлорид или ПВХ – это продукт полимеризации винилхлорида с молекулярной массой 9–170 тыс., плотностью 1,35–1,43 г/см³, бесцветный, прозрачный и термопластичный.

Поливинилхлорид переходит из высокоэластического состояния в твердое стеклообразное состояние при снижении температуры до 75–80 °С (для теплостойких марок – до 105 °С) – температура стеклования. Теплопроводность – 0,159 Вт/м·К. Температура плавления – 150–220 °С.

Поливинилхлорид относится к группе трудновоспламеняемых материалов ($K = 0,59–1,9$), индекс распространения пламени при испытании методом радиационной панели $I \geq 20$ [18].

Стоек к нагреванию до + 66°С. При температурах выше 110–120°С начинаются процессы деструкции, сопровождающиеся отщеплением атомарного хлора с последующим образованием хлористого водорода, вызывающего интенсивную деструкцию макроцепей. При внесении в пламя придаёт ему зеленоватый оттенок ввиду присутствия хлора [58].

Поливинилхлорид относится к горючим материалам. Горючие (сгораемые) – это вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления [8]. Температура воспламенения аэрогеля 390 °С; температура самовоспламенения аэрогеля 450 °С; концентрация распространения пламени 250 г/м³. При возгорании в качестве средств тушения используют распыленную воду, воздушно–механическую пену [25].

Смеси летучих веществ, выделяющиеся при горении, представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие из многих химических веществ в газообразной и аэрозольной форме [9].

Разложение полимера сопровождается изменением его цвета от «слоновой кости» до вишнево-коричневого. Для предотвращения этого явления в ПВХ вводят комплекс стабилизаторов, из которых наиболее известны соединения свинца (оксиды, фосфиры, карбонаты), соли жирных кислот, меламин, производные мочевины.

В то же время большое содержание хлора делает ПВХ самозатухающим. ПВХ выпускается в виде порошков, гранул и пластизолей. В зависимости от степени пластификации ПВХ производится в виде винипласта и пластиката.

Предел прочности при изгибе – 80–120 Мпа. Предел прочности при растяжении – 40–50 Мпа. Диэлектрическая проницаемость (при 50 Гц) – 3,5. Удельное электрическое сопротивление – 10^{12} – 10^{13} Ом·м.

Химическая формула: $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$. Вещество было впервые синтезировано более 80 лет назад, с тех пор широко используется в быту и на производстве.

Химические свойства поливинилхлорида следующие: растворим в циклогексаноне, тетрагидрофуране, несколько меньше в ацетоне, бензоле, совсем не растворим в воде, спиртах, углеводородах, стоек в растворе кислот и щелочей [26].

Производится в виде капиллярно-пористого порошка с размером частиц 100 – 200 мкм, получаемого полимеризацией винилхлорида в массе, эмульсии или суспензии. Порошок обладает сыпучестью, и легко перерабатывается.

Жесткие пластмассы (винипласт) и мягкие (пластикат) получают на основе поливинилхлорида. Из ПВХ производят поливинилхлоридное волокно, пластизоли (пасты). Винипласт используется как твердый конструкционный материал, применяемый в строительной сфере, в виде профилей труб, погонажа. Для изготовления пленок, kleенки, шлангов, линолеума применяется пластикат.

Отечественный эмульсионный поливинилхлорид, выпускается в соответствии с ГОСТ 14039–78 [10], и представляет из себя продукт эмульсионной полимеризации винилхлорида, и состоит из наименования продукта – ПВХ и специальных обозначений:

- способ полимеризации – Е (эмulsionная);
- способ переработки из пасты (для пастообразующих марок) – П;
- нижнего предела диапазона величины константы Фикентчера К, которая характеризует его молекулярную массу – первые две цифры;
- показателя насыпной плотности – третья цифра: 0 – не нормируется, 5 – от 0,45 до 0,60 г/см³;
- показателя остатка на сите с сеткой № 0063 – четвертая цифра: 0 – не нормируется; 2 – до 10 %;

– по использованию эмульсионного поливинилхлорида:

М – для изготовления пластифицированных изделий;

Ж – для изготовления жестких изделий;

С – для изготовления вязких паст.

После обозначения марки эмульсионного поливинилхлорида указывают сорт и ГОСТ.

Чистый поливинилхлорид это роговидный материал, который нелегко перерабатывается. Для его использования необходимо смешение с пластификаторами. Свойства полученного продукта ПВХ различные – от жесткого до гибкого пластика, в зависимости от количества добавленного пластификатора, который может присутствовать до 30 % массы.

Физико–химические константы технического винилхлорида совпадают с соответствующими показателями для чистого мономера. Однако для его характеристики обычно приводят данные о содержании в мономере различных примесей, главным образом побочных продуктов синтеза. Концентрация этих примесей в техническом винилхлориде, очищенном методом ректификации, незначительна и часто не превышает 0,01 %. Поэтому их присутствие не оказывается на физико–химических константах винилхлорида, хотя они и отрицательно влияют на полимеризацию [21].

Хорошими диэлектрическими характеристиками обладает материал на основе сусpenзионного ПВХ, тем не менее они ниже, чем у полипропилена, полистирола полипропилена.

Высокую химическую стойкость наблюдают у непластифицированного ПВХ – RPVC, он стоек к действию масел, бензина, разбавленных щелочей и кислот. Растворяется поливинилхлорид при нагревании в органических растворителях – хлорбензоле, дихлорэтане, тетрагидрофуране второполивинилхлорид отличается меньшей химической стойкостью.

Первое получение поливинилхлорида произошло в 1972 году Бауманом, он использовал действие солнечного света на винилхлорид. В 1930 году в Германии был осуществлен промышленный синтез ПВХ.

Поливинилхлорид это синтетический современный, широко распространенный полимер, относящийся к числу базовых полимеров. Производство ПВХ в промышленных масштабах происходит из хлора – 57 % и нефти – 43 %.

ПВХ меньше, в отличие от других базовых полимеров зависит от сырья из нефти. Это факт влияет на ценообразовании материалов из ПВХ.

Основным сырьем для производства ПВХ является получаемый путем электролиза из раствора поваренной соли хлор, и этилен.

Производство ПВХ можно представить в следующем виде: поваренная соль, в процессе электролиза, растворяется в воде и, под воздействием электрического заряда, разлагается на водород, хлор, каустическую соду. Из газа или нефти в процессе, называемого крекингом, производят этилен. Дальнейший этап включает соединение этилена и хлора. В результате получают дихлорид этилена, из которого затем получают мономер винилхлорида, который является базовым элементом в производстве поливинилхлорида.

Молекулы мономера винилхлорида, в процессе полимеризации объединяются в длинные цепочки ПВХ. Получившийся гранулят из ПВХ, является сырьем – в процессе синтеза к нему добавляют вещества для придания материалу самых разнообразных форм и свойств. Эти материалы и определяют такое разнообразие получаемых материалов из ПВХ.

В свою очередь разнообразие получаемых продуктов из поливинилхлорида влияет на широкое использование его в любой сфере жизни – на производстве и в быту.

1.3 Виды поливинилхлорида

1.3.1 Виды поливинилхлорида по способу переработки

Винипласти – это жесткие продукты, которые производят из поливинилхлорида.

Отрицательные моменты применения винипластов, это их недостаточная морозостойкость (-10°C), малая ударная прочность, и небольшая температура применения (не выше $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$).

Применение винипластов наблюдается в производстве листов, труб, профильных изделий, различных плит. Из полимера, стабилизаторов, красителей (так называемых пигментов), смазок, наполнителей, производят необходимые материалы. Модификаторы ударной вязкости применяются для повышения ударной прочности. Перерабатывается в широкий ассортимент изделий методами экструзии, вальцевания и каландрования, или прессованием (в виде сухих смесей) и литьем под давлением (в виде предварительно приготовленных гранул) [58].

Мягкие продукты на основе поливинилхлорида называются пластикатами.

Пластикат – это мягкий ПВХ, который обладает высокой эластичностью в широком диапазоне температур (от -60 до $+100^{\circ}\text{C}$ у наиболее термостойких марок, обычно от -40 до $+80^{\circ}\text{C}$ в зависимости от содержания пластификатора), хорошими диэлектрическими характеристиками, высокой водо-, бензо- и маслостойкостью.

Недостатком пластикатов является склонность пластификаторов к выпотеванию и миграции, а также их возможность экстрагирования жидкими средами, что со временем ухудшает морозостойкость и приводит к потере эластичности. Ассортимент материалов на основе пластикатов чрезвычайно широк –

выпускаются материалы для кабелей, шлангов, изоляции, прокладок, обуви, для литьевых изделий, изделий медицинского назначения.

Винипласт – это жесткий, не пластифицированный листовой поливинилхлорид, содержащий смазывающие добавки (для облегчения переработки) и стабилизаторы (для предотвращения разрушения при эксплуатации и переработке). Иногда в состав винипласта вводят модификаторы (улучшающие некоторые физические свойства), наполнители (изменяющие физико-механические свойства, а так же снижающие стоимость) и красители (для получения цветных изделий).

Винипласт получают путем смешения в смесителях различного типа составляющих частей. После этого смесь или сразу перерабатывают в изделия или сначала получают из нее полуфабрикаты – таблетки, гранулы или в виде листов.

На способ переработки винипласта влияет вид получаемого изделия:

- пленочный винипласт получается при каландрирование провальцованной массы;
- гладкие листы получаются путем прессования пакетов (собранных из пленки) на гидравлических этажных прессах;
- различные мелкие изделия – путем литья гранул (под давлением) на литьевых машинах или прессованием порошкообразной массы или таблеток на гидравлических вертикальных прессах;
- волнистые листы, специализированные изделия и трубы – путем выжимания из гранул на специальных шнековых установках;
- крупные сложные изделия – на формовочных машинах (вакуумное формованием из листов).

Винипласт – непрозрачный термопластичный материал без запаха, который не горит и хорошо поддается разным способам обработки на простых станках. Он хорошо сваривается при помощи сварочного прутка и легко склеивается любым видом клея, приготовленным на основе перхлорвинила или поливинилхлорида; полученные прочные соединения с легкостью поддаются последующей механической обработке. Винипласт приклеивается к деревянным, бетонным и металлическим поверхностям. Это прекрасный диэлектрик. Винипласт имеет высокую химическую стойкость и в промышленности используется для транспортировки и хранения агрессивных газов и жидкостей, для обеспечения защиты металлической аппаратуры (электролизных ванн), для производства воздуховодов, вентиляторов, лабораторной и химической аппаратуры. Винипласт, благодаря своим высоким физическим свойствам, является конструкционным материалом, который широко применяется в строительстве (стеклопакеты, трубы, фитинги, погонаж и др.) и машиностроении. Винипласт не растворяется в этиловом,

метиловом спирте, глицерине, высших и алифатических многочисленных алкоголях, растительных и смазочных маслах, алифатических углеводородах.

Пластикат – это эластичный поливинилхлорид, содержащий до пятидесяти процентов пластификатора (себацинаты, фталаты, трикрезилфосфат и др.), а это значительно упрощает его переработку в различные изделия и делает шире диапазон его практического применения (пленка, клеенка, шланги, линолеум, искусственная кожа и др.).

Как правило, пластикат содержит (в массовых долях): полимер – 100, пластификатор – 5–20, стабилизатор – 2–5 и иногда краситель – 0,1–3. Окрашенный или неокрашенный, он выпускается в виде пленок, лент, гранул, листов и т.д.

Перерабатывается пластикат тремя способами:

– каландрование или литье под давлением – применяется для уплотнения листов и выравнивания их поверхности;

– вальцевание – при нем, вращающиеся в противоположные стороны, валки захватывают жгуты и слои ПВХ, создавая повышенные температуру и давление в зоне вальцов, затем их деформируют и склеивают (термически). В результате всего этого смола ПВХ вальцуется с пленкой из винипласта или другим вторичным или остаточным сырьем поливинилхлорида, которое остается после процесса экструзии пленки. Вальцовка помогает непрерывному деформированию и ориентировке волокон поливинилхлорида вдоль направления вальцевания, а это придает ей улучшение механических качеств.

Пластикаты листовые служат для защиты промышленных помещений и химических объектов, для покрытия транспорта, специального оборудования и сооружений, связанных с радиацией (свалки, полигоны для отходов, АЭС, транспорт); для защиты от коррозии конструкций из металла, электролизных травильных ванн. Также пластикат используется как прокладочный и трудногорючий материал. Он – влагонепроницаемый; атмосферо-, масло-, бензо- и огнестойкий; не реагирует на действие щелочей и кислот. Толщина от 1 до 6мм.

Винипласт и пластикат, по химическому составу, являются термопластами и при повышении температуры обладают быстрым снижением своих механических свойств. Это обусловлено тем, что их молекулярное строение – линейное и молекулы друг с другом имеют малую связь, которая снижается при нагревании. Поливинилхлорид подлежит пятикратной переработке и при этом не теряет своих эксплуатационных качеств.

Путем смешивания с другими полимерами или сополимерами ПВХ можно модифицировать его свойства, в следствии ударная прочность повышается при смешении ПВХ с хлорированным полиэтиленом, хлорированным или сульфохлорированным бутилкаучуком, метилвинилпиридиновым или бутадиен-

нитрильным каучуком, а также с сополимерами стиро–акрилонитрил или бутадиен–стирол–акрилонитрил.

1.3.2 Виды поливинилхлорида по способу получения

Кроме этого все виды поливинилхлорида можно разделить по способу изготовления:

1. Поливинилхлорид, полученный суспензионным способом обозначается как ПВХ–С, он производится во всех странах и имеет широкое применение. В Соединенных Штатах Америки доля суспензионного полимера составляет около 90 % всего ПВХ, в Японии еще выше – около 95 %. Полимер имеет широчайшее использование, перерабатывается практически всеми известными методами (экструзия, каландрирование, литье, экструзия с раздувом и соэкструзия и др.).

Суспензионный метод полимеризации является превалирующим в мире. Процесс получения суспензионного ПВХ состоит в следующем: в реактор–полимеризатор загружают воду, винилхлорид, инициаторы, стабилизаторы эмульсии, антиоксиданты, регуляторы рН и другие необходимые компоненты, проводят полимеризацию с получением суспензии полимера в воде, суспензию дегазируют, фильтруют, полимер высушивают и упаковывают для отправки потребителю. Полимеризация проводится периодическим способом, остальные стадии – непрерывно. Все попытки осуществить суспензионную полимеризацию непрерывным способом, что позволило бы примерно в 2 раза интенсифицировать стадию полимеризации, пока не привели к практической реализации процесса в промышленном масштабе из-за сложностей с коркообразованием в реакторах и неоднородностью качества получаемого полимера. Преимущества способа: легкость отвода тепла реакции, высокая производительность, относительная чистота поливинилхлорида, хорошая совместимость его с компонентами при переработке, широкие возможности модификации свойств поливинилхлорида путем введения различных добавок и изменения параметров режима. Используется суспензионный ПВХ для изготовления оконных, дверных профилей, стеновых панелей, труб, листов, кабелей, профилей, дверной фурнитуры.

2. Эмульсионный поливинилхлорид занимает долю 10 % от всех ПВХ. Во всех регионах мира производится эмульсионный ПВХ (в США и Японии распространен больше, чем в Европе).

Из эмульсионного поливинилхлорида изготавливают только пасты и пластизоли в связи с значительным загрязнением вспомогательными веществами, вводимыми при полимеризации, поэтому из него.

3. Массовый ПВХ – производство которого происходит полимеризацией в массе в две ступени: сначала винилхлорид (содержащий 0,02–0,05 % по массе инициатора) полимеризуют при интенсивном перемешивании, потом вводят дополнительную

массу мономера и инициатора и продолжают полимеризацию при медленном перемешивании и с заданной температурой до степени превращения винилхлорида около 79 °С. Пористые гранулы поливинилхлорида, получаемые в этом процессе, размером от 100 мкм до 300 мкм, различия появляются в результате изменений скорости перемешивания и температуры на первой ступени производства.

Массовый способ производства поливинилхлорида имеет ряд преимуществ перед супензионным способом, это отсутствие стадий выделения и сушки поливинилхлорида, приготовления водной фазы, в результате чего, экономятся, энергозатраты и расходы на обслуживание, денежные средства. Недостатки данного способа сводятся к процессу коркообразования на стенках приборов, затруднению отвода тепла. Образующийся поливинилхлорид при этом неоднороден по молекулярной массе, его термостойкость ниже, чем у поливинилхлорида, полученного первым способом. Такой поливинилхлорид применяется для изготовления различных изделий прессованием, вальцеванием, экструзией.

1.4 Масштабы потребления и утилизации поливинилхлорида

Город Челябинск на протяжении всей своей истории является крупным промышленным мегаполисом, городом «миллионером». На его территории размещены крупные представители промышленности.

За период с 1990 по 2005 года производство полимеров возросло в два раза, а производство металлов – только в полтора раза [35].

На территории Челябинской области ежегодно образуется до 70–74 миллион тонн промышленных отходов. В связи с отсутствием на территории Челябинской области специализированных полигонов для размещения промышленных отходов, отходы III, IV, V классов опасности размещаются на территории земельных отводов промышленных предприятий или частично передаются на вторичную переработку. Всего на территории области размещено 47 крупных шлаконакопителей, отвалов, золошлаконакопителей, хвостохранилищ, а 226 промпредприятий хранят промышленные отходы на территории своих земельных отводов.

По оценочным данным, ежегодно на территории Челябинской области образуется порядка 1,5–1,6 миллион тонн ТБО из жилищ и 0,9 миллион тонн на производстве. Основная часть ежегодно образуемых на территории области ТБО утилизируется путем захоронения.

Всего на территории Челябинской области размещено 670 мест захоронения ТБО, из них три полигона (Озерский, Снежинский, Локомативный), отвечающих экологическим и санитарно-эпидемиологическим требованиям, а остальные – свалки, согласованные органами местного самоуправления, отведенные и эксплуатируемые без выполнения необходимых проектно-изыскательских и строительных работ.

Из общего количества образовавшегося в Челябинской области бытового мусора, вывезено на мусоросортировочную станцию только 73556,0 куб. м, или 4,9 %, при 9,0 % по Российской Федерации (2006 год) [12].

Остальная часть вывезена для прямого захоронения. Только на Челябинскую городскую свалку в 2007 году для захоронения поступило 377811,92 тонны ТБО и 125934,63 тонны промышленных и строительных отходов III, IV, V классов опасности.

На территории Челябинской области ведущими отраслями промышленности по накоплению токсичных отходов остаются черная и цветная металлургия, теплоэлектроэнергетика. Наибольший объем отходов производства и потребления образуется в металлургии.

Только на объектах длительного хранения отходов IV, V классов опасности ОАО «ММК» в 2007 году размещено 33130444,400 тонн (2006 год – 29130656,000 тонн). На территории Саткинского района Челябинской области размещены ОАО «Комбинат “Магнезит”» и ООО «Бакальское рудоуправление», образующие в год более 20,0 миллион тонн промышленных отходов. Из них 98 % составляют вскрышные породы отработки карьеров горных производств.

Отходы от деятельности промышленных предприятий Челябинской области ежегодно увеличиваются на десятки миллионов тонн и занимают уже более 10 тысяч гектаров территории.

Для справки 2013 год в регионе образовано 106 миллионов тонн отходов промышленного производства, обезврежено из них 45,7 %. При этом, 40 миллион тонн отходов предприятия использовали у себя, 3 миллион тонн передали другим хозяйствам, а более 60 миллион тонн отправились на склады.

Таким образом, каждый год объемы накопленных промышленных отходов возрастают. На начало 2014 года отходы занимали площадь в 10,1 тысяч гектар и составляли 3,2 миллиарда тонн (плюс 3,7 % по сравнению с началом 2013 года).

Наличие большого скопления промышленных отходов непременно ведет к возможности их самовозгорания. Не секрет что ежегодно вспыхивают пожары на городской свалке. Наиболее крупный пожар произошел 16 июня 2013, когда горение продолжалось несколько дней и прекратилось только после проливных дождей. Длительный пожар, по данным специалистов, повлек выброс загрязняющих веществ (углерода (сажа), азота диоксида, серы диоксида, углерода оксида) в атмосферный воздух в концентрациях, превышающих предельно допустимые.

Сегодня можно говорить о повсеместном применении полимерных материалов благодаря их физико-химическими свойствам, водостойкости, химической стойкости, технологичности [29]. В отечественной и в мировой практике первое место среди них принадлежит пленкам. Этот материал имеет ряд преимуществ перед конкурентами. В сельском хозяйстве широкое применение

получила перфорированная пленка, благодаря ее использованию удалось увеличить урожайность многих сельскохозяйственных культур.

Применение поливинилхлоридных материалов для мелиорации экономию затраты на рабочую силу и позволяет добиться хороших показателей урожайности.

Поливинилхлорид – хороший гидроизоляционный материал, в связи с его инертностью и долговечностью, изделия нашли свое применение в гидроизоляционных сооружениях, создаваемых на водохранилищах, что создает отсутствие возможности потерь воды.

Трубы из поливинилхлорида разнообразного диаметра позволяют создавать различные сложные поливочные комплексы, что вносит положительный вклад в урожайность культурных растений.

На предприятиях по содержанию скота стало возможным создавать автономные системы, обеспечивающие животных питьем и едой в непрерывном режиме. Благодаря долговечности данных изделий и удлиненного срока службы удается выстроить максимально экономическую модель сельскохозяйственных мероприятий.

Но не только промышленные предприятия вносят вклад в возможности горения и выброса вредных веществ в атмосферу. Печально известное событие 2009 года в Пермском ночном клубе «Хромая лошадь», унесло из жизни 156 человек, еще 78 человек пострадали. Возгорание по ссылкам на официальные источники произошло из-за нарушения правил пожарной безопасности при использовании пиротехники, версия теракта была отклонена [30]. По другой версии, причиной пожара стало короткое замыкание [24].

Ситуацию усугубила отделка стен и потолка из поливинилхлорида. Причиной смерти людей, в большинстве случаев, стало отравление угарным газом.

В январе 2015 года в г. Карабулак Новосибирской области произошел пожар в офисном здании, во время которого произошло возгорания обшивки стен из ПВХ. К счастью обошлось без жертв. Пластиковые панели из ПВХ, окна используются не только в офисных помещениях, но и в жилых домах, поэтому возможность их возгорания представляет реальную угрозу.

1.5 Пожароопасность ПВХ

В России ежегодно происходит более 200 тысяч пожаров, убытки, приносящие пожары уничтожают ценностей на 45 миллиардов рублей, людские жертвы превышают 18 тысяч человек, количество людей получивших травмы не поддается подсчету [20].

Широкий ассортимент отделочных материалов изготавливается из поливинилхлорида. В связи с этим вопрос пожарной безопасности материалов из

ПВХ является актуальным. Кроме того многие полимерные материалы отличаются повышенной пожарной опасностью [29].

Органические по природе, полимерные материалы, имеют высокий потенциал для инициации и распространению пожара, проявлению опасных факторов пожара, которые несут человеческие жертвы и финансовый убыток.

Согласно Государственной противопожарной службы и полученным статистическим данным МВД РФ в 1998 году имело место 265925 пожаров, финансовые убытки которых достигли 23,5 миллиардов рублей. Что достигло 5 % общего бюджета России 1999 года или почти 1 % валового внутреннего продукта. Убытки от пожаров в России более чем в 10 раз превосходят сумму средств, выделяемых в бюджете для Государственной противопожарной службы (около 2,4 миллиарда рублей) [45].

В расчете на 1 миллион человек населения, по числу жертв от пожаров Россия занимает первое место, в 10 – 12 раз превосходя по этому показателю другие страны [2, 22].

Начало изучения экологических аспектов пожара были положены еще в 1964 году работами Карслоу Х.С. и Егера Д.К. [27]. С каждым годом разнообразие полимерных материалов в быту и в производственной деятельности человека, без сомнения растет, в связи с чем, увеличивается опасность их самопроизвольного воспламенения.

Наиболее глубокие теоретические и экспериментальные исследования осуществлены в отношении горения конденсированных полимеров, используемых в технике в качестве твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ. В создание теории горения конденсированных систем такого типа большой вклад внесли Беляев А.Ф., Похил П.Ф., Андреев К.К., Лейпунский О.И. и другие. Теория горения конденсированных систем плодотворно развивается на базе фундаментальных работ Семенова П.Н., Зельдовича Я.Б., Франк–Каменецкого Д.А. и других советских исследователей.

Проанализировав большое количество предлагаемых установок, стендов, приборов для проведения опытов, связанных с изучением процессов горения полимерных материалов, следует вывод, что для полного всестороннего анализа процессов горения нужна установка, объединяющая в себе возможность выявления всех разнообразных параметров. При этом исследование должно быть направлено не на отдельный полимер, а на характеристики, отражающие возможность определения различных параметров большинства полимерных многослойных материалов [11].

Основная часть экспериментальных приборов не дает возможности всесторонней, разнообразной оценки пожароопасности отделочных материалов и

строительных товаров, кроме того, они занимают большой объем помещения, и не отвечают требованиям безопасной эксплуатации [38].

К опасным факторам пожара, оказывающим пагубное действие на людей и имущество, относятся (статья 9 Федерального закона № 123-ФЗ [31]):

- 1) искры и пламя;
- 2) тепловой поток;
- 3) высокая температура окружающей среды;
- 4) повышенная концентрация токсичных термического разложения и продуктов горения (CO , CO_2 , HCl , HCN , COCl_2 , NO_2 , H_2S);
- 5) низкое содержание кислорода;
- 6) низкая видимость в дыму.

К сопутствующим проявлениям негативных факторов пожара относятся (статья 9 Федерального закона № 123-ФЗ [68]):

1) части разрушившихся зданий, осколки, сооружений, транспортных средств, строений, оборудования, технологических установок, изделий, агрегатов, и иного имущества;

2) токсичные и радиоактивные материалы и вещества, которые попадают в окружающую среду из разрушенных технологических установок, агрегатов, оборудования, изделий и иного имущества;

3) на токопроводящие части технологических установок осуществляют вынос высокого напряжения, изделий, оборудования, агрегатов, иного имущества;

- 4) опасные свойства взрыва, произошедшего вследствие пожара, огня;

- 5) воздействие веществ, применяемых для тушения огня.

Основные процессы горения обычных полимерных материалов делятся на газовое и гетерогенное горение, или тление.

В случае газового горения основное количество тепла, необходимого для поддержания независимой химической реакции горения, выделяется в виде газа при химической реакции окисления продуктов деструкции полимера в виде газа. При этом точка максимальной скорости образования энергии (газовое пламя) обычно находится на расстояние миллиметров от поверхности полимера, и более, в зависимости от условий горения. Внешняя поверхность поливинилхлорида остается более холодной, по сравнению с областью газового пламени. При тлении все теплообразование, в основном, происходит в поверхностном слое конденсированной фазы. Здесь отмечаются наибольшие температуры.

При горении поливинилхлорида, имеет место химическая реакция окисления я кислородом, находящимся в воздухе, а горючим веществом выступает газообразные промежуточные вещества – продукты разрушения полимера и водород. Окончательными продуктами данной реакции выступают вода и углекислый газ. В случае неполном окисления продукты тления это угарный газ (CO).

Пожароопасность – комплексный показатель, включающий три основные характеристики: горючесть, дымообразование и токсичность летучих веществ, выделяющихся при пожаре. Характеристики горения связаны с составом горючих смесей, и видов компонентов смеси, наличием катализитических добавок, давлением, начальной температурой и другими параметрами [1].

Поливинилхлорид – продукт полимеризации хлористого винила, относится к группе трудновоспламеняемых материалов ($K = 0,59\text{--}1,9$), индекс распространения пламени при испытании методом радиационной панели $I \geq 20$ [18]. Практически все ПВХ материалы относятся к материалам с высокой дымообразующей способностью ($D_{max} > 500 \text{ Нп}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$) [18]. Несмотря на стандартные характеристики, материалы, изготовленные разными производителями, могут сильно отличаться друг от друга, из-за разного содержания наполнителей.

Воспламенение твердых полимеров в среде газообразного окислителя, например, кислорода воздуха, чаще всего рассматривают с позиции теории воспламенения в газовой фазе [29].

Пламя – это видимая часть пространства (пламенная зона), внутри которой протекает процесс окисления (горения) и происходит тепловыделение, а также генерируются токсичные газообразные продукты горения, и поглощается забираемый из окружающего пространства кислород. Кроме того, в границах этой части пространства (зоны) образуется специфическая дисперсная среда, особые оптические свойства которой обусловлены процессами рассеяния энергии световых волн вследствие их многократного отражения от мельчайших твердых (жидких) частиц. Этот процесс образования дисперсной среды, ухудшающей видимость, принято называть процессом дымообразования.

По отношению к объему помещения, заполненному газом, пламенную зону можно рассматривать, с одной стороны, как «источник», поставляющий в помещение тепловую энергию и токсичные продукты горения, а также мельчайшие твердые (жидкие) частицы, из-за которых ухудшается видимость. С другой стороны, пламенную зону можно рассматривать как «сток», в который уходит кислород из помещения [54].

Многочисленными исследованиями [19, 28, 36, 46, 51] установлено, что во влажной атмосфере вторую степень ожога вызывает воздействие температуры 55 °C в течение 20 секунд и 70 °C – в течение 1 секунды, а плотность лучистых тепловых потоков 3500 Вт·м⁻² вызывает ожоги дыхательных путей и открытых участков кожи практически мгновенно. К летальному исходу приводят следующие объемные концентрации токсичных веществ в воздухе: 1,0 % окиси углерода (CO) за 2–3 минуты, 5 % двуокиси углерода (CO₂) – за 5 минут. При объемной концентрации хлористого водорода (HCl) 0,01–0,015 % останавливается дыхание. При снижении концентрации кислорода в воздухе с 23 до 16 % ухудшаются двигательные функции

организма, а мускульная координация нарушается до такой степени, что самостоятельное движение людей становится невозможным. Снижение концентрации кислорода до 9 % приводит к смерти через 5 минут.

Неполные продукты горения, такие как угарный газ негативно воздействуют на дыхательный центр человека, в результате соединения с гемоглобином крови образуется неактивный комплекс – карбоксигемоглобин, вызывающий нарушение доставки кислорода к тканям организма. Выделяется при горении полимерных материалов, в том числе поливинилхлорида. Выделению способствует медленное горение и недостаток кислорода, приводя к быстрой потере сознания, удушью, что во время эвакуации людей из зоны пожара может значительно усложнить мероприятия по спасению людей и увеличить число жертв. Побочные продукты горения полимеров – формальдегид, для организма человека он опасен своим прямым действием и за счет метаболитов, которые образуются, попадая в организм и окисляясь в муравьиную кислоту, или восстанавливаются до метанола. Вдыхание паров формальдегида отрицательно влияет на работу дыхательной, зрительной, нервной систем, то есть, формальдегид угнетает весь организм, вызывая аллергию, злокачественные опухоли, лейкемию и различные мутации в организме человека. Еще один продукт неполного горения полимерных материалов – винилхлорид, который оказывает канцерогенное действие на организм человека. По результатам токсико-гигиенических исследований установлено, что винилхлорид оказывает токсико-иммунное действие на организм, что проявляется в нарушении центральной нервной системы, повреждении костной системы и сосудистых патологий, поражений соединительной ткани, изменений иммунной системы, развитии опухолей [3]. Кроме того, винилхлорид обладает мутагенным действием.

Еще один продукт горения поливинилхлорида – хлористый водород – бесцветный газ с резким запахом; при поглощении влаги образует туман, состоящий из мельчайших капелек соляной кислоты. Хлороводород образуется при горении хлорсодержащих полимеров. Более всего продуцирует этот газ поливинилхлорид (ПВХ); выделение токсиканта начинается при сравнительно низких температурах и усиливается по мере повышения температуры горения. Наиболее опасной для человека является газообразная форма хлороводорода [35]. Действие хлороводорода основано на том, что соприкасаясь с влажным глазным яблоком, превращается в соляную кислоту, что в свою очередь ведет к снижению возможности ориентации человека. Вызывает спазмы дыхания, воспалительные отеки и, как следствие, нарушение функции дыхания. Его выраженное аллогенное действие за счет способности раздражать рецепторы кожи, глаз, верхних дыхательных путей, приводит в условиях пожарах к резкому изменению поведения людей, панике, дезориентации, что затрудняет спасательные работы при ликвидации последствий

техногенных аварий. В высоких концентрациях хлористый водород может вызвать развитие токсического отека легких.

При неполном горении ПВХ может образовываться оксид углерода – газ без цвета и запаха; плотность по воздуху – 0,97; почти не поглощается активированным углем. Оксид углерода образуется при неполном сгорании углерод содержащих веществ ($2C + O_2 \rightarrow 2CO$). При высоких температурах или в присутствии катализаторов вступает в реакции с хлором, с образованием карбонил хлорида (фосгена), с металлами – с образованием карбонилов металлов. Оксид углерода интенсивно образуется в условиях недостатка кислорода в зоне горения; медленное горение резко повышает выход ядовитого газа.

Ряд хлорсодержащих полимерных материалов, в том числе поливинилхлорид в условиях пожара при термоокислительной деструкции способен поставлять в атмосферу в зоне горения карбонилхлорид ($COCl_2$) – фосген. В продуктах горения он встречается практически всегда, но чаще в умеренных и низких концентрациях.

При горении наблюдаются высокие уровни выделения не только CO, но и CO_2 .

Углекислый газ, диоксид углерода тоже бесцветный газ слегка кисловатого вкуса и запаха примерно в полтора раза тяжелее воздуха. Будучи естественным стимулятором дыхания и сердечной деятельности этот газ, учащая и усиливая дыхание, способствует более интенсивному проникновению в организм других летучих продуктов из зараженной атмосферы в условиях пожара.

Наличие большого количества продуктов деструкции как в газовой, или в конденсированной, в предпламенной области, в процессе горения полимерных веществ усложняет процесс прогнозирования и анализа горения полимеров. Опыты в лаборатории, по изучению процессов горения полимеров, при которых невозможно исследовать все химические особенности данных систем полимеров.

Проблема неконтролируемого горения полимерных соединений является довольно актуальной на сегодняшний день, но, к сожалению, достигнуть абсолютной негорючести веществ не представляется возможным. Поэтому опасность вовлечения поливинилхлоридных материалов при пожаре сохраняется не разрешенной. Масштабность пожара помещений, в которых присутствуют полимерные материалы, будет зависеть от дополнительных условий, возникших в момент возгорания. Следовательно, способность многослойных материалов распространять горение необходимо определять как одну из важных характеристик пожарной опасности [52]. Основная часть пожаров возникает от малокалорийных источников огня и тепла. Такими могут быть свечи, спички, сигареты, короткое замыкание. Для предотвращения возникновения пожара важно снизить горючесть поливинилхлорида, чтобы он медленнее загорался, пламя медленнее распространялось. Для возгорания необходимо создать жесткие условия. Это

возможно добиться, используя более высокие значения потока энергии, температур, и т.д.

1.6 Постановка задач исследования

С учетом вышеизложенных данных указанных ранее, наши были сформулированы задачи:

- определить факторы, способствующие самовозгоранию;
- изучить методики исследования характеристик горения поливинилхлорида, в том числе с обработкой 50 % раствором гидрокарбоната натрия и 50 % раствором хлорида натрия;
- предложить способы снижения пожарной опасности материалов из ПВХ.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования является образец напольного покрытия из поливинилхлорида толщиной до 2,2 миллиметра, плотностью 2,900 кг/куб. м, коричневого цвета, однородной структуры, изготавливаемый предприятием – Фирма IVC N.V., Бельгия.

Для испытаний были изготовлены 36 образцов размерами 190*1000 мм, 21 образцов, имеющих форму квадрата со стороной 165 мм, и 21 образец со стороной 40 мм.

2.2 Методы исследования

Сущность исследования заключалась в определении горючести, воспламеняемости и дымообразующей способности чистого материала и образцов, обработанных 50 % раствором гидрокарбоната натрия и 50 % раствором хлорида натрия.

2.2.1 Исследование горючести

Испытания проведены согласно ГОСТ 30244–94 «Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть» (второй метод испытаний). Сущность метода заключается в определении группы горючести строительных однородных и слоистых материалов при воздействии пламенем газовой горелки в течение 10 минут.

Ход испытания:

В соответствии с инструкцией проводилось три испытания необработанного материала, три испытания после обработки образца напольного покрытия 50 % раствором гидрокарбоната натрия и три испытания после обработки 50 % раствором хлорида натрия. Каждое из трех опытов заключалось в одновременном испытании четырех образцов материала.

Необходимым условием начала работы является проверка системы измерения температуры дымовых газов. Последовательность действий заключается в включении измерительных приборов и подачи воздуха. Данные действия осуществляются при неработающем источнике зажигания и закрытой дверце камеры сжигания. Отклонение показаний каждой из четырех термопар от их среднего арифметического значения должно составлять не более 5 °C.

Производилось взвешивание четырех образцов, затем их помещали в держатель, и вносили в камеру сжигания.

После включения измерительные приборы, подачи воздуха, вытяжной вентиляции, источника зажигания, по инструкции закрывали дверцу камеры.

На образец пламени воздействуют в течении десяти минут от источника зажигания. По истечении 10 минут источник зажигания выключали. При наличии признаков тления или появлении пламени обозначают продолжительность самостоятельного горения (тления). Опыт считают законченным после остывания материалов до температуры окружающей среды.

После завершения эксперимента извлекали образцы из камеры сжигания после того, как выключали подачу воздуха, вытяжную вентиляцию, измерительные приборы.

В проведенных опытах определяли следующие показатели:

- температуру дымовых газов;
- продолжительность самостоятельного горения и (или) тления;
- длину повреждения образца;
- массу образца до и после испытания.

В процессе проведенных опытов, фиксируют температуру дымовых газов не два раза в минуту по показаниям всех четырех термопар, установленных в газоотводной трубе, и отмечают продолжительность самопроизвольного горения образцов (при наличии пламени или признаков тления).

При испытании фиксируют также следующие показатели:

- время достижения максимальной температуры дымовых газов;
- переброс пламени на торцы и необогреваемую поверхность образцов;
- сквозное прогорание образцов;
- образование горящего расплава;
- внешний вид образцов после испытания: осаждение сажи, изменение цвета, оплавление, спекание,
- усадка, вспучивание, коробление, образование трещин и т.п.;
- время до распространения пламени по всей длине образца;
- продолжительность горения по всей длине образца.

Все описанные действия повторялись после обработки 12 образцов раствором 50 % гидрокарбоната натрия и после обработки 12 образцов 50 % раствором хлорида натрия.

Результаты опыта оценивались в соответствии с Федеральным законом № 123-ФЗ от 22.07.2008, по которому горючие строительные материалы подразделяются на следующие группы:

1. Слабогорючие (Г1), материалы, которые проявляют температуру дымовых газов не более 135 °С, их степень повреждения по длине испытываемого образца составляет не более 65%, степень повреждения по массе испытываемого материала составляет не более 20%, время самостоятельного горения равно 0 секунд;

2. Умеренногорючие (Г2), материалы, которые проявляют температуру дымовых газов не более 235 °С, их степень повреждения по длине испытываемого образца составляет не более 85 %, степень повреждения по массе испытываемого материала составляет не более 50 %, время самостоятельного горения равна 30 секунд;

3. Нормальногорючие (Г3), материалы, которые проявляют температуру дымовых газов не более 450 °С, их степень повреждения по длине испытываемого образца составляет превышает 85 %, степень повреждения по массе испытываемого материала составляет не более 50 %, время самостоятельного горения равно 300 секунд;

4. Сильногорючие (Г4), материалы, которые проявляют температуру дымовых газов более 450 °С, их степень повреждения по длине испытываемого образца составляет выше 85 %, степень повреждения по массе испытываемого материала составляет выше 50 %, время самостоятельного горения больше 300 секунд;

Для материалов, которые относятся к группам горючести Г1 – Г3, не могут быть допущены появление горящих капель расплава при испытании (для материалов, относящихся к группам горючести Г1 и Г2, не допускается образование капель расплава). Для негорючих строительных материалов остальные показатели пожарной опасности не определяются и не нормируются.

2.2.2 Определение воспламеняемости

Испытания проведены согласно ГОСТ 30402–96. «Материалы строительные. Методы испытаний на воспламеняемость».

Сущность метода заключается в определении группы воспламеняемости строительных отделочных материалов при воздействии пламенем газовой горелки. Порядок проведения испытаний в соответствии с ГОСТ 30402–96.

Ход испытания:

Опытный материал для испытания, кондиционированный, обрабатывают листом алюминиевой фольги номинальной толщины 0,2 мм, в центре которого вырезано отверстие диаметром 140 мм. При этом центр отверстия в фольге должен совпадать с центром экспонируемой поверхности образца, как показано на рисунке 1.

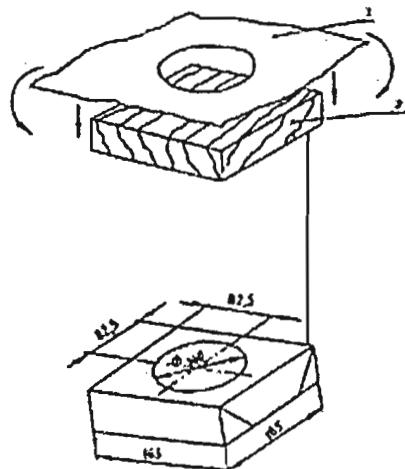


Рисунок 1 – Подготовка образца к испытанию
1 – алюминиевая фольга; 2 – образец

Образец для испытания устанавливаем в держатель на подвижную платформу и производим регулировку противовеса. После этого держатель с образцом для испытания заменяем держателем с образцом – имитатором.

Устанавливаем подвижную горелку в исходное положение, регулируем расход газа (19 – 20 мл/мин) и воздуха (160 – 180 мл/мин), подаваемых в подвижную горелку. Для вспомогательной горелки длина факела пламени составляет примерно 15 мм.

Включаем электропитание и по изменяющему термоэлектрическому преобразователю задаем установленную при калибровке величину термоЭДС, соответствующую ППТП 30 кВт/м².

После достижения заданной величины термоЭДС установку выдерживаем в этом режиме не менее 5 минут. При этом величина термоЭДС, зафиксированная по контролирующему термоэлектрическому преобразователю, должна отличаться от полученной при калибровке не более чем на 1 %.

Помещаем экранирующую пластину на защитную плиту, заменяем образец – имитатор на образец для испытания, включаем механизм подвижной горелки, удаляем экранирующую пластину и включаем регистратор времени.

Время проведения этих операций должно составлять не более 15 секунд.

При воспламенении образца или по истечении 15 минут испытание прекращаем. Для этого помещаем экранирующую пластину на защитную плиту, останавливаем регистратор времени и механизм подвижной горелки, удаляем держатель с образцами, помещаем на подвижную платформу образец – имитатор, убираем экранирующую пластину.

Устанавливаем величину ППТП 20 кВт/м², если в предыдущем испытании зафиксировано воспламенение, или 40 кВт/м² при его отсутствии. Повторяем все операции.

Если при ППТП 20 кВт/м² зафиксировано воспламенение, уменьшают величину ППТП до 10 кВт/м² и повторяют операции.

Если при ППТП 40 кВт/м² воспламенение отсутствует, устанавливают величину ППТП 50 кВт/м² и повторяют операции.

После определения двух величин ППТП, при одной из которых наблюдается воспламенение, а при другой – отсутствует, задают величину ППТП на 5 кВт/м² больше той величины, при которой воспламенение отсутствует, и повторяют операции на трех образцах.

Если при ППТП 10 кВт/м² зафиксировано воспламенение, то следующее испытание проводят при ППТП 5 кВт/м².

В зависимости от результатов испытаний величину ППТП увеличивают на 5 кВт/м² (при отсутствии воспламенения) или уменьшают на 5 кВт/м² (при наличии воспламенения) и повторяют операции на двух образцах.

Для каждого испытанного образца фиксируют время воспламенения и следующие дополнительные наблюдения: время и место воспламенения; процесс разрушения образца под действием теплового излучения и пламени; плавление, всучивание, расслоение, растрескивание, набухание либо усадка.

Последовательность опыта повторяется с образцами обработанными 50 % раствором гидрокарбоната натрия и хлорида натрия. Вместо возможного использования 45 образцов в ходе опыта задействован 21 образец, так как воспламенение в каждом опыте происходило при величине критической поверхностной плотности теплового потока 25 кВт/м².

Оценка полученных данных проводится в соответствии с Федеральным законом от 22.07.2008 № 123-ФЗ, в котором обозначено, что по воспламеняемости горючие строительные материалы (в том числе напольные ковровые покрытия) в зависимости от величины критической поверхностной плотности теплового потока подразделяются на следующие группы:

- 1) В1 – трудновоспламеняемые, имеющие величину критической поверхностной плотности теплового потока более 35 киловатт на квадратный метр;
- 2) В2 – умеренноспламеняемые, имеющие величину критической поверхностной плотности теплового потока не менее 20, но не более 35 киловатт на квадратный метр;
- 3) В3 – легковоспламеняемые, имеющие величину критической поверхностной плотности теплового потока менее 20 киловатт на квадратный метр.

2.2.3 Определение дымообразования

Порядок проведения испытаний проводится в соответствии с ГОСТ 12.1.044–89.

Ход испытания:

Испытание образцов проводят в двух режимах: в режиме тления и в режиме горения с использованием газовой горелки (длина пламени горелки 10 – 15 мм).

Установка для определения коэффициента дымообразования, приведенная на рисунке 2.

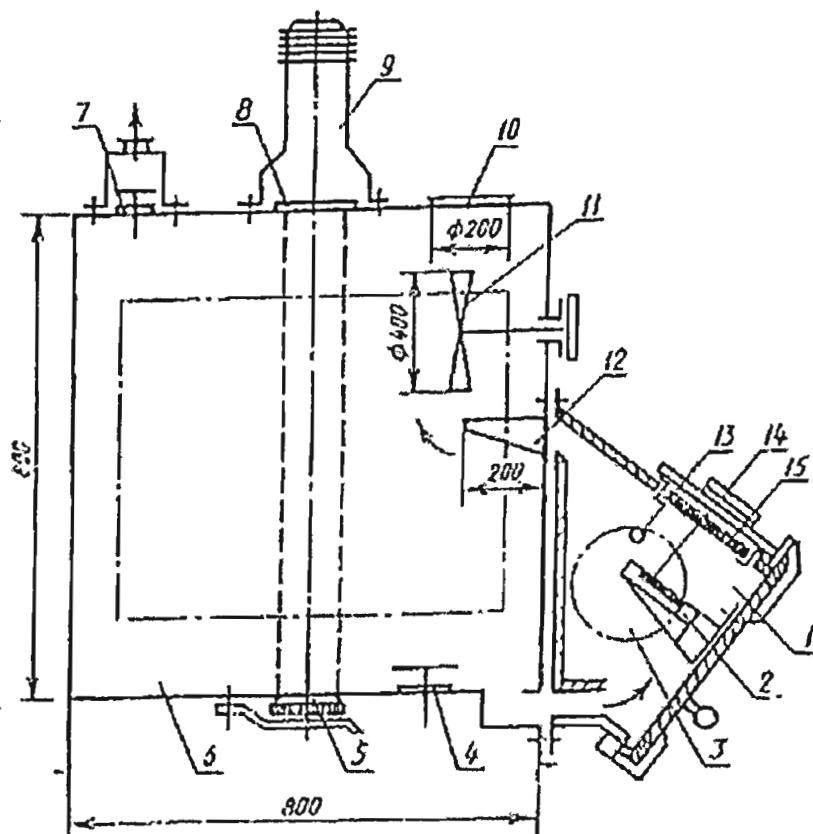


Рисунок 2 – Установка для определения коэффициента дымообразования

1 – камера сгорания; 2 – держатель образца; 3 – окно из кварцевого стекла; 4, 7 – клапаны продувки; 5 – приемник света; 6 – камера измерений; 8 – кварцевое стекло; 9 – источник света; 10 – предохранительная мембрана; 11 – вентилятор; 12 – направляющий козырек; 13 – запальная горелка; 14 – вкладыш; 15 – электронагревательная панель

Включают электропитание установки в таком режиме, чтобы плотность теплового потока, падающего на образец, составляла $35 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$. Контролируют плотность падающего теплового потока с помощью теплоприемника типа Гордона с погрешностью не более 8 %.

Включают источник и приёмник света. Устанавливают начальное значение светопропускания, соответствующее верхнему пределу измерений регистрирующего прибора и принимаемому за 100 %.

Подготовленный образец помещают в лодочку из нержавеющей стали. Открывают дверцу камеры сгорания и без задержки устанавливают лодочку с образцом в держатель, после чего дверцу закрывают.

Испытание прекращают при достижении минимального значения светопропускания.

При испытаниях в режиме трения образцы не должны самовоспламеняться. В случае самовоспламенения образца последующие испытания проводят при уменьшенном на $5 \text{ кВт}\cdot\text{м}^{-2}$ значении плотности теплового потока. Плотность теплового потока снижают до тех пор, пока не прекратится самовоспламенение образца во время испытания.

По окончании испытания лодочку с остатками образца вынимают из камеры сгорания. Установку вентилируют в течение 3–5 минут, но не менее чем требуется для достижения исходного значения светопропускания в камере измерений.

В каждом режиме испытывают по пять образцов.

В результате испытания рассчитывают коэффициент дымообразования (D_m) в $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ по формуле 1:

$$D_m = \frac{V}{Lm} \ln \frac{T_0}{T_{min}}, \quad (1)$$

где V – вместимость камеры измерения, м^3 ;

L – длина пути луча света в задымленной среде, м;

m – масса образца, кг;

T_0 , T_{min} – соответственно значения начального и конечного светопропускания, %.

Для каждого режима испытаний определяют коэффициент дымообразования как среднее арифметическое по результатам пяти испытаний.

За коэффициент дымообразования исследуемого материала принимают большее значение коэффициента дымообразования, вычисленное для двух режимов испытания.

Сходимость и воспроизведилось метода при доверительной вероятности 95 % не должна превышать 15 %.

Условия и результаты испытаний регистрируют в протоколе.

Оценку полученных данных проводят в соответствии с Федеральным законом № 123-ФЗ от 22.07.2008, где деление по дымообразующей способности горючих строительных материалов в зависимости от значения коэффициента дымообразования, осуществляется на следующие группы:

- 1) с малой дымообразующей способностью (Д1), имеющие коэффициент дымообразования менее 50 квадратных метров на килограмм;
- 2) с умеренной дымообразующей способностью (Д2), имеющие коэффициент дымообразования не менее 50, но не более 500 квадратных метров на килограмм;

3) с высокой дымообразующей способностью (ДЗ), имеющие коэффициент дымообразования более 500 квадратных метров на килограмм.

Вторая часть испытания проводилась после обработки образцов 50% раствором гидрокарбоната натрия и 50 % раствором хлорида натрия.

В опыте было использовано 30 образцов.

Глава 3 Результаты эксперимента

3.1 Исследование горючести

В результате проведенного исследования получены данные, представленные в таблицах. В таблице 1 предоставлены результаты опыта над необработанными образцами линолеума, в таблице 2 предоставлены результаты полученные после обработки образцов 50 % раствором гидрокарбоната натрия, в таблице 3 предоставлены результаты полученные после обработки образцов 50 % раствором хлорида натрия.

Таблица 1 – Данные, полученные при горении необработанных образцов

№ испытания	Температура дымовых газов – T , °C	Самостоятельный горения – t , с	Повреждение плит по длине, мм					Масса образца, г		
			1	2	3	4	Среднее арифметическое значение	Масса четырех плит до испытания – m_n	Масса четырех плит после испытания – m_k	Потеря массы образца – $\Delta m = m_n - m_k$
I	225	29	832	827	843	828	832,5	2249	1138	1113
II	230	30	853	847	849	849	849,5	2249	1147	1108
III	232	30	847	849	852	851	849,8	2244	1131	1119
S*	229	29,7	844	841	848	842,7	843,9	2247,3	1138,7	1113,3

*S – среднее арифметическое

Таблица 2 – Данные, полученные при изучении образцов, обработанных 50% раствором гидрокарбоната натрия

№ испытания	Температура дымовых газов – T , °C	Самостоятельный горения – t , с	Повреждение плит по длине, мм					Масса образца, г		
			1	2	3	4	Среднее арифметическое значение	Масса четырех плит до испытания – m_n	Масса четырех плит после испытания – m_k	Потеря массы образца – $\Delta m = m_n - m_k$
I	205	29	824	812	833	831	825,0	2248	1151	1097
II	234	30	837	850	847	846	845,0	2219	1112	1107
III	231	29	841	852	849	851	848,2	2237	1124	1113
S*	223,3	29,3	834	838	843	842,7	839,4	2234,7	1129	1105,7

*S – среднее арифметическое

Таблица 3 – Данные, полученные при изучении образцов, обработанных 50% раствором хлорида натрия

№ испытания	Температура дымовых газов – T , °C	Самостоятельный горения – t , с	Повреждение плит по длине, мм					Масса образца, г		
			1	2	3	4	Среднее арифметическое значение	Масса четырех плит до испытания – m_k	Масса четырех плит после испытания – m_k'	Потеря массы образца – $\Delta m = m_k - m_k'$
I	227	30	851	849	854	846	850,0	2221	1111	1110
II	232	30	836	839	852	847	843,5	2251	1142	1109
III	229	30	842	839	829	841	837,8	2240	1137	1103
S*	229,3	30	843	842,3	845	844,7	843,7	2237,3	1130	1107,3

*S – среднее арифметическое

Обобщенные результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты экспериментального определения группы горючести в зависимости от вида обрабатываемого вещества

Измеряемый параметр	Вид испытания		
	Образцы без обработки	После обработки 50 % раствором	После обработки 50 % раствором
		NaHCO ₃	NaCl
Температура дымовых газов, °C	229	223,3	229,3
Время самостоятельного горения, с	29,7	29,3	30
Степень повреждения по длине, %	84,4	83,9	84,4
Степень повреждения по массе, %	49,54	49,47	49,49

Подвергнутые испытаниям образцы напольного покрытия из поливинилхлорида плотностью 2,900 кг/м³, относятся группе горючести Г2 (умеренногорючие материалы). После обработки материала 50 % раствором гидрокарбоната натрия или 50 % раствором хлорида натрия показатели материала также остался умеренногорючим.

Но следует отметить, что при участии гидрокарбоната натрия температура дымовых газов снизилась на 2,5 %, время самостоятельного горения снизилось на 1,4 %, степень повреждения по длине снизилась на 0,6 %, а повреждение по массе на 0,15 %.

При участии хлорида натрия показатели существенно не изменились – температура дымовых газов увеличилась на 0,1 %, время самостоятельного горения увеличилось на 1 %, степень повреждения по длине осталась без изменений, а степень повреждения по массе уменьшилась на 0,1 %.

3.2 Результаты определения воспламеняемости

С помощью воздействия пламени газовой горелки в ходе эксперимента была определена группа воспламеняемости линолеума без обработки и после обработки 50% раствором гидрокарбоната натрия и хлорида натрия. Полученные данные из поставленного эксперимента продемонстрированы в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты экспериментального определения воспламеняемости образцов до обработки, после обработки 50% раствором гидрокарбоната натрия, и после обработки 50% раствором хлорида натрия

№ образца	Поверхностная плотность теплового потока, кВт	Время до устойчивого пламенного горения, с	Время до устойчивого пламенного горения, с (после обработки 50 % р-ром гидрокарбоната натрия)	Время до устойчивого пламенного горения, с (после обработки 50 % р-ром хлорида натрия)	Критическая поверхностная плотность теплового потока, кВт/м ²
1	30	79	90	81	
2	25	195	226	191	
3	25	199	228	195	
4	25	188	236	202	25
5	20	отсутствует	отсутствует	отсутствует	
6	20	отсутствует	отсутствует	отсутствует	
7	20	отсутствует	отсутствует	отсутствует	

Из представленных данных следует вывод, что, несмотря на то, что обработка 50 % раствором гидрокарбоната натрия и 50 % раствором хлорида натрия не меняет основной показатель воспламеняемости – критическая поверхностная плотность теплового потока остается равна 25 кВт/м², пламенного горения при поверхностной плотности теплового потока 20 кВт не происходит во всех образцах. Все показатели соответствуют умеренноспламеняемым материалам – В2.

Углубленный анализ эксперимента показывает, что время до устойчивого пламенного горения при поверхностной плотности теплового потока 25 кВт образцов, обработанных раствором гидрокарбоната натрия увеличивается на 18,5 %, образцов обработанных 50 % раствором хлорида натрия увеличивается на 1 %. А при поверхностной плотности теплового потока 30 кВт время до устойчивого пламенного горения образцов, обработанных раствором гидрокарбоната натрия

увеличивается на 13,9 %, образцов обработанных 50% раствором хлорида натрия увеличивается на 2,5 %.

3.3 Результаты определения дымообразования

Сущность метода определения коэффициента дымообразования заключается в определении оптической плотности дыма, образующегося при горении или тлении известного количества испытуемого вещества или материала, распределенного в заданном объеме.

Результаты экспериментального определения коэффициента дымообразования представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты экспериментного определения коэффициента дымообразования

Режим испытания	№ образца для испытания	Масса образца, г	Светопропускание, %		Коэффициент дымообразования для каждого образца, м ² /кг
			начальное	конечное	
Тление	1	4,10	100	8,1	395,38
Тление	2	4,20	100	9,3	364,76
Тление	3	4,15	100	9,2	370,83
Тление	4	4,11	100	8,7	383,21
Тление	5	4,14	100	8,8	378,65
Среднее значение					378,57
Горение	1	4,14	100	15,7	288,46
Горение	2	4,17	100	15,9	284,42
Горение	3	4,18	100	16,1	281,82
Горение	4	4,18	100	16,0	282,78
Горение	5	4,15	100	15,7	287,76
Среднее значение					285,05

Следующий этап эксперимента заключался в определении дымообразующей способности образцов обработанных 50 % раствором гидрокарбоната натрия. Результаты опыта представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты экспериментного определения коэффициента дымообразования образцов обработанных 50% раствором гидрокарбоната натрия

Режим испытания	№ образца для испытания	Масса образца, г	Светопропускание, %		Коэффициент дымообразования для каждого образца, м ² /кг
			начальное	конечное	
Тление	1	4,14	100	10,1	357,18
Тление	2	4,16	100	10,3	352,42
Тление	3	4,18	100	10,3	350,74
Тление	4	4,12	100	10,1	358,92
Тление	5	4,15	100	10,6	348,82
Среднее значение					353,62
Горение	1	4,18	100	17,3	270,72
Горение	2	4,19	100	17,1	271,87
Горение	3	4,14	100	17,8	268,90
Горение	4	4,18	100	17,9	265,46
Горение	5	4,16	100	17,7	268,48
Среднее значение					269,09

Следующий этап эксперимента заключался в определении дымообразующей способности образцов обработанных 50 % раствором хлорида натрия. Результаты опыта представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты экспериментного определения коэффициента дымообразования образцов обработанных 50 % раствором хлорида натрия

Режим испытания	№ образца для испытания	Масса образца, г	Светопропускание, %		Коэффициент дымообразования для каждого образца, м ² /кг
			начальное	конечное	
Тление	1	4,14	100	8,7	379,94
Тление	2	4,10	100	8,6	382,14
Тление	3	4,21	100	9,4	374,51
Тление	4	4,14	100	8,6	380,17
Тление	5	4,16	100	8,7	376,25
Среднее значение					378,61
Горение	1	4,16	100	15,9	288,11
Горение	2	4,13	100	15,7	290,19
Горение	3	4,23	100	16,1	282,54
Горение	4	4,23	100	16,0	284,12
Горение	5	4,15	100	15,7	280,14
Среднее значение					285,02

Подвергнутые испытаниям образцы напольного покрытия из поливинилхлорида, относятся к группе материалов с умеренным дымообразованием Д2.

Оценивая процесс горения следует отметить, что при обработке материала 50 % раствором NaHCO_3 , коэффициент дымообразования уменьшается на 5,6 %, в случае обработки материала 50% раствором NaCl практически не меняется, при тлении коэффициент дымообразования уменьшается на 6,5 %, в случае обработки материала 50 % раствором NaCl практически не меняется.

Полученные данные существенно не меняют показатель дымообразования, но демонстрируют положительное действие примеси гидрокарбоната натрия на процессы тления и горения поливинилхлоридного материала.

3.4 Выводы по главе

Подвергнутые испытаниям образцы напольного покрытия из поливинилхлорида, относятся к группе горючести Г2 (умеренногорючие), воспламеняемости В2 (умеренноспламеняемые) и к группе материалов с умеренным дымообразованием Д2. Следует отметить, что в присутствии 50 % раствора NaHCO_3 , показатели характеризующие горение существенно улучшаются, а присутствие 50 % раствора NaCl практически не изменяет показатели:

– изучая горючесть было обнаружено, что температура дымовых газов снизилась на 2,5 %, время самостоятельного горения снизилось на 1,4 %, степень повреждения по длине снизилась на 0,6 %, а повреждение по массе на 0,15 %. При участии хлорида натрия показатели существенно не изменились – температура дымовых газов увеличилась на 0,1 %, время самостоятельного горения увеличилось на 1 %, степень повреждения по длине осталась без изменений, а степень повреждения по массе уменьшилась на 0,1 %.

– опыт на воспламеняемость продемонстрировал, что до устойчивого пламенного горения при поверхностной плотности теплового потока 25 кВт образцов, обработанных раствором гидрокарбоната натрия увеличивается на 18,5 %, образцов обработанных 50 % раствором хлорида натрия увеличивается на 1 %. А при поверхностной плотности теплового потока 30 кВт время до устойчивого пламенного горения образцов, обработанных раствором гидрокарбоната натрия увеличивается на 13,9 %, образцов обработанных 50 % раствором хлорида натрия увеличивается на 2,5 %.

– оценивая процесс горения следует отметить, что при обработке материала 50 % раствором NaHCO_3 , коэффициент дымообразования уменьшается на 5,6 %, в случае обработки материала 50 % раствором NaCl практически не меняется, при

тлении коэффициент дымообразования уменьшается на 6,5 %, в случае обработки материала 50 % раствором NaCl также не меняется.

Объясняя полученные данные о влиянии NaHCO₃, следует отметить, что гидрокарбонат натрия входит в состав порошка, применяемого в порошковых системах пожаротушения, утилизируя тепло и оттесняя кислород от очага горения выделяемым углекислым газом.

При температуре выше 60 °C гидрокарбонат натрия распадается на карбонат натрия, углекислый (процесс разложения наиболее эффективен при температуре выше 200 °C).



Полученные данные, кроме того, свидетельствуют о том, что совместная утилизация различных материалов на свалках может быть не безопасна в связи с происходящим физико-химическим взаимодействием.

При пожаре из поливинилхлорида начинают выделяться крайне ядовитые соединения, диоксины (высокотоксичные вещества), которые вызывают отравление человека, в этом случае вред ПВХ может быть огромен. Особенно опасны выделения диоксинов из ПВХ при сжигании. При сжигании 1 килограмма ПВХ образуется до 50 миллиграмм диоксинов, что вполне достаточно для развития раковых опухолей.

Диоксины – органические соединения, представляющие собой ароматическое шестичленное кольцо, имеющие атомы кислорода, объединенные этиленовыми мостиками. В практической науке название "диоксин" обозначает 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин (2,3,7,8-ТХДД). Данное химическое соединение обладает высокой токсичностью и относится к группе ксенобиотиков. В эту же группу полихлорированных полициклических соединений, причисляются дibenzo-p-диоксины (ПХДД), дibenзофураны (ПХДФ) и бифенилы (ПХБ).

Диоксин является сильным ядом, действующим на все живые организмы, в том числе на человека. Среди физико – химических свойств следует отметить его достаточную стабильность, длительное пребывание в природе и живых организмах. Диоксин участвует в переносе по цепи питания, имеющейся между живыми организмами природы. Это создает определенное депо данного соединения в органической природе и дополнительную опасность для всего живого. Уже небольшие дозы способны вызвать отравление – для человека минимальная токсичная доза составляет 0,5–1 мкг/кг, кроме того, данное соединение участвует в химических превращениях, образуя еще более токсические вещества, которые являются ядовитыми для живых организмов. Механизм действия диоксина связан с его проникновением в цитоплазму клеток и связыванием с одним из важнейших белков клетки – цитозоля-Аh-рецептором. Получившееся соединение ТХДД-Аh-рецептор переходит в нуклеарные структуры клеток, там он соединяется с

генетической молекулой, двусpirальной ДНК, что приводит к активации генов, отвечающих за синтез цитохром – P450-зависимых микросомных монооксигеназ. Данная цепочка при отравлении живой клетки вызывает изменение в работе внутриклеточного ферментного аппарата организме человека. Действие диоксинов происходит во всех структурах живых клеток.

Диоксины присутствуют во всех ступенях пищевых связей, проникая в организм, в большем количестве аккумулируются в жировых тканях из-за своей органической природы.

Различные химические вещества могут и увеличивать пожароопасность поливинилхлорида. Необходимо дальнейшее изучение различных видов взаимодействия между веществами, которые могут соседствовать на свалках и полигонах.

4 ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЛИВИНЛХЛОРИДА

4.1 Способы снижения пожарной опасности материалов из ПВХ при их производстве

Введение замедлителей горения или их смесей зависит не только от свойств материала и замедлителя горения, но и технологии получения материалов, условий введения замедлителей горения в материал, последующей переработки материала в изделия.

Все методы снижения горючести основаны на следующих принципах:

1) Изменение теплового баланса пламени за счет увеличения различного рода теплопотерь – приклеивание полимера к поверхности теплопроводящего, например, металлического, изделия.

2) Снижение потока тепла от пламени на полимер за счет создания защитных слоев, например из образующегося кокса, что экранирует полимер от теплового потока, изменяет тепловой баланс в сторону увеличения теплопотерь. Это наглядно заметно во вспучивающихся покрытиях – с добавками для обеспечения вспенивания, необходимой вязкости и быстрой карбонизации при нагреве.

3) Уменьшение скорости газификации полимера.

4) Изменение соотношения горючих и негорючих продуктов разложения материала в пользу негорючих – введение в полимер инертных наполнителей (минеральные наполнители, устойчивые до температуры 1000 °C – оксиды металлов, фториды кальция и лития, силикаты, технический углерод, неорганическое стекло), порошкообразные металлы и вещества, разлагающиеся при температурах ниже 400–500 °C с поглощением тепла и обычно с выделением углекислого газа и/или паров воды, аммиака (гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты металлов, аммоний фосфаты).

Действие фосфорсодержащих антипиренов (замедлителей горения) обычно объясняют следующим образом. При пиролизе полимеров, содержащих соединения фосфора, происходит образование фосфорной кислоты и ее ангидридов, которые катализируют дегидратацию и дегидрирование и способствуют процессу карбонизации. В последнее время стали применять не только низкомолекулярные, но и полимерные фосфорсодержащие антипиренены. Эти полимерные добавки имеют лучшую совместимость с основным полимером, меньше мигрируют из полимерного материала, отличаются более высокой стойкостью к различным внешним воздействиям и при относительно низком содержании фосфора являются эффективными антипиренами [4].

В последние годы интенсивное развитие получило введение антипиреновых добавок. При этом современные антипиренены помимо высокой эффективности

действия должны проявлять хорошую совместимость с используемыми полимерами и отвечать требованиям экологической безопасности [67].

В полимерные композиции антиприреновые добавки вводятся в виде микрокапсул. Оболочка капсул изготавлена из полимера, например из желатина, поливинилового спирта, размеры ее составляют десятки или сотни микрон. Такое покрытие обеспечивает улучшение пожаростойкости материалов.

Нанокомпозиты, представляющие собой материалы в которых содержатся наночастицы, изменяющие свойства основного материала это одно из главных направлений развития современной химии полимеров.

Область применения нанокомпозитных полимерных материалов существенно расширяется благодаря повышению более чем в 2 раза температуры их деформации по сравнению с исходным веществом [23].

Исследованные системы полимерных нанокомпозитов показали значительный рост термостабильности, определяемой по температурам, соответствующим началу разложения, 50 процентной потери массы и максимальной скорости потери массы [61, 62]. Скорость тепловыделения при горении нанокомпозита ниже в два раза, чем при горении исходного материала, но количество теплоты одинаково в обоих случаях. И по последним данным решающую роль играет не просто введение нанокомпонентов, но и структура полученных нанокомпозитных материалов. По всей видимости, наименьшей горючестию должны обладать полностью расслоенные нанокомпозиты с максимально развитой поверхностью силикатной фазы [61].

Большинство полученных данных указывает на общий характер понижения горючести для всех полимерных нанокомпозитов. Однако, по данным конкалориметра, в результате сгорания полимерных нанокомпозитов остается сравнительно небольшое количество коксового остатка – всего 2–5 % масс [62]. Очевидно, что понижение горючести не является результатом иммобилизации больших органических фрагментов в форме конденсированной ароматики на поверхности нанослоев. Этот факт противоречит ранним исследованиям каталитических процессов сшивания, ароматизации и конденсации на поверхности силикатов [70]. В настоящее время способы снижение горючести у нанокомпозитных материалов рассматривают с точки зрения формирования карбонизованного слоя, влияющего на массоперенос и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшает максимальную скорость тепловыделения [63–65].

Последние разработки Гюнтера Бейер из компании KabelwerkEupen AG связаны с созданием нанокомпозитов на основе ПЭ или ПВХ для производства огнеупорных кабелей.

Для ПВХ компаунд с четвертичным аммонием в глине инициировал нежелательную реакцию с выделением хлороводорода, что в результате дало темные цвета и снижение тепловой стабильности. Маточная смесь наноглин на основе этиленвинаилацетата или термопластичного полиуретана предотвращала такую нежелательную побочную реакцию, но уменьшения выхода тепла не было отмечено. Бейер также сообщил о сокращении срока существования нанокомпозитов, и рекомендовал осуществлять дополнительную стабилизацию при реализации конкретных технических применений [37].

Компания «BayerMaterialScience» работает над созданием полимеров с улучшенными свойствами, связанными с большей стойкостью материалов к воспламенению. Устойчивость к воспламенению этого материала основана на наличии специальных наночастиц в составе антиpirена, которые в случае воспламенения способствуют образованию углеродных отложений на поверхности полимера, препятствующих распространению огня. Такой материал имеет большой потенциал применения в производстве корпусов бытовых приборов и вычислительной техники [37].

Под действием высоких температур на ПВХ в присутствии кислорода воздуха, дальнейшая деструкция материала зависит от содержания пластификатора и его окислительной устойчивости. При увеличении содержания пластификаторов, горючесть поливинилхлорида увеличивается. Что объясняется с изменением критических условий воспламенения паров пластификатора и продуктов его окисления, так как они являются основными летучими продуктами низкотемпературного пиролиза пластифицированных ПВХ материалов. Поэтому одним из методов снижения пожарной способности пластифицированных ПВХ материалов является использование галоид- и фосфорсодержащих пластификаторов [5]. Наиболее распространенные и безопасные пластификаторы, используемые для поливинилхлоридных материалов это пентахлордифенил, этилхлорформиат, 1,2-дихлор-4-(β , β -дихлорэтил) циклогександиалкилхлорэндаты, δ -хлорбутиловый эфир 1-хлор-2-пропокси- 1-хлор-2-этоксиметилцикло-гексан-карбоновой или изофталевой кислот, сложныеэфиры α -(1,1,1-трихлорметил)бензилового спирта. Но на практике применяются только хлорпарафины для производства ПВХ, из-за их высокой совместимости с ПВХ. Доля данного пластификатора не может превышать 60% из-за увеличения его хрупкости.

Еще одни распространенные фторсодержащие пластификаторы – триарилфосфаты, получаемые взаимодействием фосфорилхлорида с соответствующими фенолами или крезолами в присутствии хлоридов магния или алюминия. Они менее токсичны, чем эфиры на основе крезола и фенола, и производство их более доступно.

В работах Халтуринского Н.А. и сотрудников установлено, что лучшей термостойкостью и пониженной пожарной опасностью обладают ПВХ–материалы, содержащие смесь 4–6 % фосфатного пластификатора и фосфорхлорсодержащего олигоэфирметакрилата (ОЭМ) в соотношении 1:1, что обеспечивает содержание фосфора в материалах примерно 0,31–0,47 %. Меньшее количество ОЭМ не позволяет достичь существенного улучшения свойств ПВХ–материалов, а увеличение содержания ОЭМ до 5 % приводит к повышению их пожарной опасности, что объясняется, по–видимому, его недостаточной полимеризацией в процессе получения материалов, на основе отходов пластифицированного ПВХ. Фосфатный пластификатор хорошо совмещается с ПВХ, а ОЭМ лучше, чем инденкумароновый полимер уменьшает пожарную опасность. Замена 1,5 % ОЭМ на 5 % Sb_2O_3 повышает пожарную безопасность материалов.

Кроме того, проведены исследования на материале из ПВХ вторичного использования. Выявлено, что минеральные наполнители повышают термостойкость полимерных материалов и снижают их пожарную опасность.

В исследованиях, где сравнению подвергались гидроксид алюминия, каолин и мел в качестве добавок, снижающих пожароопасность материалов из ПВХ, в результате проведенных исследований установлено, что наименьшей пожарной опасностью обладают ПВХ–материалы, наполненные гидроксидом алюминия и каолином.

Низкая эффективность других наполнителей обусловлена высокой температурой разложения $Mg(OH)_2$ – 240 °Си талькомагнезита – 485 °С, низкой температурой дегидратации буры. По данным термогравиметрического анализа дегидратация использованной в работе буры протекает при температуре ~ 30 °С. Кроме того, $Mg(OH)_2$ и талькомагнезит поглощают HCl, выделяющийся при терморазложении ПВХ, с образованием стабильного в условиях горения хлорида магния (температура разложения $MgCl_2$ выше 1400 °С). Низкая эффективность оксида алюминия объясняется тем, что Al_2O_3 не содержит химически связанной воды, а лишь играет роль негорючей инертной компоненты материала. Кроме того в отличие от соединений магния, амфотерен.

Применение мела в качестве наполнителя достаточно неэффективно и ведет к ухудшению пожароопасных характеристик для поливинилхлорида. Причина данного факта кроется в образовании при дегидрохлорировании полимера хлороводорода, который оседает на поверхности мела и не участвует в ингибировании пламени и блокировании радикальных цепных процессов в газовой фазе. Химическое взаимодействие мела и хлороводорода ведет к образованию хлорида кальция, инертного в условиях горения ПВХ–материалов. Для химического разложения хлорида кальция необходимо значительное повышение температуры пламени. Химическая реакция $CaCO_3$ с HCl приводит к образованию энергии, а

эндотермический распад мела на CaO и CO₂ при температуре ниже 685° С идет недостаточно активно. Применение Al(OH)₃ или каолина с целью снижения токсичности продуктов пиролиза и горения ПВХ-материалов ведет к повышению пожароопасности ПВХ, и увеличению дымообразующей активности в процессе пиролиза.

Действие неорганических наполнителей на пожароопасность поливинилхлорида отражается при изучении предельной концентрации кислорода при распространения пламени горизонтально к поверхности образцов материалов.

Основная масса поливинилхлоридных соединений имеют похожие константы предельно допустимых концентраций кислорода КИ (27,9 – 32,2 %).

При распространении пламени по горизонтальной поверхности следует отметить что отмечается увеличение теплопотерь через конденсированную фазу волны горения а это в свою очередь, означает, что данные характеристики находятся под влиянием теплофизических свойств материалов и составов примененных наполнителей.

По вопросу снижения горючести поливинилхлоридов, наполненных каолином, следует добавить, что проводя термогравиметрический эксперимент получается, что отщепление воды каолином происходит при температуре 430 °С, при преобразовании его в метакаолинит.

Совместное использование гидроксида алюминия и каолина дает очевидное снижение дымообразующей способности поливинилхлорида. Образование дыма снижается при применении оксида алюминия и талькомагнезита.

Кроме вышесказанного в режиме пиролиза дымообразование превосходит в два раза данный показатель, по сравнению с процессом горения. Это объясняется процессом образования кокса на поверхности материала. Несмотря на вышеизложенное все поливинилхлоридные соединения являются веществами с довольно большой дымообразующей способностью.

При горении материалов, в которых поливинилхлорид соединен с мелом и Mg(OH)₂, происходит высвобождение небольшого количества хлороводорода, сравнивая с материалом, имеющим каолиновый наполнитель. Из вышеизложенного следует отметить, что наличие фосфатных пластификаторов и фосфорсодержащих или хлорсодержащих олигомерных модификаторов, гидратосодержащих минеральных наполнителей, оксидов металлов – синергистов снижения воспламеняемости горючести – производных ферроцена, а также в качестве дымоподавителей, можно получить материалы на основе ПВХ с хорошими эксплуатационными показателями и низкой пожарной опасностью.

Для снижения токсического действия хлороводорода, выделяющегося во время горения ПВХ используют вещества нейтрализующие его. Для этих целей применяют оксиды и карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов

(кальция, магния, цинка, бария, натрия, меди) с дисперсностью менее 0,5 мкм или вводят соединения, выделяющие при разложении аммиак (мочевину, амины, карбонат аммония). В качестве соединений, легко реагирующих как с хлористым водородом с образованием нелетучих продуктов, так и с ненасыщенными фрагментами ПВХ с образованием азотсодержащих молекулярных комплексов, предложены оксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. С целью снижения вредного воздействия хлористого водорода, выделяющегося при пиролизе и горении хлорсодержащих материалов, в композиции добавляют вещества, нейтрализующие его. Для этого используют оксиды и карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов (кальция, магния, цинка, бария, натрия, меди) с дисперсностью менее 0,5 мкм или вводят соединения, выделяющие при разложении аммиак (мочевину, амины, карбонат аммония).

Меламин, полицианамид, цианамид, дицианамид, цианамид кальция используются как добавки в материалы из поливинилхлорида, хорошо реагирующие с хлороводородом и ненасыщенными продуктами деструкции для образования азотсодержащих молекулярных комплексов.

В связи с образованием полиенов в процессе деструкции ПВХ, одним из возможных способов снижения горючести может явиться создание более термостойких структур путем конденсации по реакции Дильса – Альдера. Для пиролизованного остатка ПВХ, полученного в токе аргона при 280 градусах Цельсия и содержащего после деструкции двойные сопряженные связи C=C был использован фенилиминид малеиновой кислоты, активно реагирующий с диеновыми фрагментами. Анализ показал, что содержание малеинимида привело к увеличению коксового остатка на 21%. Таким образом снижение горючести ПВХ при введении ароматических диаминов достигается увеличением коксового остатка и как следствием уменьшением суммарного выхода продуктов деструкции [43].

Добавки из оксида сурьмы широко используются для снижения пожароопасности (горючести) в галогенсодержащих ПВХ. Для синергизма применяются сульфид, сурьмы, магния, титаносурьмяный комплекс, Al(OH)₃, оксиды молибдена, цинка, висмута, порошкообразное натриевое стекло, а в качестве антипиренов-наполнителей – гидроксиды магния, цинка, кальция, железа, кобальта, борную кислоту и ее соли. Для повышения эффективности трехоксида сурьмы ее модифицируют органотитанатами. Практичным антипиреном для ПВХ может явиться порошкообразный цинк и ультрадисперсный Al₂O₃·3H₂O. При разработки ПВХ композиций пониженной горючести, в качестве показателя, характеризующего способность материала противостоять воздействию пламени, используется кислородный индекс. В России для ПВХ композиций пониженной горючести принят уровень кислородного индекса, равный 32, при его значении для стандартных пластиков [21–23].

Для повышения кислородного индекса пластифицированных диэфирными добавками композиций применяются неорганические наполнители – антипирены [53], среди которых гидроксид алюминия и магния. Оба наполнителя при воздействии пламени выделяют воду, поглощая тепло.

Кроме того, образовавшийся хлороводород, хорошо реагирует с мелом в составе пластификатора [68]



Исследования показывают, что выделение дыма при горении материалов из ПВХ, в изготовлении которых применялся гидроксид магния в качестве пластиката значительно ниже, чем при горении материалов, в которых добавлялся пластикат – гидроксид алюминия [68]. Это объясняется тем, что образовавшийся в процессе химической реакции хлорид магния сам является катализатором процессов сшивки полиеновых цепей, образовавшихся после отщепления хлороводорода, что подавляет процессы создания летучих ароматических веществ типа бензола и толуола, которые и обуславливают дымообразование.

В данных полученных в результате исследований пластикатов гидроксида алюминия и магния в производстве ПВХ, с использованием сопе калориметра [60], показано превосходство антипирирующего действия гидроксида магния. Преимущества гидроксида магния, перед гидроксидом алюминия в снижении горючести полимеров и повышении его термостабильности [55].

Кроме этих данных, в работах, в которых изучалось действие оксидов и гидроксидов металлов на снижение горючести хлорсодержащих полимеров [13], были получены данные о том, что протекание химических реакций с выделением тепла увеличивает общий тепловой баланс при горении полимеров, а значит увеличивается горючесть, а при введении антипиренов, которые вступают в химическую реакцию с поглощением тепла, таких как гидроксид магния, показатель горючести снижается. Экспериментально доказано, что достаточно 5% гидроксида магния в массе полимера, чтобы выделение тепла при деструкции полимера не происходило. С помощью пиролитической газовой хроматографии было показано, что использование оксидов цинка и магния приводит к образованию стойкого коксового остатка, наблюдается увеличенное поглощение кислорода. Это объясняется тем, что кроме окислительной деструкции кислород расходуется на окисление образующихся хлоридов и оксихлоридов металлов. Добавление оксидов алюминия практически не приводит к изменению поглощения кислорода.

Микрокапсулированные антипирены, эффективность которых напрямую связана с размером частиц, синтезированных из галоидсодержащих фосфатов, обладающих низкой совместимостью с полимером, (например тридибромпропил фосфат) – еще одна возможность снижения горючести ПВХ.

Вещества, образованные второй группой, такие как тетрахлор углерод, тетрафтордибромэтан и другие фреоны – галоидуглеводороды в микрокапсулированном виде очень хорошо уменьшают пожароопасность полимеров, в отличие от присутствующих с первоначальном состоянии. Несмотря на то, что тетрахлор углерод довольно инертен, при изготовлении микрокапсул обеспечивает хороший противопожарный эффект. Коэффициент предельно допустимой концентрации кислорода оказывается в полной зависимости от диаметра микрокапсул. Достаточный диаметр микрокапсул, зависит от конкретного антипирена и в среднем варьирует от 45 до 150 мкм.

Жидкий компонент, который присутствует внутри микрокапсул, к моменту их вскрытия, подвергается сильному перегреву – в два раза выше температуры кипения. Высокая температура, нагревая жидкость при этом исключает образование пара. После установления температуры разложения оболочки микрокапсул, на внешней поверхности появляются дефекты, ведущие к началу появления газообразования. При этом если жидкость обладает высокой температурой, происходит сильное увеличение давления и микрокапсула взрывается. Величина взрыва зависит от температуры жидкости. Происходящие взрывы приводят к диспергированию полимерной матрицы: частички материала отделяются от цельной массы и уносятся из зоны пламени. Таким образом, органический полимер, который в обычных условиях под действием пламени пиролизуется, образуя горючие газы, в результате диспергирования уносится в виде твердых частиц, окруженных газовым облаком антипирена. Эффект диспергирования зависит также от состояния полимерной матрицы в момент вскрытия микрокапсул. Так, наибольший эффект от микрокапсулированных легко летучих фреонов наблюдался для эпоксидных полимеров, которые находятся в сшитом не текучем состоянии при температуре диспергирования. Для термопластичных полимеров, которые при нагревании расплавляются и становятся сравнительно низковязкими, эффективность этих микрокапсулированных жидкостей значительно ниже – вместо диспергирования матрицы происходит как бы ее кипение. Полимерный материал, содержащий микрокапсулированный эффективный антипирен, такой например, как тетрафтордибромэтан, может быть не только негорючим, но и огнегасящим.

Использование соединений металлов переменной валентности, обладающих каталитической активностью – дымоподавителей, таких как оксиды и соли олова, меди, железа, молибдена, титана ограничено гетерогенными реакциями в конденсированной фазе. Их действие основано на увеличении температуры среды и полное экзотермическое сгорание твердого остатка без дымовыделения. При этом появляется продукт горения – кокс.

Для получения эластичных материалов на основе ПВХ используют пластификаторы фталатного типа, которые являются очень горючими. Так, из

1,3 миллион тонн пластификаторов, производимых в Западной Европе, около 1 миллион тонн приходится на фталаты, из них – более 900 тысяч тонн применяют для пластификации ПВХ. Учитывая это в ряде исследований показано, что замена фталатов на фосфорсодержащие соединения дает возможность получать менее горючие материалы. Кроме этого многие компании отказываются от использования фталатов в связи с их токсичностью [31].

В кабельных линиях имеется сразу все для возникновения пожара: кислород, содержащийся в воздухе кабельных туннелей, каналов, коробов и т.д.; сгораемый материал – изоляция (например: поливинилхлорид, полиэтилен и др.), антакоррозионный состав, защитные оболочки; источник воспламенения – электрическая дуга и ток утечки, вызванные повреждением изоляции, сверхток перегрузки токоведущих жил, вызывающий превышение нормального уровня выделения теплоты, которая не может быть отведена и, способствует пиролизу твердых и жидкых изоляционных материалов. Высокая температура и токсичность продуктов горения полимерных материалов затрудняет тушение кабельных трасс. Защита кабельных линий огнезащитными составами способствует снижению распространения огня по ним и выделению газообразных, токсичных продуктов при горении.

Основной задачей специалистов по огнезащите кабельных линий в последние десятилетия стала разработка новых эффективных огнезащитных составов, позволяющих снижать температуру нагрева, возгорание и горение материала, распространение огня, выделение газообразных токсичных продуктов при горении кабельных линий.

Кроме того, эти средства должны не только защищать конструкции при пожаре, но иметь хорошую адгезию к подложке материала или конструкции, требуемую долговечность в нормальных условиях эксплуатации, технологичность в изготовлении и нанесении на конструкцию, материал, изоляцию кабелей. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают вспучивающиеся огнезащитные составы [20].

Огнезащитный эффект таких покрытий основан на теплоизолирующем действии вспененной при тепловом воздействии массы, которая препятствует притоку избыточного тепла к защищаемой поверхности и предохраняет ее от нагревания до критической температуры.

Создание новых огнезащитных составов требует решения ряда комплексных научных проблем физико-химии вяжущих и наполнителей при обычных температурах и влажности окружающей среды, при высоких температурах в условиях пожара, термодинамики, реакций в твердых фазах, тепло- и массопереноса в капиллярно-пористых тела, механики твердого тела.

Широко используется возможность придания огнестойкости полимерным композициям, содержащим обычные эпоксидные, полиэфирные и другие смолы путем армирования их «огнезащищенными» фосфорсодержащими химическими волокнами (то есть волокнами, модифицированными фосфорсодержащими химическими соединениями). В этом случае одновременно улучшаются физик–механические свойства за счет армирования прочными волокнами и снижается горючность из–за усиления коксообразования на поверхности горящего полимера [56]. В качестве эффективных антиприренов в последние годы широко применяются оксиды и гидроксиды различных металлов, соли органических и неорганических кислот, хелатные комплексы. Существенным преимуществом этих антиприренов является то, что их можно использовать в концентрациях, намного меньших, чем концентрации фосфора и галогенсодержащих соединений.

Идея защиты материала от огня путем образования на его поверхности коксового покрытия была развита, когда стали разрабатываться и применяться так называемые вспучивающиеся покрытия. Эти покрытия при воздействии огня образуют пористый пенококс, увеличивая свою толщину в десятки раз. Образующийся кокс имеет низкую теплопроводность и какое–то время защищает основной материал или конструкцию от теплового потока. Вспучивающиеся покрытия представляют собой сложные композиции, состоящие из полимерного связующего и целого ряда добавок для обеспечения вспенивания, необходимой вязкости и быстрой карбонизации при нагреве.

В последние годы интенсивное развитие получило введение антиприреновых добавок в полимерные композиции в виде микрокапсул. Оболочка капсулы изготовлена из полимера, например из желатина, поливинилового спирта, размеры ее составляют десятки или сотни микрон. Антиприены, используемые для этих целей, можно разделить на две группы: высококипящие, температура кипения которых выше температуры вскрытия микрокапсул, и низкокипящие, температура кипения которых значительно ниже температуры вскрытия микрокапсул. К первой группе относятся, например, трихлорэтилфосфат и трисдибромпропилфосфат. Механизм их действия и эффективность в микрокапсулированном виде аналогичны тому случаю, когда они введены в виде обычных добавок к полимеру. Это интенсификация процесса коксообразования, увеличение количества кокса и его пористости, а также снижение проницаемости кокса для горючих жидкых и газообразных продуктов деструкции полимера. Основной эффект микрокапсулирования в этом случае состоит в улучшении совместимости антиприrena с полимером, затруднении его "выпотевания" – выделения из полимера при длительной эксплуатации и повышении физико–механических свойств материала.

Все вышеописанные способы могут быть использованы на практике в производстве материалов из поливинилхлорида. Введение замедлителей горения или их смесей зависит не только от свойств материала и замедлителя горения, но и технологии получения материалов, условий введения замедлителей горения в материал, последующей переработки материала в изделия. Качественное применение антипиренов ограничено ухудшением физико–химических свойств и характеристик полученных полимеров. Поэтому при разработке и использовании антипиренов необходим баланс между максимальным снижением пожароопасности данных материалов и сохранении полезных свойств.

4.2 Способы снижения пожарной опасности материалов из ПВХ при их эксплуатации

По данным статистики ежегодно в России в результате нарушения эксплуатации электрических изделий происходит более 40 тысяч пожаров (20–25 % от всех пожаров по стране). 63,1% из них происходит из–за старения или нарушения эксплуатационных характеристик кабелей и электропроводки [47].

Согласно Федеральному закону Российской Федерации № 123–ФЗ от 22 июля 2008 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», выбор строительных материалов напрямую зависит от функционального назначения здания или помещения [50].

Классификацию строительных материалов часто проводят, основываясь на сфере применения продукции. По этому критерию ее разделяют на конструктивные, изоляционные и отделочные, а также конструктивно–изоляционные и конструктивно–отделочные решения.

С точки зрения пожарной безопасности оптимальная классификация предлагается в статье 13 «Технического регламента», которая разбивает строительные материалы на два типа: горючие и негорючие. В свою очередь, горючие материалы делятся на 4 группы – слабогорючие (Г1), умеренно горючие (Г2), нормально горючие (Г3) и, наконец, сильно горючие (Г4).

Кроме того, они оцениваются по таким критериям, как воспламеняемость, способность распространять пламя по поверхности, дымообразующая способность и токсичность. Совокупность этих показателей позволяет присвоить конкретному материалу класс пожарной опасности: от КМ0 – для негорючих материалов до КМ1–КМ5 – для горючих.

В последние годы широкое распространение получила продукция на основе полимеров, принадлежащая к неорганическим материалам и являющаяся горючей. При этом от объема и химического строения полимера зависит принадлежность конкретного материала к группе горючести. Выделяют два основных типа полимерных соединений. Это реактопласти, образующие при нагревании коксовый

слой, который состоит из негорючих веществ и защищает материал от воздействия высоких температур, препятствуя горению. Другой тип – это термопласти (плавятся без создания теплозащитного слоя).

Вне зависимости от типа, полимерные строительные материалы нельзя перевести в разряд негорючих, но возможно снизить их пожарную опасность. Для этого применяются антипириены – различные вещества, которые способствуют повышению огнестойкости. Антипириены для полимерных материалов можно разделить на три большие группы.

В первую входят вещества, осуществляющие химическое взаимодействие с полимером. Эти антипириены применяются преимущественно для реактопластов, без ухудшения их физико-химических свойств. Вторая группа антипириенов – интумесцентные добавки – под воздействием пламени образует на поверхности материала вспененный ячеистый коксовый слой, препятствующий горению. И, наконец, третья группа – это вещества, которые механически смешиваются с полимером. Их используют для снижения горючести как термопластов, так реактопластов и эластомеров.

Для снижения пожарной опасности органических строительных материалов, как и в случае с полимерными веществами, их обрабатывают антипириенами. Нанесенные на поверхность, под воздействием высоких температур антипириены могут превращаться в пену или выделять негорючий газ. В обоих случаях они затрудняют доступ кислорода, препятствуя возгоранию древесины и распространению пламени. Эффективными антипириенами являются вещества, содержащие диаммоний фосфат, а также смесь фосфорнокислого натрия с сульфатом аммония.

Согласно классификации НПБ 244–97, обязательной сертификации в области пожарной безопасности подлежат отделочные, облицовочные, кровельные, гидроизоляционные и теплоизоляционные материалы, а также напольные покрытия. Существует множество отделочных и облицовочных материалов, среди которых можно выделить полистирольные плитки, ПВХ- и ДСП-панели, обои, пленки, керамическую плитку, стеклопластики и т.д. Большинство продукции данного типа относятся к горючей. В помещениях с массовым скоплением людей, а также в зданиях, где эвакуация затруднена из-за большой площади и этажности, отделочные материалы могут создавать дополнительную угрозу жизни и здоровью людей, вызывая задымление, выделяя токсичные продукты горения и способствуя быстрому распространению пламени. Поэтому необходимо выбирать материалы не ниже класса КМ2.

В зависимости от поверхности, на которую они нанесены, отделочные материалы могут иметь различные свойства. К примеру, в сочетании с горючими веществами обычные обои могут проявить себя как легковоспламеняющиеся, а

нанесенные на негорючую базу – как слабогорючие. Поэтому при выборе отделочных и облицовочных материалов следует руководствоваться не только данными об их пожарной опасности, но и свойствами оснований.

Для отделки помещений с большим скоплением людей и путей эвакуации недопустимо использование органических продуктов, в частности, МДФ–панелей, которые чаще всего относятся к группам Г3 и Г4. Для отделки стен и потолков в торговых залах нельзя использовать материалы с более высокой пожарной опасностью, чем класс КМ2.

К горючести напольных покрытий предъявляются менее жесткие требования, чем к отделочным и облицовочным материалам. Причина состоит в том, что при пожаре пол находится в зоне наименьшей температуры по сравнению со стенами и потолком. В то же время, для материалов, служащих в качестве напольного покрытия, важную роль играет такой показатель, как распространение пламени по поверхности (РП).

Благодаря удобству монтажа и высоким эксплуатационным характеристикам широкое применение в качестве напольных покрытий в коридорах, вестибюлях, холлах и фойе зданий получили "линолеумы" – различные виды рулонных полимерных покрытий. Практически все материалы такого типа относятся к группе сильно горючих (Г4) и обладают высоким коэффициентом дымообразования. Уже при температуре 300 °С они поддерживают горение, а при нагреве выше 450–600 °С – воспламеняются. Кроме того, в продукты горения линолеумов входят токсичные вещества – двуокись углерода, СО и хлористый водород.

Поэтому их недопустимо использовать в качестве напольного покрытия для коридоров и холлов, где, согласно требованиям, должны применяться материалы не ниже КМ3, не говоря про вестибюли и лестничные клетки, для которых действуют более жесткие требования. То же можно сказать и о ламинате, который состоит из органических и полимерных материалов и, вне зависимости от типа, относится к числу сильно горючих – непригодных для путей эвакуации.

Наиболее благополучными, с точки зрения пожарной безопасности, являются керамическая плитка и керамогранит.

Сегодня на рынке представлены десятки видов гидроизоляционных материалов – полиэтиленовые, полипропиленовые, поливинилхлоридные, полиамидные, тиоколовые и другие мембранны. Вне зависимости от вида, все они относятся к группе горючих. Наиболее благополучными, с точки зрения пожарной безопасности, являются гидроизоляционные мембранны, относящиеся к группе горючести Г2. Как правило, это материалы на основе поливинилхлорида с добавлением антиприренов.

В ряде исследований показана зависимость условий эксплуатации и срока службы кабельных изделий из поливинилхлорида на пожароопасность данных

материалов [32]. Пожарная опасность зависит от старения электроизоляции. О достижении критического состояния судят по показателю относительного удлинения исследуемого материала [14] либо по снижению в материале концентрации пластификатора [44] до предельного уровня.

Знание этих критических параметров характеризует изменение в худшую сторону механических свойств исследуемых материалов (снижение эластичности, хрупкость). В соответствии с ГОСТ 53315 [15], пожарная опасность кабелей характеризуется:

- нераспространением горения;
- огнестойкостью;
- коррозионной активностью;
- токсичностью;
- дымообразованием при горении и тлении;

Огнестойкость – как свойство сохранения работоспособности изделий из кабеля в условиях пожара, обеспечивается применением в конструкции кабеля термических барьеров из слюдосодержащих лент или изоляции из кремнийорганических резин, образующих керамический кокс при воздействии теплового потока, а также путем применения минеральной изоляции (магнезии). В процессе эксплуатации данные вещества не изменяют своих физико-химических свойств, а значит, сохраняют огнестойкость материалов из ПВХ [32].

Горючесть ПВХ, используемого в изоляционных кабелях, т.е. способность к распространению горения снижается в процессе теплового старения, что обусловлено десорбцией входящих в их состав пластификаторов, которые в свою очередь, являются наиболее горючими материалами в составе кабельных изделий. В связи с вышеизложенным при эксплуатации кабелей изготовленных с использованием ПВХ большое значение должно уделяться пожарно-профилактическим мероприятиям в соответствии с Техническим регламентом о требованиях пожарной безопасности [50]. При эксплуатации кабельных изделий необходимо принимать меры, направленные на препятствие возгорания кабельных изделий:

- использование кабелей не распространяющих горение в соответствии с ГОСТ Р 53315;
- для питания систем противопожарной защиты рекомендовано только использование огнестойких кабелей;
- в кабельных линиях и электропроводках необходимо использовать аппараты электрической защиты правильного вида и номенклатуры;
- средства дополнительной защиты, такие как огнезащитные покрытия, кабельные проходки, не распространяющая горение электромонтажная погонажная арматура.

Безусловно, вместе с развитием научно–технического прогресса и культурного уровня жизни, развиваются новые современные способы борьбы с пожарами и их предотвращением. Но, необходимость обеспечения безопасности людей, находящихся на объекте, где возможно возникновение пожара, не отпадает. Примером тому служит ГОСТ 12.1.004–91 [16], где прописано о том, что допустимый уровень пожарной опасности для людей должен быть не более 10⁶ воздействия опасных факторов пожаров, превышающих предельно допустимые значения, в год в расчете на каждого человека. Это означает, что в течение года от воздействия опасных факторов пожара в нашей стране могут погибнуть не более чем 1 человек на миллион россиян. Данный норматив уже действует более 25 лет. Однако современное социально–экономическое состояние российского общества не в состоянии достичь этого требования. Очевидна необходимость корректировки этой величины, т.е. для достижения безопасности людей на пожарах следует использовать иные подходы. В общем виде они сформулированы в СНиП 21–01–97 [48], допускающих применение расчетных методов для оценки уровней пожарной опасности зданий и безопасности людей в них.

СНиП 21–01–97 «Пожарная безопасность зданий и сооружений» определяет приоритетность требований, направленных на обеспечение безопасности людей при пожаре, по сравнению с другими противопожарными требованиями. В зданиях должны быть предусмотрены конструктивные, объемно–планировочные и инженерно–технические решения, обеспечивающие в случае пожара возможность эвакуации людей наружу на прилегающую к зданию территорию до наступления угрозы их жизни и здоровью вследствие воздействия опасных факторов пожара (ОФП). Эвакуационные пути в пределах помещения должны обеспечивать безопасную эвакуацию людей через эвакуационные выходы из данного помещения без учета применяемых в нем средств пожаротушения и противодымной защиты [6]. ГОСТ 12.1.004–91 «ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования» требует, чтобы каждый объект имел такое объемно–планировочное и техническое исполнение, при котором эвакуация людей с объекта была завершена до наступления предельно допустимых значений опасных факторов пожара.

Вопрос обоснованности величины необходимого времени эвакуации (НВЭ) людей при пожаре является одним из ключевых в решении задач обеспечения пожарной безопасности при проектировании путей эвакуации. От него зависит рациональный выбор объемно–планировочных и технических решений. Недооценка пожарной безопасности, равно как и ее переоценка, может привести к серьезным социальным или экономическим потерям.

Для обеспечения пожарной безопасности людей необходимо разрабатывать и обосновывать конструктивные и объемно–планировочные решения в строительстве с учётом динамики ОФП и вероятности воздействия этих факторов на человека. Эти

решения должны предусматривать возможность своевременной и безопасной эвакуации людей в случае возникновения пожара. Эвакуация является успешной, если расчётное время эвакуации меньше необходимого времени эвакуации. Это условие безопасности лежит в основе нормирования процесса эвакуации.

4.3. Способы утилизации отходов из ПВХ

Проведенный опыт в работе по определению горючести, воспламеняемости и дымообразующей способности показал, что данные показатели существенно меняются при обработке образцов 50 % раствором гидрокарбоната натрия. В связи с тем, что на свалках на сегодняшний день отсутствует возможность разделения отходов по классам, сохраняется возможность загрязнения отработанного поливинилхлорида, в том числе гидрокарбонатом натрия, что наглядно продемонстрировано в опыте. В связи с чем, при утилизации отработанных материалов из поливинилхлорида необходимо обеспечивать разделение.

С каждым годом производство и потребление ПВХ растет, так в 1950 году получено 220 тысяч тонн, в 1960 году – 1,5 миллиона тонн, в 1965 году – 3 миллиона тонн, в 1970 году – 5 миллиона тонн. На сегодняшний день производство поливинилхлорида составляет более 15 миллион тонн.

Сложная экологическая обстановка в стране в значительной мере является следствием постоянного увеличения количества промышленных и бытовых отходов и неудовлетворительной их переработки. Только токсичных отходов в стране накоплено более 1,7 миллиардов тонн, причем их количество продолжает расти, несмотря на общий спад производства [39].

Проанализировав данные методики выяснено, что такие показатели сопровождающие процесс самовозгорания как горючесть, зависят от температуры окружающей среды, качества отхода, площади поверхности, времени прохождения фронтом пламени.

Все эти характеристики и создают условия для возникновения пожароопасной обстановки на городской свалке. Проанализировав состав веществ выделенных во время пожара на свалке в 2013 году, заключено, что большая часть газов представляет собой потенциальный риск для экологической обстановки. Это, прежде всего, углерод (сажа), азота диоксид, серы диоксид, углерода оксид.

Вторичный ПВХ в двухслойном исполнении отличается большей долговечностью по сравнению с однослойным. В целом длительная прочность вторичного ПВХ не ниже длительной прочности материалов, изготовленных на основе первичного ПВХ.

Заниженные сроки службы полимерных материалов и изделий приводят к недоиспользованию полимеров при эксплуатации, что экономически невыгодно. Кроме того, неправильное определение сроков эксплуатации полимерных изделий

может привести к неожиданному преждевременному выходу из строя изделий из полимеров и аварии конструкций, что недопустимо.

Для того чтобы продлить срок службы полимерных материалов и изделий и уметь достаточно точно прогнозировать время их эксплуатации и хранения, необходимо знать кинетические закономерности изменения их свойств при старении.

При большом объеме производства продление срока службы полимерных материалов не только равносильно увеличению масштаба производства и улучшению качества выпускаемой продукции, но и дает большой экономический эффект.

Использование отходов ПВХ позволяет решать и экологические проблемы, что способствует охране окружающей среды [41].

Наиболее перспективным направлением для решения данной задачи является повторное использование отходов промышленности и создание предприятий по утилизации отходов. На сегодня только 35 % отходов предприятия могут использовать повторно, а 65 % направляются на склады [57]. На настоящее время разработки и экономические проекты по развитию мусороперерабатывающих заводов широко распространены в развитых странах мира. Данная технологическая цепочка должна включить в себя все процессы мусоропереработки от организации приема мусора до его сортировки, переработки и вторичного использования. Мировые тенденции демонстрируют высокую прибыльность данных кампаний, в нашей стране. К сожалению, данная сфера деятельности не обладает должной популярности в связи с отсутствием логистики и необходимостью высоких вложений.

Данное направление, на мой взгляд, является довольно перспективным для вложения финансовых средств, т.к. на данный момент нет крупных подобных проектов, а значит конкуренции и кроме того возможен хороший спрос на получившуюся продукцию.

Ключевое решение данной проблемы я вижу в государственных заказах предприятиям со стабильными объемами спроса.

Функционирующие на сегодняшний день заводы не обладают полноценными логистическими цепочками, а зачастую ограничиваются лишь спрессовыванием мусора для утилизации на свалках.

Дополнительные денежные средства. Получаемые от продажи вторичного сырья, позволили бы приносить прибыли инвесторам в данную сферу.

Экологические проблемы не устраняются складированием на свалках спрессованного мусора. В свою очередь развитие производства ПВХ стимулировало развитие технологии утилизации отходов. Например, в Европе большая часть отходов ПВХ перерабатывается, а не сжигается. Поливинилхлорид может

подвергаться пятикратной переработке, что характеризует его не только как экологически чистый материал, но и как рациональное средство использования природных ресурсов.

Существуют технологии изготовления листового материала на основе вторичного поливинилхлорида. Исследования показали, что оптимальное содержание отходов составляет 70 %, из них 42 % – это возвратные отходы и 28 % – отходы других предприятий (пленка, обрезки, бутылки, бракованные изделия и др.), 30 % – композиция, состоящая из следующих компонентов: первичный ПВХ – 23 % (ГОСТ 14332–78Е или 14039–78Ж), стабилизатор – 0,2 % (стеарат кальция ТУ 6.09.4104–75 или тринатрийфосфат ГОСТ 201–78), наполнитель – 3,5 % (талькомагнезит молотый ГОСТ 21235–75), пластификатор – 2,5 % (диоктилфталат ГОСТ 8728–77Е), а также пигменты – 1 % (пигмент красный ТУ ГАП Ц–822–77, пигмент голубой ГОСТ 6220–72, лак рубиновый ГОСТ 7436–75, пигмент желтый светопрочный ГОСТ 5691–84, пигмент оранжевый ТУ ДБхЗ П–28–76, пигмент зеленый фталоцианиловый ГОСТ 4579–71).

Технологическая схема процесса производства листового поливинилхлорида с использованием отходов включает в себя: сортировку, промывку, разогрев отходов до пластического состояния (температура 155–160 °С), вальцевание полученной массы до однородного состояния, прессование в 3 ступени при помощи гидравлического пресса, после прессования ведется охлаждение материала до температуры 25–35 °С при давлении 20–25 МПа, после чего выполняется резка материала и его складирование. Получаемый материал непрозрачный, однослойный или многослойный, различной окраски (в зависимости от добавленного пигмента), соответствует ТУ 205 РСФСР 908–84, отвечает установленным требованиям по водонепроницаемости, водопоглощению, теплостойкости и механической прочности.

Для изготовления вторичного сырья можно использовать использованные материалы из поливинилхлорида, ПВХ достаточно инертный материал и его полный срок службы редко бывает использован во всем объеме. Большинство физико-химических свойств материала сохраняют свои характерные признаки. Экологическая и пожарная безопасность полученных материалов сохраняется на должном уровне. Поскольку ПВХ оптимально подходит для рециклирования и повторного использования, возникают идеальные условия для создания замкнутого цикла кругооборота этого вещества, то есть процесс безотходной утилизации и переработки вносит значительный вклад в дело защиты окружающей среды [42].

В будущем, при запрещении сжигания мусора вторичное использование полимеров станет широко распространенным и выгодным.

В развитых странах мира проблема рециклинга и утилизации мусора включается в государственные программы и хорошо финансируется. Данное направление является высоко прибыльной отраслью бизнеса.

Полимерные порошки. Полученные путем рециклинга сохранят свои полезные свойства и технологические характеристики. Процесс измельчения отработанного сырья происходит роботизированными технологиями при применении интенсивных силовых полей растягивающих или сдвиговых [33, 7].

4.4 Выводы по главе

Способы, направленные на снижение пожароопасности материалов из поливинилхлорида могут быть реализованы на любом этапе от производства материалов до их эксплуатации и утилизации. Актуальность вопроса утилизации бытовых и промышленных отходов не вызывает сомнения. Представленная информация демонстрирует необходимость развития заводов, используемых для переработки и вторичного использования поливинилхлорида. Еще один доступный метод снижения пожароопасности материалов из ПВХ разделение данной группы бытовых отходов от других активных химических агентов.

5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРЕДЛАГАЕМЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

На сегодняшний день наибольшую пользу и экономическую выгоду представляет собой процесс вторичной переработки различных материалов.

Рециклинг вторичного ПВХ предусматривает переработку бывших в употреблении пленок, фитингов, труб, профилей (в том числе оконных рам), емкостей, бутылок, плит, рулонных материалов, кабельной изоляции и т.д.

По предварительным данным количество отходов из ПВХ к 2020 году в странах ЕС должно возрасти до 4,1 миллиона тонн. В европейских странах – Великобритании, Германии, Франции, промышленность ПВХ установила планы рециклинга и систем рециклинга. Центр внимания должен быть сконцентрирован на механическом рециклинге, но имеются также планы для «сыревого рециклинга», например, сжигание отходов ПВХ с утилизацией соляной кислоты, которая может быть использована для производства ПВХ и других применений.

Затраты на рециклинг велики и необходимо финансовое субсидирование повторного использования отходов из ПВХ, так как полигонное депонирование и сжигания на сегодня является более выгодным.

Производство высококачественных изделий из материала, подвергаемого рециклингу возможно из более чистых, отсортированных и однородных по структуре отходов. Даже материалы одной категории часто отличаются по составу в зависимости от технологического процесса из производства.

Выделяют следующие типы отходов из ПВХ:

1. Отходы производства – до потребления образуются при производстве конечной и промежуточной продукции из ПВХ и отходы сборки – при обращении с продукцией из ПВХ или её установке. Переработка ПВХ до конечной продукции занимает от одной до трёх и более стадий, каждую из которых может производить различная компания. Например, производство упаковки начинается с производства плёнок из композитов на основе ПВХ в каландрах с последующим формированием листовых термопластов из плёнок в упаковку на второй стадии. На каждой стадии образуются отходы производства (например, обрезки при каландровании плёнок).

2. Рециклинг отходов потребления обычно более трудно реализовать, так как они появляются в виде продукции (такие, окончившие свой срок службы продукты, как трубы, окна, упаковка), и поэтому они представляют собой более или менее смешанные фракции отходов или часть композиционных материалов.

Важное значение в этом технологическом процессе играет сортировка материалов.

Альтернативно ПВХ может образовывать часть композитных продуктов или материалов, которые должны быть подвергнуты разборке или процессам механической обработки для извлечения ПВХ (например, окна, компоненты автомобилей, полов, кабелей). Как «моно фракции» ПВХ, так и композитные

продукты (материалы) можно собирать раздельно (т.е. в специальных системах сбора продуктов, например, системы сбора бутылок, окон или кабелей) или в смешанных фракциях вместе с другими материалами (например, упаковочные отходы, твёрдые муниципальные отходы) [59].

Оценка и отслеживание признаков пожароопасности полимерных материалов, создание нормативной базы по требованиям предъявляемым к синтетическим органическим материалам и использование этой информации для оценки и прогнозирования ситуации при возникновении пожароопасного события – является актуальной проблемой пожарной безопасности различных объектов[34].

На сегодняшний день в России применяется обязательная сертификация синтетических органических полимеров и предметов, получаемых из данного сырья. Оценка объектов изучения осуществляется по всем основным показателям. Характеризующим пожарную, а именно оценка воспламеняемости, горючести, способности к распространению пламени, образованию дыма и токсичных продуктов разложения и горения. К сожалению, данные показатели не включены в перечень обязательных документов для всех производителей[49]. Принимая во внимание большой масштаб использования полимерных материалов в нашей стране различного производства, в том числе имеющегося контрафакта, несет опасность инициации и развития пожароопасной обстановки.

Обязательная сертификация полимерной продукции по основным характеристикам, отражающим пожарную опасность объектов, обозначение этих моментов в обязательной сопроводительной документации к данному виду изделий способствовало бы повышению качества изделий по всем параметрам.

Научный поиск по разработки новых составов должен продолжаться для поиска новых материалов, идеально подходящими под все более строгие требования экологической безопасности и пожарной безопасности.

По данным статистики по изучению размера убытков вследствие пожаров за пятилетний период[69], имеющаяся информация представляет, что панели, используемые для наружной отделки помещений крайне редко становятся источниками возгорания, при этом внутренняя отделка помещений такую угрозу продолжает представлять.

По статистическим данным поливинилхлоридные материалы достаточно инертные и пожар с их участием всегда начинается с возгорания горючих веществ.

“Согласно Ассоциации пожарной охраны (FPA), за пятилетний период 90-х годов объем заявленных убытков, приписываемых внешней обшивке всех типов, составлял 12,6 миллионов евро, из которых 9,3 миллионов евро приходилось на долю поджогов. Типичные случаи таких пожаров (Источник: предоставлено BRE):

- | | |
|--------------|---------------------|
| – 33 (71.7%) | Поджог/расследуется |
| – 6 (13%) | Электроэнергия/газ |

- 4 (8.7%) Отходы/дымление
- 1 (2.2%) Спонтанная
- 2 (4.4%) Неизвестная

Исследования, в которых источниками пожара явились многослойные панели, используемые в качестве перегородок и потолков, подтвердили, что экономический ущерб данных событий гораздо более масштабный (Источник: FPA).

Финансово – правовое агентство привело данные по убыткам полученным вследствие пожаров на заводах Европы по переработке пищевых продуктов, где субстратом возгорания явились многослойные панели, используемые в качестве перегородок и потолков. Данные представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Потери вследствие пожаров на заводах Европы по переработке пищевых продуктов за период от 1991 до 1999 года

Год	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	Всего за 9 лет
Потеря (млн. Евро)	17	35	25	12	48	29	25	68	94	353

Данные убытки не содержат потерь вследствие прекращения предпринимательской деятельности, которые обыкновенно составляют примерно 50 % или более от показателей, зарегистрированных как потери имущества.

Потери вследствие пожаров на заводах по переработке пищевых продуктов за период от 1991 до 1999 года составляют средний ежегодный показатель в 39 миллионов евро.

Большинство пожаров на заводах по переработке пищевых продуктов за этот период возникли вследствие рисков при приготовлении пищи или сбоя оборудования. Самостоятельные холодильные установки можно считать объектами с более низким риском. Оценка риска здесь принимает во внимание финансовый риск, размер здания и т.д. Такие типы холодильных камер, однако, являются уязвимыми для поджога или сбоя холодильного оборудования, ведущего к пожару (Источник: предоставлено BRE).

Следующим вопросом, которому уделялось внимание, является разделение на типы конструкций и панельных изделий. Ниже приведенная таблица 10 подробно посвящена этому вопросу.

Таблица 10 - Конструкции и панельные изделия разделенные на типы

Тип конструкции	Количество пожаров Потеря более 726 000 Евро	Дополнительный комментарий
Традиционные – кирпичи /шифер и черепица/ асбест/ некоторые металлы	92 (51.4%)	10 проектов включали в себя полистирольные панели, размещенные изнутри
Металлическая обшивка	81 (44.5%)	13 проектов включали в себя полистирольные панели, размещенные изнутри
Теплоизоляционные панели (полиуретан)	6 (3.4%)	3 проекта, первоначально заявленные, как панельные системы, оказались полиуретановыми облицовочными плитами
Панели PIR, утверженные LPCB	0 (0%)	–

Таблица 11 - Анализ основных пожаров по размеру (1992–2001)

Тип конструкции	Ущерб от пожара в мил. Евро	Дополнительный комментарий
Традиционные – кирпичи /шифер и черепица / асбест/ некоторые металлы и здания, покрытые металлом	771 (96.9%)	213,3 мил Евро (26.8%) относилось к зданиям, где использовались размещенные изнутри полистирольные панели – особенно в пищевой промышленности
Теплоизоляционные панели (полиуретан)	25 (3.1%)	–
Панели PIR, утверженные LPCB	0 (0%)	–

Строительные покрытия, крыши и стены играют относительно небольшую роль в предопределении исхода крупных пожаров. Это одна из самых значительных новостей, возникших в результате последних исследований крупных пожаров в помещениях промышленных и коммерческих зданий.

Исследование, проведенное EPIC [66], считается самой объемной работой в своем роде, выясняющей взаимоотношение между убытками в результате крупных пожаров и конструкцией зданий. В рамках исследования за десятилетний период до 2001 года было изучено более 400 пожаров с потерями, превышающими 726 000

Евро, данные приведены в таблице 11. Половину этих случаев можно анализировать с точки зрения их конструкций, используя записи страхования, отчеты пожарных служб, фотографий и собственную исследовательскую базу ЕРС

Результаты исследований показывают, что только в 3,4% пожаров участвовали кровельные изделия на основе твердого уретана или стеновые панели, по сравнению с приблизительно 15% зданий в этой области, которые были построены с использованием панелей за последние 25 лет.

В шести идентифицированных случаях панели были вовлечены в огонь только тогда, когда пожар внутри здания развелся полностью. Это было установлено путем широкомасштабных испытаний, которые доказали, что панели лишь постепенно вовлекаются в пожар на стадии развития пожара и не подвергаются воздействию, пока пожар не развелся полностью.

В соответствии с Федеральным законом № 123-ФЗ от 22.07.2008 все декоративно-отделочные, облицовочные материалы и покрытия полов делятся в зависимости от класса функциональной пожарной опасности. Выделяются следующие показатели пожарной опасности строительных материалов: горючесть, воспламеняемость, дымообразующая способность, токсичность, распространение пламени.

Для примера рассмотрим помещение столовой площадью 100 м² относящееся к классу функциональной пожарной опасности Ф3.2 (ст. 32 Федерального закона от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности») вместимостью не более 50 человек, расположенной на первом этаже в девятиэтажном жилом доме.

В соответствии со статьей 32 Федерального закона от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Классификация зданий, сооружений и пожарных отсеков по функциональной пожарной опасности»: здания (сооружения, пожарные отсеки и части зданий, сооружений – помещения или группы помещений, функционально связанные между собой) по классу функциональной пожарной опасности в зависимости от их назначения, а также от возраста, физического состояния и количества людей, находящихся в здании, сооружении, возможности пребывания их в состоянии сна подразделяются на:

1) Ф1 – здания, предназначенные для постоянного проживания и временного пребывания людей, в том числе:

а) Ф1.1 – здания дошкольных образовательных организаций, специализированных домов престарелых и инвалидов (неквартирные), больницы, спальные корпуса образовательных организаций с наличием интерната и детских организаций;

б) Ф1.2 – гостиницы, общежития, спальные корпуса санаториев и домов отдыха общего типа, кемпингов, мотелей и пансионатов;

- в) Ф1.3 – многоквартирные жилые дома;
- г) Ф1.4 – одноквартирные жилые дома, в том числе блокированные;
- 2) Ф2 – здания зрелищных и культурно–просветительных учреждений, в том числе:
- а) Ф2.1 – театры, кинотеатры, концертные залы, клубы, цирки, спортивные сооружения с трибунами, библиотеки и другие учреждения с расчетным числом посадочных мест для посетителей в закрытых помещениях;
 - б) Ф2.2 – музеи, выставки, танцевальные залы и другие подобные учреждения в закрытых помещениях;
 - в) Ф2.3 – здания учреждений, указанные в подпункте "а" настоящего пункта, на открытом воздухе;
 - г) Ф2.4 – здания учреждений, указанные в подпункте "б" настоящего пункта, на открытом воздухе;
- 3) Ф3 – здания организаций по обслуживанию населения, в том числе:
- а) Ф3.1 – здания организаций торговли;
 - б) Ф3.2 – здания организаций общественного питания;
 - в) Ф3.3 – вокзалы;
 - г) Ф3.4 – поликлиники и амбулатории;
 - д) Ф3.5 – помещения для посетителей организаций бытового и коммунального обслуживания с нерасчетным числом посадочных мест для посетителей;
 - е) Ф3.6 – физкультурно–оздоровительные комплексы и спортивно–тренировочные учреждения с помещениями без трибун для зрителей, бытовые помещения, бани;
- 4) Ф4 – здания образовательных организаций, научных и проектных организаций, органов управления учреждений, в том числе:
- а) Ф4.1 – здания общеобразовательных организаций, организаций дополнительного образования детей, профессиональных образовательных организаций;
 - б) Ф4.2 – здания образовательных организаций высшего образования, организаций дополнительного профессионального образования;
 - в) Ф4.3 – здания органов управления учреждений, проектно–конструкторских организаций, информационных и редакционно – издательских организаций, научных организаций, банков, контор, офисов;
 - г) Ф4.4 – здания пожарных депо;
- 5) Ф5 – здания производственного или складского назначения, в том числе:
- а) Ф5.1 – производственные здания, сооружения, производственные и лабораторные помещения, мастерские;

б) Ф5.2 – складские здания, сооружения, стоянки для автомобилей без технического обслуживания и ремонта, книгохранилища, архивы, складские помещения;

в) Ф5.3 – здания сельскохозяйственного назначения.

Согласно статьи 32 Федерального закона от 22.07.2008 № 123-ФЗ столовая относится к классу пожарной опасности Ф3.2 – здания организаций общественного питания.

Перечень показателей, необходимых для оценки пожарной опасности строительных материалов определяется таблицей 12 Федерального закона от 22.07.2008 № 123-ФЗ.

Таблица 12 - Перечень показателей, необходимых для оценки пожарной опасности строительных материалов

Назначение строительных материалов	Перечень необходимых показателей в зависимости от назначения строительных материалов				
	группа горючести	группа распространения пламени	группа воспламеняемости	группа по дымообразующей способности	группа по токсичности продуктов горения
Материалы для отделки стен и потолков, в том числе покрытия из красок, эмалей, лаков	+	-	+	+	+
Материалы для покрытия полов, в том числе ковровые	-	+	+	+	+
Кровельные материалы	+	+	+	-	-
Гидроизоляционные и пароизоляционные материалы толщиной более 0,2 миллиметра	+	-	+	-	-
Теплоизоляционные материалы	+	-	+	+	+

Область применения декоративно-отделочных, облицовочных материалов и покрытий полов в зальных помещениях, за исключением покрытий полов спортивных арен спортивных сооружений и полов танцевальных залов определяется по таблице 13 Федерального закона от 22.07.2008 № 123-ФЗ.

Таблица 13 - Область применения декоративно-отделочных, облицовочных материалов и покрытий полов в зальных помещениях, за исключением покрытий полов спортивных арен спортивных сооружений и полов танцевальных залов

Класс (подкласс) функциональной пожарной опасности здания	Вместимость зальных помещений, человек	Класс материала, не более указанного	
		для стен и потолков	для покрытий полов
Ф1.2; Ф2.3; Ф2.4; Ф3.1; Ф3.2; Ф3.6; Ф4.2; Ф4.3; Ф4.4; Ф5.1	более 800	KM0	KM2
	более 300, но не более 800	KM1	KM2
	более 50, но не более 300	KM2	KM3
	не более 50	KM3	KM4
Ф1.1; Ф2.1; Ф2.2; Ф3.3; Ф3.4; Ф3.5; Ф4.1	более 300	KM0	KM2
	более 15, но не более 300	KM1	KM2
	не более 15	KM3	KM4

Согласно таблице 13 класс (подкласс) функциональной пожарной Ф3.2 при вместительности зальных помещений не более 50 человек класс материала:

- для стен и потолков-KM3 (Г2, В2, Д3, Т2, РП2);
- для покрытий полов-KM4 (Г3, В2, Д3, Т3, РП2).

Затем, согласно таблицы 14, определяем классы пожарной опасности строительных материалов:

Таблица 14 - Классы пожарной опасности строительных материалов

Свойства пожарной опасности строительных материалов	Класс пожарной опасности строительных материалов в зависимости от групп					
	KM0	KM1	KM2	KM3	KM4	KM5
Горючесть	НГ	Г1	Г1	Г2	Г3	Г4
Воспламеняемость	-	В1	В2	В2	В2	В3
Дымообразующая способность	-	Д2	Д2	Д3	Д3	Д3
Токсичность	-	Т2	Т2	Т2	Т3	Т4
Распространение пламени	-	РП1	РП1	РП2	РП2	РП4

Проанализировав ассортимент отделочных материалов в строительных магазинах г. Челябинска, следует отметить большое разнообразие ассортимента материалов из поливинилхлорида. Но при более углубленном анализе сертификатов соответствия, утвержденных в обязательном порядке для отдельных стройматериалов и строительных конструкций, в правительственном Постановлении № 241 от 17 марта 2009, было выявлено, что лишь немногие изделия отвечают максимально высоким требованиям, допустимым для отделки помещений с массовым пребыванием людей.

Наиболее распространенный и доступный отделочный материал для пола – линолеум, в строительном магазине представлен в большом ассортименте. Для сравнения мы представим три образца различной ценовой категории:

Первый – напольное покрытие ПВХ «Омега» на теплоизолирующей нетканой основе, толщиной 2,5 мм, плотностью 1,195 кг/ куб. м., выпускаемое по ДСТУ Б В 2,7–20–95, изготовитель ООО «ТаркеттВинисин» Ивано-Франковская обл., г. Калуш, Украина по цене 158 рублей 00 копеек за м².

Второй образец – напольное покрытие из ПВХ «Concept» («Концепт»), толщиной до 2,2 мм, плотностью 2,900 кг/ куб. м, изготовитель Фирма IVCN.V., Бельгия, по цене 713 рублей 00 копеек за м².

Третий образец – напольное покрытие поливинилхлоридное вспененное – линолеум ПВХ «Tarkett» тип «EMPIRE» («Импайр»), толщиной до 3,2 мм изготовитель ЗАО «TARKETT», Россия, Самарская область, г. Отрадный, по цене 568 рублей. 00 копеек за м².

При анализе декларации о соответствии требованиям технического регламента о требованиях пожарной безопасности (Федеральный закон от 22.07.2008 № 123–ФЗ), применимых к продукции не предназначенной для использования при отделке путей эвакуации людей непосредственно наружу или в безопасную зону и для подвижного состава железнодорожного транспорта и метрополитена, группа воспламеняемости В3 по ГОСТ 30402–96 (легковоспламеняется), токсичность Т2 по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.20) (умеренноопасные), дымообразующая способность Д3 по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.18) (высокая), группа распространения пламени по поверхности – РП2 по ГОСТ Р 51032–97 (умеренно распространяющие по СНиП 21–01–97).

Второй образец в соответствии с требованиями технического регламента о требованиях пожарной безопасности (Федеральный закон от 22.07.2008 № 123–ФЗ), применимых к продукции не предназначенной для использования при отделке путей эвакуации людей непосредственно наружу или в безопасную зону и для подвижного состава железнодорожного транспорта и метрополитена, относится к группе воспламеняемости В2 по ГОСТ 30402–96 (трудновоспламеняется), токсичность Т2 по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.20) (умеренноопасные), дымообразующая способность

Д2 по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.18) (умеренная дымообразующая способность), группа распространения пламени по поверхности – РП1 по ГОСТ Р 51032–97 (не распространяющие).

Третий образец в соответствии с требованиями технического регламента о требованиях пожарной безопасности (Федеральный закон от 22.07.2008 № 123–ФЗ), применимых к продукции не предназначеннной для использования при отделке путей эвакуации людей непосредственно наружу или в безопасную зону и для подвижного состава железнодорожного транспорта и метрополитена, относится к группе воспламеняемости В3 по ГОСТ 30402–96 (легковоспламеняемый), токсичность Т2 по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.20) (умеренноопасные), дымообразующая способность Д3 по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.18) (высокая дымообразующая способность), группа распространения пламени по поверхности – РП2 по ГОСТ Р 51032–97 (слабораспространяющие), горючесть Г 4 по ГОСТ 30244–94 (сильногорючие).

Горючесть в сертификатах соответствия первых двух образцов не указана.

Сравнивая эти три образца, очевидно, что несмотря на высокую цену третьего образца производства России, его характеристика по пожароопасности одинаковы с первым образцом, значительно более дешевым по цене, самый лучший, по показателям сертификатов соответствия второй образец – обладающий лучшими показателями по воспламеняемости, токсичности, распространению пламени. Несмотря на большую ценовую разницу между линолеумом производства Украина – 158 рублей 00 копеек и линолеумом производства Россия – 568 рублей 00 копеек показатели, свидетельствующие о пожарной опасности образцов оказались одинаковые. Поэтому сравнивая стоимость покрытия для пола помещения, рассматриваемого для примера, возьмём самый дорогой образец, к тому же обладающий лучшими показателями пожароопасности – напольное покрытие из ПВХ «Concept» («Концепт»), толщиной до 2,2 мм, плотностью 2,900 кг/куб. м, изготовитель Фирма IVC N.V., Бельгия, по цене 713 рублей 00 копеек за м², обладающий более низкими показателями по воспламеняемости, токсичности и распространению пламени – напольное покрытие ПВХ «Омега» на теплоизолирующей нетканой основе, толщиной 2,5 мм, плотностью 1,195 кг/куб. м., выпускаемое по ДСТУ Б В 2,7–20–95, изготовитель ООО «ТаркеттВинисин» Ивано–Франковская обл., г. Калуш, Украина по цене 158 рублей 00 копеек за м². Для помещения 20 м² примерная цена более доступного покрытия составит – 3040 рублей, и 14320 рублей для более качественного покрытия. Разница в цене в 4,5 раза.

Для расчета экономической выгоды возьмем за основу методику определения размера вреда, причиненного окружающей среде загрязнением атмосферного воздуха в результате пожаров в г. Москве, утвержденную постановлением Правительства Москвы от 13 сентября 2005 г. № 689–ПП.

Рассмотрим следующий пример: возгорание в офисном помещении второй степени огнестойкости, площадь данного помещения 20 м^2 . Условимся, что через 10 минут после звонка в службу 01, пожарные приехали в очаг огня, и через 5 минут после этого началось тушение, которое происходило в течение 15 минут. Таким образом, общее время горения (пожара) составило 30 минут. Площадь пожара по экспертным оценкам составила 20 м^2 , $N = 1$. Требуется определить размер вреда, причиненный окружающей среде загрязнением атмосферного воздуха в результате пожара, без учета убытков.

1. Определение сгоревшей массы сгоревших веществ (горючих материалов):

Масса сгоревшего вещества определяется по формуле 2:

$$M_i = S \cdot w_i \cdot t \quad (2)$$

$w_i = 14,0 \cdot 10^{-6} \text{ т / (м}^2 \cdot \text{с)}$ – массовая скорость выгорания горючих материалов для жилых и административных зданий определяется по табличным данным в приложении к постановлению Правительства Москвы от 13 сентября 2005 г. N 689–ППЗ.

$$S = 20 \text{ м}^2.$$

$$t = 30 \text{ мин} = 30 \text{ мин} \cdot 60 \text{ сек.} = 1800 \text{ сек.} = 1,8 \cdot 10^3 \text{ сек.}$$

$$M_i = 14,0 \cdot 10^{-6} \cdot 20 \cdot 1,8 \cdot 10^3 = 0,5 \text{ т.}$$

2. Определение приведенного удельного размера вреда:

Приведенный удельный размер вреда рассчитывается по формуле:

$$B_i = \sum_{j=1} (H_j \cdot m_{ij}) \quad (3)$$

Значения удельных выбросов загрязняющих веществ (продуктов горения) при пожаре определяются согласно табличным данным в приложении к постановлению Правительства Москвы от 13 сентября 2005 г. N 689–ПП З.

Соответствующие данному составу продуктов горения таксы H_j определяются по табличным данным в приложении к постановлению Правительства Москвы от 13 сентября 2005 г. N 689–ПП З.

Для B_i при $Z=1$ получим:

$$\begin{aligned}
 B_i &= 55,7 \cdot 10^{-3} \cdot 96000 + 5,8 \cdot 10^{-3} \cdot 94000 + 127,6 \cdot 10^{-3} \cdot 62000 \\
 &+ 1,74 \cdot 10^{-3} \cdot 92000 + 47,58 \cdot 10^{-3} \cdot 92000 + 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot 656000 + 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot \\
 &61000 = 20420,34 \text{ руб.}
 \end{aligned}$$

3. Определение размера вреда и убытков:

Размер вреда и убытков рассчитывается по формуле 4:

$$B_{\text{вс}} = (\sum_{i=1}^N M_i \cdot B_i) \cdot K_{\text{пп}} + Z_0 \quad (4)$$

Учитывая, что $N = 1$, $Z_0 = 0$, и принимая $K_{\text{пп}} = 1$, получим:

$$B_{\text{вс}} = 20420,34 \cdot 0,5 = 10210,17 \text{ руб.}$$

Вывод: размер вреда от загрязнения атмосферного воздуха при пожаре площадью 20 кв. м в офисном здании составил 10 тыс. руб.

В то же время затраты на линолеум составляют:

$$14260 - 3160 = 11100 \text{ руб. (объяснение см. выше).}$$

Таким образом, 91% от «сэкономленных» на дешевых отделочных материалах средств приравняется только убытку, нанесенному окружающей среде.

Принимая во внимание то, что пожар приносит не только вред окружающей среде, но и ущерб от потери имущества, возможные человеческие жертвы, убыток окажется значительным.

5.1 Выводы по главе

Несмотря на высокозатратность отделочных материалов из поливинилхлорида, соответствующих требованиям пожарной безопасности, ущерб, понесенный в ходе возникновения пожара, в том числе и возможные жертвы, может стать более весомым, по сравнению с понесенными затратами, в связи с чем экономия на отделочных материалах в ущерб обеспечения пожарной опасности недопустима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема неконтролируемого горения поливинилхлорида на сегодняшний день является актуальной. Растет количество потребления материалов из поливинилхлорида в быту и на производстве, меняются технологии их изготовления, растут объемы отработанных материалов из поливинилхлорида. Меры, принимаемые на сегодняшний день для обеспечения утилизации ПВХ, являются недостаточными. Сортировка отходов по содержанию в большинстве случаев отсутствует, рециклинг поливинилхлорида развит очень незначительно, а контроль за пожарной ситуацией на свалках отсутствует. Мероприятия, направленные на борьбу с несанкционированными свалками, ужесточение условий утилизации отходов, несомненно, внесут вклад в охрану окружающей среды от токсических продуктов горения полимеров, и в том числе поливинилхлорида. В проведенном исследовании отмечено, что наличие примеси различных неорганических соединений может повлиять на характеристики горения поливинилхлорида. Использование методов, направленных на снижение пожароопасности материалов из ПВХ, используемых в отделке бытовых помещений и на производстве снижают возможность их возгорания и предупредят жертвы и токическое воздействие на организм человека.

На сегодняшний день эти задачи являются основными в химии полимеров.

Поставленная цель преддипломной практики – провести анализ изменения характеристик горения поливинилхлорида в присутствии неорганических соединений и проанализировать методы, направленные на снижение опасности самовозгорания ПВХ. Как известно возгорание материалов чаще всего связано с наличием источника огня, инициирующего процесс горения поливинилхлоридных материалов. Проведенное исследование наглядно подтвердило возможность влияния на процесс горения наличия неорганических материалов вблизи исследуемых объектов.

Задачи преддипломной практики – изучить масштабы использования поливинилхлорида, определить факторы, способствующие самовозгоранию, характеристики пожарной опасности поливинилхлорида и их изменение в присутствии неорганических соединений, таких как пищевая сода и поваренная соль, обозначить методы снижения пожароопасности материалов из ПВХ и рассмотреть экономические аспекты использования отделочных материалов с более высокими показателями характеризующими пожароопасность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абруков, В.С. База знаний процесса горения. Будущее мира горения/ В.С. Абруков, С.В. Абруков // Вестник Чувашского университета.– 2013.– № 3 – С. 4–6.
2. Брушлинский, Н.Н. Пожарная статистика страненов КТИФ / 18. Н.Н. Брушлинский, С.В. Соколов, А.П. Науменко // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 5. С. 83–94.
3. Быков, А.С. Поливинилхлоридные материалы для полов/ А.С. Быков. – М.: Стройиздат, 1976. – 231 с.
4. Берлин, А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести/ А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996.– №1 – С.43–45.
5. Баратов, А.Н. Пожарная опасность строительных материалов/ А.Н. Баратов, Р.А. Андрианов, А.Я. Корольченко // Стройиздат. – 1988. – С.101–103.
6. Брушлинский, Н.Н. Моделирование пожаров и взрывов / Н.Н. Брушлинский, А.Я. Корольченко. – М. : Пожнаука, 2000. – 482 с.
7. Вольфсон, С.А. Прочность полимерных соединений/ С.А. Вольфсон, В.Г. Никольский // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36Б. – № 6. – С. 1040–1049.
8. ГОСТ 12.1.044–89. Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Изд–во стандартов, 1989. – 6 с.
9. Гребенюк, А.Н., Методические рекомендации по оказанию медицинской помощи личному составу при поражении продуктами горения / А.Н. Гребенюк, В.А. Башарин, Н.Ф. Маркизова– М.: ГВМУ МО РФ, 2011. – 32 с.
10. ГОСТ 14039–78. Поливинилхлорид эмульсионный. Технические условия. – М. : Изд–во стандартов, 1978. – 4 с.
11. ГОСТ 30244–94. Материалы строительные. Методы испытания на горючесть – М. : Изд–во стандартов, 1995. – 11 с.
12. Губко, Г. О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения и защите прав потребителей в Челябинской области в 2007 году / Геннадий Губко // Министерский вестник. – 2008. – 2 фев. – С.5.
13. Гончаров, А.Ю. Пиролиз и горение хлорсодержащих полимеров: дис. канд.хим.наук: 02.00.06: защищена 21.01.92: утв 08.08.92 / Александр Юрьевич Гончаров. –Алма–Ата, 1992. – 109 с.
14. ГОСТ Р МЭК 60811–1–1–98. Общие методы испытаний материалов изоляции и оболочек электрических кабелей. Измерение толщины и наружных размеров. Методы определения механических свойств.

15. ГОСТ Р 53315 – 2009. Кабельные изделия. Требования пожарной безопасности.
16. ГОСТ 12.1.004–91. Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 78 с.
17. Гусева, Л.Р. Состояние производства и рынка термопластов в России/ Л.Р. Гусева // Пластмассы. – 1998. – № 2. – С. 3–8.
18. Горючесть поливинилхлоридных рулонных и плиточных покрытий для полов/В.П. Ананьев, Н.Г, Беспалько, В.И. Мартыненко и др./Пожаровзрывоопасность веществ и материалов: Сб. тр./ ВНИИПО. – М., 1980. – Вып. 3. – С. 55–64.
19. Драйздейл, Д. Введение в динамику пожаров / Д. Драйздейл. – М. : Стройиздат, 1990. – 421 с.
20. Еремина, Т.Ю. Снижение пожарной опасности строительных конструкций и материалов за счет применения эффективных огнезащитных средств: 05.26.03:утв. 02.11.04 / Еремина Татьяна Юрьевна – Москва, 2004. – 328 с.
21. Зильberman, Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида / Е.Н. Зильberman М. : Научный мир, 1968. – 442 с.
22. Зельдович, Я.Б. Теория зажигания накаленной поверхностью/ Я. Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики.– 1999. – Т.9, № 12. –С. 1530–1534.
23. Заиков, Г.Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. / Г.Е. Заиков. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.
24. Иванов, Н. Названа возможная причина возникновения пожара в ночном клубе в Перми / Николай Иванов // Взгляд. Деловая газета. – 2009. – 5 дек. – С. 6.
25. Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник : в 2–х ч. – 2–е изд., перераб. и доп. / А.Я.Корольченко, Д.А. Корольченко – М.: Асц. «Пожнаука», 2004. – Ч.1. – 713с.
26. Куняц, И.Л. Химический энциклопедический словарь / И. Л. Куняц. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
27. Карслоу, Х.С. Теплопроводность твердых тел/ Х.С. Карслоу, Д.К. Егер. – М.: Наука, 1964. –317 с.
28. Корольченко, А.Я. Процессы горения и взрыва / А.Я. Корольченко. – М. : Пожнаука, 2007. – 265 с.
29. Корольченко, А.Я. Пожарная опасность строительных материалов/ А.Я. Корольченко, Д.В. Трушкин– М.: Пожнаука, 2005. – С. 231–233.
30. Калинчев, П. ЧП в ночном клубе Перми: – Пожар начался из–за второго фейерверка. Загорелся потолок, потом стены, мебель./ Петр Калинчев // Комсомольская правда. – 2009. – 5 дек. – С.4.

31. Кириллович, В.И. Состояние подотрасли сложноэфирных пластификаторов в России на период 1990–2000 гг / В.И. Кириллович // Пластические массы. – 1997. – № 7. – С.68–69.
32. Каменский, М.К. Прогнозирование сроков службы электрических кабелей: отчет о НИР / М.К. Каменский // ВНИИКП – 2006. – 112 с.
33. Каплан, А.М. Модель цепного разрушения механически нагруженных полимеров / А.М. Каплан, Н.И. Чекунаев, В.Г. Никольский // Журнал физ. химии. – 1999. – Т. 73. – № 9. – С. 1678–1684.
34. Коршунов, И.В. Моделирование динамики начальной стадии пожара в театрах для обоснования их объемно–планировочных решений с целью обеспечения безопасной эвакуации: дис. канд. хим. наук: 05.26.03: защищена 03.03.07: утв. 11.10.07 / Коршунов Игорь Васильевич – Москва, 2007. – 243 с.
35. Методические рекомендации по оказанию медицинской помощи личному составу при поражении продуктами горения / А.Н. Гребенюк [и др.] – М.: ГВМУ МО РФ, 2011. – 32 с.
36. Молчадский, И.С. Пожар в помещении / И.С. Молчадский. – М. : ВНИИПО МЧС России, 2005. – 455 с.
37. Михайлин, Ю.А. Нанокомпозиты на основе полимеров / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. – 2010. – № 1. С 42–45.
38. Наумов, И.С. Проблема оценки пожароопасности строительных и отделочных материалов/ И.С. Наумов // Охрана труда и техника безопасности на промышленных предприятиях. – 2011. – № 6. – С. 3–6.
39. Нистомлинова, Е.А. Переработка и утилизация отходов производства и потребления: библиог. указ. / Е.А. Нистомлинова // б–ка ННГАСУ. – Н. Новгород, 2008. – 50 с.
40. Новиков, В.У. Полимерные материалы для строительства/ В.У. Новиков. – М.: Высшая школа, 1995г. – 214 с.
41. Попова, М.Н. Строительные материалы и изделия на основе вторичного поливинилхлорида: 05.23.05: утв. 01.03.1999 / Попова Марина Николаевна – Москва, 1999 – 156с.
42. Пахнева, О.В., Технология изготовления строительных материалов строительных материалов на основе вторичного ПВХ/ О.В. Пахнева, М.Н. Попова // Успехи современного естествознания. – 2005. – № 12. – С. 49–50.
43. Рябов, К.М., Огнестойкая полимерная композиция / К.М. Рябов, Т.Б. Жубанов, А.Ю. Гончаров // А.с. № 1506864 СССР, СОВК 5/00, СОВК 21/00.
44. РД 16.К00–006–99. Определение показателей долговечности кабелей и проводов с оболочкой (изоляцией) из композиций на основе поливинилхлорида.

45. Серебренников, Е.А. Пожарная безопасность как составная часть национальной безопасности России: Специализированный каталог. Пожарная безопасность 2000. М.: Гротек. 2000. – Раздел 1. – С. 6–11.
46. Самойлов, Д.Б. Справочник инженера пожарной охраны / Д.Б. Самойлов. – М.: Инфра-Инженерия, 2010. – 864 с.
47. Смелков, Г.И. Снижение пожарной опасности кабельных изделий с изоляцией и оболочками из ПВХ материалов/ Г.И. Смелков, А.И. Рябиков, В.И. Ильин //Пожарная безопасность. – 2011. – № 2. С.23–25.
48. СНиП 21–01–97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.
49. Серков, Б.Б. Пожарная опасность полимерных материалов, снижение горючести и нормирование их пожаробезопасного применения в строительстве: дис. канд. техн. наук: 05.26.03: защищена 20.01.01: утв. 07.08.01 / Серков Борис Борисович – Москва, 2001. – 271 с.
50. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: фед. Закон Рос. Федерации от 22 июля 2008 г. № 123 – ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 4 июля 2008 г.: одобр. Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июля 2008 г. М.: ФГУ ВНИИПО, 2008. 157 с.
51. Теребнев, В.В. Справочник спасателя–пожарного / В.В. Теребнев, Н.С. Артемьев, В.А. Грачев. – М.: Центр пропаганды, 2006. – 528 с.
52. Трефилов, В.А. Моделирование процесса горения многослойных полимерных материалов / В.А.Трефилов, И.С Наумов //Фундаментальные исследования.– 2013.– № 8 – С. 4–6.
53. Уилки, У. Поливинилхлорид/ У. Уилки, Дж. Саммерс, У. Даниэле. СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
54. Храпский, С. Ф. Прогнозирование опасных факторов пожара : конспект лекций / С. Ф. Храпский. – Омск: Изд–во ОмГТУ, 2012. – 80 с.
55. Халтуринский, Н.А. Влияние интумесцентных антиприренов на горючесть ПВХ пластикатов / Н.А. Халтуринский // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т.11, № 1. – С. 22–27.
56. Халтуринский, Н.А. Особенности горения полимерных композиционных материалов / Н.А. Халтуринский, В.М. Лалаян, А.А. Берлин // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989.– Т.34.– №5.– С.560–566.
57. Халтуринский, Н.А. Материалы из вторичного ПВХ пониженной горючести / Н.А. Халтуринский, А.В. Голованов // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2012. – № 1. С. 120–123
58. Шульгин, Г.А. Эти разные полимеры / Г.А. Шульгин // Наука и жизнь. – 1982. – № 3. – С. 80–83.
59. Юдин, А.Г. Экологические проблемы производства, использования и утилизации пластмасс / А.Г. Юдин // Индустрия пластмасс–2008. М., 2008. С. 24–26.

60. ASTM 1354/ Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter.
61. Gilman, J.W. Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered–Silicate (Clay) Nanocomposites./ J. W. Gilman // Appl. Clay Sci, 1999. Vol. 15, P. 31.
62. Gilman, G.W. Nanocomposites: a revolutionary new.../ G.W Gilman, C.L.Jackson, A.B. Morgan //Chem. Mater, 2000. Vol. 12, P. 1866.
63. Gilman, J.W. Chemistry and Technology of Polymer Additives / J.W. Gilman, T. Kashiwagi, M.R. Nyden, // Malden MA: Blackwell Sci. Inc. Ed. by Ak-Malaika S. – 1999. – Ch. 14. – P. 249.
64. Gilman, J.W. Nanocomposite materials with controlled ion mobility / J.W. Gilman, Kashiwagi T., Brown J.E., // Int. Symp. SAMPE. CA, 1998. P. 1053.
65. Gilman, J.W. Fire Retardancy of Polymer/ J.W. Gilman, T. Kashiwagi, E.P. Giannelis. // Cambridge: The Royal Society of Chemistry. – 1998.
66. Insulated Panels Identification and disposal. EPIC (Engineered Panels in Construction) 2001
67. Lomakin, S.M. Ecological Aspects of Flame Retardancy/ S.M. Lomakin ,G.E. Zaikov // Zeist, Holland:VSP International Sci. Publ. – 1999.
68. Mjntando, G. Polymer degradation and stability /G. Mjntando // 1991. –P. 229–262.
69. Retail fires. Fire Prevention, 289 May 2000, p. 33.
70. Thomas, J. Intercalation Chemistry / J. Thomas // London: Acad. Press – 1982.–p.