

10. Larichev O. I., Moshkovich Ye. M. *Kachestvennye metody prinyatiya resheniy* [Qualitative methods of decision-making], Moscow, Nauka Publ., 2006. 208 p.
11. Maksimova O. N., Lukyanov G. I., Fedorova S. A. Faktory, vliyayushchie na effektivnost upravleniya proizvoditelnostyu truda personala [Factors affecting the efficiency of staff performance management]. *Aktualnye problemy sovremennoy nauki* [Actual Problems of Modern Science], 2011, no.1, pp. 22–24.
12. Ponomarenko V. V. *Prakticheskaya kharakterologiya s elementami prognozirovaniya i upravleniya povedeniem* [Practical characterology with elements of forecasting and management of behavior (a technique "seven radicals")], Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2006. 252 p.
13. Skorokhod S. V. Primenenie funktsionalnykh modeley IDEFO dlya analiza kvalifikatsionnykh kharakteristik rabochikh mest na osnove nechetkikh tseley [Application of the functional IDEFO models for the analysis of qualification characteristics of workplaces on the basis of the indistinct purposes]. *Izvestiya Taganrogskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Taganrog State University of Radio Engineering], 2007, no. 3 (73), pp. 13–18.
14. Takha Kh. *Vvedenie v issledovanie operatsiy* [Introduction to research of operations], Moscow, Mir Publ., 1985, book 1. 285 p.
15. Fan L. Strategicheskoe upravlenie chelovecheskimi resursami v korporatsii "Khayer" [Strategic human resource management in the Corporation "Hajër"]. *Aktualnye problemy sovremennoy nauki* [Actual Problems of Modern Science], 2012, no. 2, pp. 39–45.
16. Khrantsovskaya N. A. Informatsionnaya bezopasnost i personal [Information security and personnel]. *Kadrovaya sluzhba i upravlenie personalom predpriyatiya* [Personnel service and personnel management of the enterprise], 2005, no. 3, pp. 68–79.
17. Harrington E. C. The desirable function. *Industrial Quality Control*, 1965, vol. 21, no. 10, pp. 494–498.
18. Sarah E. A. Dixon, Marc Day, Chris Brewster Changing HRM systems in two Russian oil companies: Western hegemony or Russian spetsifika? *The International Journal of Human Resource Management*, 2014, no. 12, pp. 255–267.

УДК 614.841

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ВОПРОСОВ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАПОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ИХ ТЕРМОРАЗРУШЕНИЯ

Статья поступила в редакцию 04.12. 2014, в окончательном варианте 17.02. 2015

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

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

Выполнен системный анализ вопросов комфортности, экономичности, долговечности и безопасности использования в зданиях различных видов напольных покрытий (НП). На основе этого анализа с позиций проектировщиков зданий и конечных эксплуатантов помещений обоснованы преимущества использования НП на основе поливинилхлорида (ПВХ), в том числе с утепляющим слоем. Рассмотрены факторы риска использования таких НП, в том числе связанные с термическими воздействиями. Экспериментальное изучение процессов термодеструкции НП на основе ПВХ было выполнено методом дериватографии в атмосфере аргона и в воздушной среде – в диапазоне температур от 298 до 1298 К. При этом в экспериментах использовались различные скорости нарастания температуры образцов во времени (5, 10, 15, 20, 25 градусов в минуту). Проведенные эксперименты позволили построить математическую модель процессов термодеструкции и определить для нее значения кинетических параметров: энергии активации; $T_{н.р.}$ (температуры начала деструкции); предэкспоненты; порядка реакции – эти пара-

метры характеризуют термодеструкцию НП на основе ПВХ в исследуемом температурном диапазоне. Данная математическая модель может быть применена при оценке потенциальных рисков, связанных с эксплуатацией НП на основе ПВХ.

Ключевые слова: системный анализ, напольные покрытия, методы выбора, поливинилхлорид, факторы риска, планирование экспериментов, дифференциальный термический анализ, уравнение Аррениуса, математическая модель процесса термодеструкции

SYSTEM ANALYSIS SAFETY NEEDS FLOORING AND MATHEMATICAL MODEL OF THERMAL DESTRUCTION

Isakov Gennadiy N., D.Sc. (Engineering), Professor, Surgut State University, 22 Energetiki St., Surgut, 628408, Russian Federation, e-mail: isak_nik@mail.ru

Manaeva Alina R., post-graduate student, Surgut State University, 22 Energetiki St., Surgut, 628408, Russian Federation, e-mail: chem88@yandex.ru

The article made a systematic analysis of the issues of comfort, efficiency, durability and safety of use in buildings of various types of floor coverings (NP). On the basis of this analysis, position building designers and end-use advantages grounded operators OP based on polyvinyl chloride (PVC), including insulate layer. The risk factors such use of NP, including related to thermal stresses. Experimental study of thermal destruction NP PVC based derivatography method was performed in argon and in air in the temperature range from 298 K to 1298 K. The used high temperature slew rate in time (5, 10, 15, 20, 25 degrees minute). The experiments allowed us to construct a mathematical model of thermal destruction and to determine its kinetic parameters (activation energy, Tn.r. (temperature of the beginning of destruction), pre-exponential factor, reaction order), characterizing the thermal degradation of NP based on polyvinyl chloride in the investigated temperature range. This mathematical model can be used in assessing risk potential NP PVC based in their operation.

Keywords: system analysis, flooring, selection methods, polyvinyl chloride, risk factors, design of experiments, differential thermal analysis, Arrhenius equation, mathematical model of the thermal

Введение. При проектировании и эксплуатации различных типов зданий огромное значение имеет использование напольных покрытий (НП). Их выбор носит многокритериальный характер и осуществляется с учетом ряда факторов, в том числе связанных с возможностью при пожарах терморазрушения НП с образованием значительного количества токсичных газов. Динамика этих процессов нуждается в экспериментальном изучении и разработке методов количественного прогнозирования. Поэтому основными целями данной работы были системный анализ вопросов выбора НП; экспериментальное изучение процессов терморазрушения одного из наиболее популярных видов НП; построение математической модели процессов терморазрушения НП на основе результатов этих экспериментов.

Системный анализ вопросов целесообразности применения и факторов риска при использовании различных видов напольных покрытий. При проектировании зданий и сооружений, их эксплуатации приходится учитывать риски, связанные с возникновением пожаров, в том числе для людей, находящихся во внутренних помещениях.

Пожары в помещениях часто носят нестационарный характер. В особенности это касается пожаров в помещениях с недостаточной вентиляцией, когда не обеспечивается необходимый приток кислорода [12]. К ним относится большинство жилых и производственных помещений, где линолеум используется в качестве напольных покрытий. В результате проведенных исследований показано [10], что в России 48 % кухонь, 29 % прихожих и коридоров, 8 % туалетных и ванных комнат, 8 % жилых, спальных и детских комнат имеют покрытия пола на основе полимера, построенного из мономерных звеньев винилхлорида, который часто называется «поливинилхлоридом» (ПВХ). При этом за 100 % приняты общие объемы

применяемых материалов для полов в соответствующих типах помещений. Такая распространенность изучаемых в статье материалов объясняется тем, что линолеум – прочный материал, устойчивый к интенсивным динамическим нагрузкам, обладает высокими показателями влагоустойчивости, звукоизоляции и теплоизоляции. Большинство НП на основе ПВХ являются доступными по цене, при правильных условиях эксплуатации экологически безопасны. Таким образом, указанные НП имеют ряд преимуществ по сравнению с древесиной (в том числе в виде паркета) и иными материалами.

Полимеры винилхлорида являются дешевым и доступным сырьем. Благодаря своим химическим свойствам, обладают широкой возможностью модифицирования потребительских свойств и предоставляют множество технологических приемов для переработки [2]. Рассматриваемые НП с применением ПВХ имеют низкую трудоемкость размещения в помещениях, допускают влажную уборку с использованием моющих средств, при необходимости возможна их достаточно простая (быстрая) замена.

Широкий спектр выпускаемых промышленностью НП типа линолеумов в отношении рисунков и расцветок обеспечивает для проектировщиков (дизайнеров) большие возможности решения творческих задач при проектировании интерьеров жилых и общественных помещений. Такой выбор возможен с использованием специальных «архитектурных» или «дизайнерских» программ, включающих в себя базы данных по материалам НП, а также компьютерные средства изменения их расцветок, текстур.

Однако недостатком таких линолеумов является то, что ПВХ покрытия достаточно чувствительны к действию высоких температур. Это увеличивает (по сравнению с другими видами НП) пожароопасность зданий и риски для находящихся в них людей. Поэтому целесообразно подробно исследовать процессы термодеструкции НП и оценить потенциальные риски при их эксплуатации. Как следствие, необходимо выполнить моделирование необходимых условий их эксплуатации, исключающих возможность (или значительно снижающих риски) возникновения и распространения пожаров.

Горение рассматриваемых материалов происходит в диффузионном режиме при усиленном тепломассообмене. Процесс является нестационарным [7] – это и определяет повышенную пожароопасность рассматриваемых НП. Для строгой оценки степени пожароопасности материалов нужны количественные критерии, которые наиболее полно характеризуют потенциальные эксплуатационные риски [19]. При моделировании теплообмена в интенсивно нагреваемых полимерах недостаточно стандартных подходов с экстраполяцией в область высоких температур равновесных значений теплофизических свойств [20]. Для построения математической модели процесса термодеструкции НП и оценки пожароопасности требуется определение кинетических параметров (предэкспоненциальных множителей, энергий активации и порядков реакций) разложения покрытий в условиях повышенной тепловой нагрузки.

При оценке пожаробезопасности НП при заданной плотности теплового потока через поверхность и характере изменения теплового сопротивления материала, обусловленного его терморазрушением [20] большое значение имеет температура начала разрушения ($T_{н.р.}$). Она характеризует начальные стадии термоокислительной деструкции полимерсодержащих материалов, которая, как и процесс термической деструкции, взаимосвязана с релаксационными явлениями [6]. Энергия активации термической деструкции (E_a) – один из важнейших показателей, характеризующий термоустойчивость и используемый при изучении механизмов термической деструкции, старения и стабилизации полимерных материалов [17]. В свою очередь, это позволяет оценивать максимальное ожидаемое время их эксплуатации. Порядок реакции (n) – минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) является одним из наиболее эффективных методов определения кинетики терморазрушения полимерных материалов.

Данный метод позволяет определить температурные диапазоны начала и конца реакции; степень превращения вещества; максимальную скорость и моменты окончания физико-химических процессов. Также ДТГА дает возможность рассчитать кинетические параметры, значения порядка химических реакций, константы скорости; энергии активации реакций.

Р.Р. Стромберг с соавторами [22] изучали термические свойства ПВХ путем определения значений кинетических параметров процесса разложения образцов. Разложение (термическая деструкция) ПВХ имеет величину порядка 1,5–2. При этом энергия активации процесса деструкции ПВХ принимает величину от 108,8 до 125,52 кДж/моль.

При распространении пожара в помещении напольные покрытия чаще всего не горят, а претерпевают термическое разложение. При этом наблюдается значительное дымообразование и выделение токсичных пиролизических газов. Поэтому НП в случае пожара могут оказаться основным источником опасности для людей.

Актуальность этой темы привела к разработке многочисленных подходов в отношении решения проблем поведения НП в условиях действия повышенных температур. Однако существует необходимость создания строгой математической модели при оценке пожарных рисков для НП с учетом релаксационных явлений (изменяющейся частоты воздействия). Математическое моделирование макрокинетики позволяет понять основные закономерности процесса термодеструкции при повышенных тепловых нагрузках и оценить опасные последствия воспламенения, проанализировать возможные способы предупреждения возгорания.

Материал и методика проведения экспериментальных исследований процессов терморазрушения. В качестве объектов исследования были использованы образцы НП на основе ПВХ фирмы «ТАРКЕТТ» («Танго-4», «Акцент тимбер», «Мода-602»). Эта фирма-производитель является одной из наиболее известных, у нее имеются сертификаты соответствия выпускаемой продукции. Выбранные марки линолеума относятся к среднему ценовому сегменту и потенциально доступны большинству потребителей.

Экспериментальные исследования проводились методом дериватографии. Дериватография – это метод синхронного термического исследования физико-химических процессов, происходящих в веществах и материалах, в условиях управляемого изменения температуры. При проведении экспериментов регистрируется изменение массы исследуемого образца как функция температуры и времени при непрерывном нагревании его с определенной скоростью [11]. Этот метод позволяет проследить динамику разложения изучаемых образцов при различных значениях температуры и постоянной скорости нагрева.

Преимущества дериватографии [18]. 1) Высокая точность и хорошая воспроизводимость результатов анализа. 2) Метод позволяет одновременно регистрировать широкий спектр динамических характеристик: изменение температуры (T) в исследуемом образце (кривая T); кривую потери веса (кривая ТГ – термогравиметрическая кривая); дифференциальную кривую скорости потери веса (кривая ДТГА); кривую дифференциально-термического анализа (кривая ДТА). Дериватография пригодна для многопараметрической диагностики материалов. Так как корреляции механических, кинетических, теплофизических и других параметров материала, полученные на разных образцах и в разных установках, не могут быть однозначными по методологическим и инструментальным причинам [15]. Таким образом, исследуя образец методом дериватографии, можно получить четыре динамических характеристики на одном приборе. Это позволяет избежать ошибок измерения, связанных с сопоставлением данных с разных приборов.

Повышенная чувствительность, характерная для дифференциального метода, позволяет исследовать образцы малого веса (вплоть до нескольких миллиграммов), что весьма важно [16]. Так как в любом материале присутствует дисперсность, которая не искажает результаты анализа. Как правило, при проведении дериватографического анализа используются малень-

кие навески, так как процесс диффузии может существенно исказить результаты экспериментов за счет вторичных реакций летучих продуктов с исходным веществом и твердым остатком [15]. Испарение влаги описывается формально-кинетическим уравнением [6]:

$$(d\eta/d\tau) = k(1-\eta)^n \exp(-L_0/RT_s) \quad (1)$$

где η – глубина (степень) фазового превращения влаги при объемном испарении; k – предэкспонента, $L_0 = L_m$ – эффективная энергия активации испарения; L – теплота испарения влаги со свободной поверхности, μ – молярная масса воды, n – эффективный порядок реакции, T_s – температура материала, R – универсальная газовая постоянная.

С учетом затрат тепла на испарение влаги и зависимости теплофизических свойств образца от температуры для одномерного одностороннего нагрева образца уравнение для энергии записывается в виде:

$$c(T)\rho(\partial T(x, \tau)/\partial \tau) = (\partial/\partial x)\lambda(\partial T(x, y)/\partial x) - L_p\omega_0(d\eta/d\tau), \quad (2)$$

где c – теплоемкость в Дж/(кг*К); ρ – плотность в кг/м³; λ – коэффициент теплопроводности материал в Вт/(м*К); ω_0 – начальное влагосодержание.

Соответственно, чем меньше образец, тем меньше свободная поверхность. А энергия на испарение влаги принимает минимальное значение, и это не искажает результаты эксперимента.

Благодаря методу ДТГА можно изучить такой нестационарный процесс как горение, поскольку оно связано с изменением температуры в зоне реакции. Температура – одна из важнейших характеристик процесса тепломассопереноса. Температурные поля внутри реагирующего на термическое воздействие твердого тела и в газовой фазе являются основным источником информации о протекающих процессах и определяют условия физико-химического моделирования при проведении экспериментов [16].

С учетом достаточно большого диапазона измеряемых температур использование термисторов изначально представляется нецелесообразным. Наибольшее предпочтение экспериментаторы отдают микротермопарному методу [5, 21]. Этот метод экономичен и прост в аппаратном отношении, быстровоспроизводим и позволяет измерять температуру в локальных точках исследуемого пространства (образца) в динамических условиях (при изменяющейся частоте воздействия). От материала термопары зависит точность измерений. Изменение электродвижущей силы (ЭДС) при изменениях температуры должно происходить равномерно (т.е. необходим достаточно большой линейный участок характеристики датчика) и быть достаточно большим для того, чтобы ЭДС можно было измерить. Наиболее употребительными являются термопары из платины и ее сплавов [3] – ввиду их химической инертности и высокого положительного электродного потенциала. Такие термопары относятся к типу «S» и являются стандартным датчиком для измерения температур до 1000 °С в соответствии с IPTS-68 [1].

Мы помещали испытуемые и эталонные образцы (оксида алюминия – Al₂O₃) на платиновые тигли и устанавливали на керамическом стержне, на который сверху опускалась электрическая печь. Типичная схема работы дериватографа приведена на рисунке 1.

Равномерное возрастание температуры нагревания при отсутствии термодеструкции приводит к равномерному повышению температуры как эталона, так и исследуемого вещества. При этом в рамках используемой дифференциальной схемы измерений ЭДС одной термопары в этом случае компенсирует ЭДС второй. Тогда график зависимости ΔT от Δt при нагреве изображается прямой линией параллельной оси OX – до тех пор, пока исследуемое вещество (материал) не начнет как-либо превращаться (рис. 2).

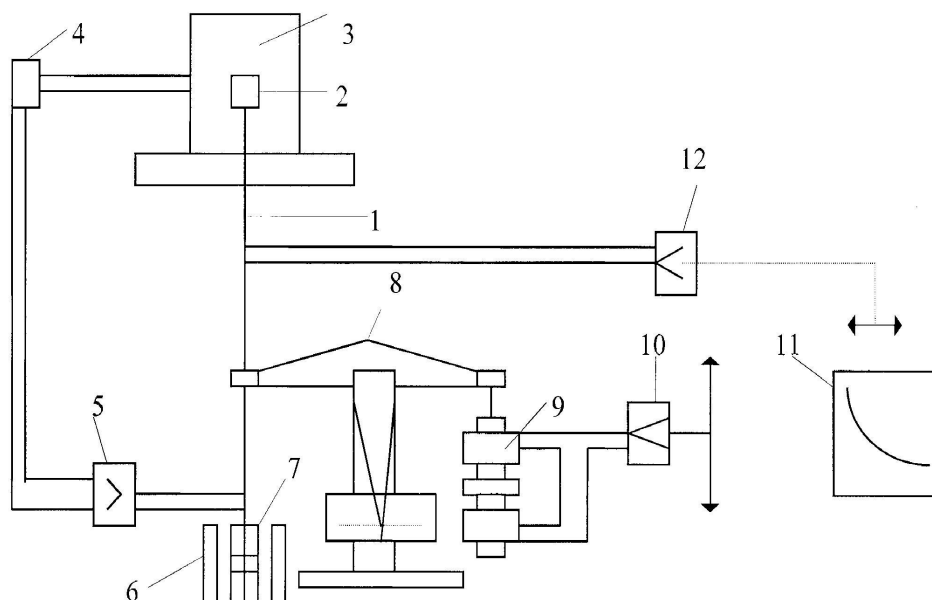


Рис. 1. Конструктивная блок-схема работы дериватографа [14]:
 1 – керамическая трубка; 2 – держатель образца; 3 – электропечь; 4 – переключатель регулятора нагрева;
 5 – усилитель; 6 – магнит; 7 – обмотка; 8 – термовесы; 9 – дифференциальный трансформатор;
 10 – усилитель; 11 – регистрирующее устройство; 12 – усилитель

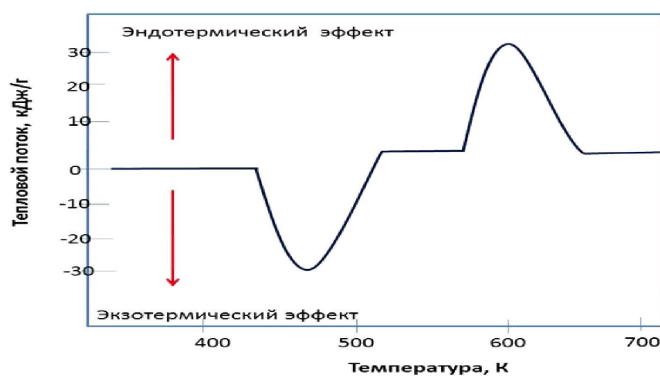


Рис. 2. Схематичное изображение кривой ДТА [18]

С этого момента равномерное повышение температуры исследуемого вещества прекратится, и в зависимости от характера превращений температура его будет либо ниже, либо выше температуры эталона [14] (см. рис. 2).

Для получения сопоставимых результатов экспериментов в каждом случае авторы сохраняли сходные условия их проведения (масса образца, материал тигля, материал эталона, атмосфера печи).

Сопоставление кривых потери веса с кривыми других свойств, главным образом дифференциальными кривыми нагревания, позволяет установить с высокой точностью наличие фазовых изменений в системе, а также оценить количественно изучаемый процесс [20]. Соответственно, с высокой точностью можно определить кинетические параметры; динамику развития процесса термодеструкции.

Методика экспериментального определения кинетических параметров состояла в следующем: исследуемый образец нагревался в потоке высокотемпературного газа-окислителя или инертного газа (аргон) при температуре от 298 до 1298 К и при скоростях нагрева 10, 15, 20, 25 градусов в минуту на приборе STA 449 F1 Jupiter (фирма «Netzsch»).

Результаты обработки данных, полученных при экспериментальных исследованиях. Для оптимального выбора совокупности решений применительно к классу задач планирования [4], оценки безопасности применения НП необходимо построить математическую модель терморазрушения. Для этого требуется найти такие параметры материалов: энергию активации, предэкспоненциальный множитель; порядок реакции.

В свою очередь, это позволяет провести строгую оценку характера (процесса) терморазрушения и спрогнозировать поведение материала в условиях нестационарного теплообмена. Существует несколько известных формул для нахождения параметров при моделировании процесса теплообмена, соответствующего рассматриваемому в статье. Уравнение, учитывающее долю прореагировавшего образца (формула (3)), неприменимо для разложения твердых тел, где велика роль диффузии:

$$(d\alpha/dt) = A(1 - \alpha)^n e^{-E/RT}, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, α – доля прореагировавшего образца, n – порядок реакции.

Маррей и Уайт [18] предложили уравнение (4) для нахождения n и E по кривым ДТА:

$$-\ln(1 - \alpha_{\max}) \approx 1 - (2RT_{\max}/E), \quad (4)$$

где α – доля прореагировавшего образца, E – значение энергии активации.

Киссинджер продифференцировал уравнение (4), введя дополнительный параметр – β – скорость нагрева, и получил:

$$(d[\ln(\beta/T_{\max}^2)])/d(T_{\max}^{-1}) = (-E/R), \quad (5)$$

где β – скорость нагрева.

Рид, используя метод Киссинджера для исследования разложения хлористого фенилдиазония, получил расхождение данных с экспериментальными результатами в 42 %. Эти методы были признаны несостоятельными [18].

Пилоян [18] разработал кинетический метод, который основан на уравнении (3) с заменой $\Delta T = S(d\alpha/dt)$. Однако ошибка получаемого значения энергии активации оказалась равной 15–20 %. Метод применим лишь в интервале степеней превращения веществ от 0,05 до 0,8.

Борхард и Даниэльс предложили уравнение (6), основанное на том, что скорость реакции при любой температуре зависит от наклона кривой $d\Delta T/dt$ и высоты пика ΔT :

$$-dN/dt = N_0/KA(C_p d\Delta T/dt + (K\Delta T)), \quad (6)$$

где N – число молей реагента.

Рид и другие исследователи [18] сделали вывод, что метод Борхарда и Даниэльса можно использовать для количественного определения кинетических параметров при таких условиях моделирования лабораторного эксперимента: порядок реакции относится к одному компоненту; отсутствуют градиенты температур в образце и перекрывающиеся пики [14]. Указанные условия в принципе делают метод неприменимым для исследования кинетики разложения твердых тел, так как такие явления всегда присутствуют при деструкции твер-

дых тел. Поэтому назрела необходимость создания математической модели для исследования кинетики процесса термодеструкции в твердых телах.

Мы строили зависимость $\ln(dn/dt) = f(1/T)$ для нахождения энергии активации процесса при различных температурах (рис. 3, 4). В качестве критерия адекватности полученного регрессионного уравнения использовался коэффициент корреляции этой зависимости с прямой линией (указанная зависимость в случае удовлетворительного описания процесса термораспада должна представлять собой прямую линию).

По тангенсу угла наклона прямой мы находили значение энергии активации с размерностью Дж/моль. Значение предэкспоненциального множителя (K_0) находили по формуле из [6]:

$$\ln K_0 = (E/R)(1/T_s) + \ln(d\eta/dt), \quad (7)$$

где E , R , T_s , K_0 – соответственно энергия активации, универсальная газовая постоянная, температура разложения, предэкспонента.

Значение порядка реакции (n) находили по формулам из [6]:

$$\ln \phi(\eta_1) = \ln(d\eta_1/d\tau) - \ln K_0 + (E/R)(1/T_s), \quad (8)$$

$$\ln \phi(\eta_1) = n \ln(1 - \eta), \quad (9)$$

где $d\eta_1/d\tau$ – скорость потери массы образца в момент времени t ; n – порядок реакции.

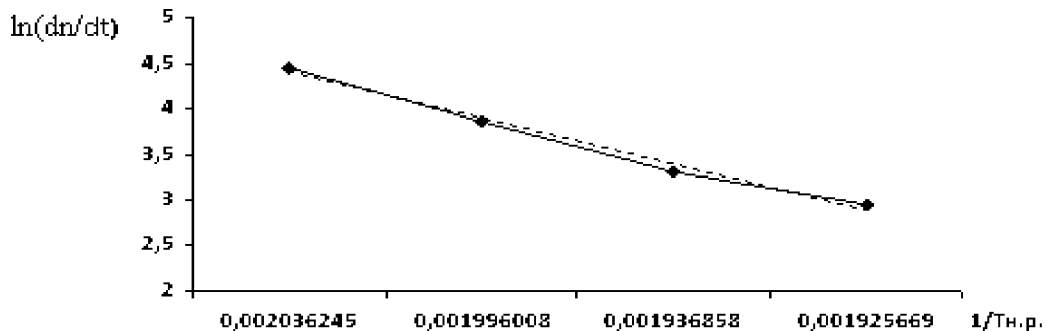


Рис. 3. Графическое выражение зависимости $\ln(dn/dt) = f(1/T)$ для образца покрытия напольного «Акцент тимбер» при нагреве в атмосфере аргона (скорости нагрева – 5, 10, 15, 20 градусов в минуту). Пунктиром показана прямая линия, аппроксимирующая зависимость

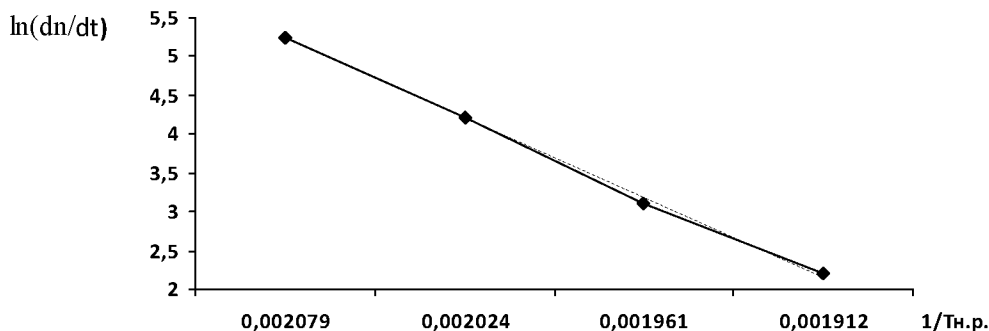


Рис. 4. Графическое выражение зависимости $\ln(dn/dt) = f(1/T)$ для образца НП «Акцент тимбер» при нагреве в атмосфере воздуха (скорости нагрева – 5, 10, 15, 20 градусов в минуту). Пунктиром показана прямая линия, аппроксимирующая зависимость

Температура начала разложения и величина скорости потери массы образца (dn/dt) определялись по кривым ТГ (термогравиметрическая кривая) и ДТГА с помощью программного пакета Netzsch Proteus Analysis. Результаты приведены на рисунках 5, 6. Использование рационально организованных структур хранения данных позволяет более эффективно решать задачи многокритериальной оптимизации, значительно экономить машинное время на расчеты. ТАК как процедура подбора коэффициентов уравнений в этом случае будет начинаться с субоптимальных вариантов (значений) [9]. Для сохранения найденных значений использовались базы данных пакета Netzsch Proteus Analysis (рис. 7).

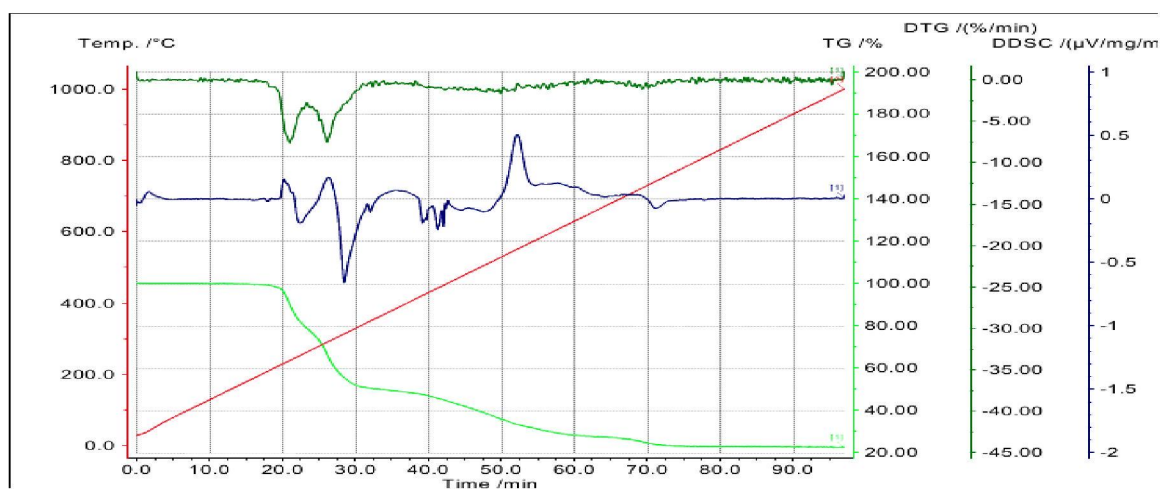


Рис. 5. ДТГА и ТГ кривые при нагреве образца «Акцент тимбер» со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха (красный цвет – кривая Т, салатовый – кривая ТГ, зеленый – кривая ДТГА, синий – кривая ДТА). Цвет по оси ОУ соответствует цвету кривой

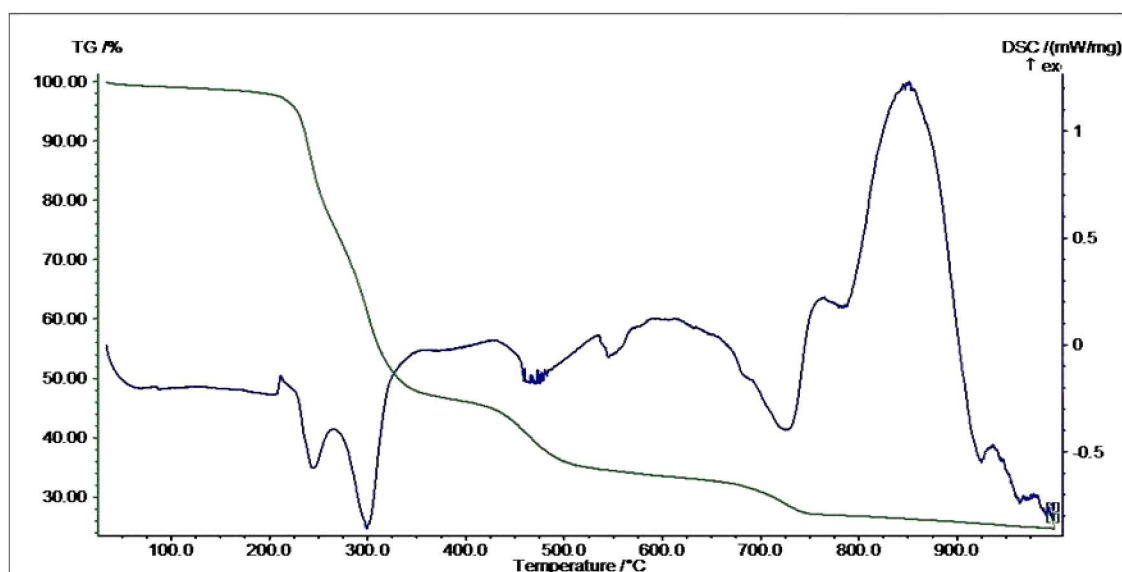


Рис. 6. ДТА и ТГ кривые при нагреве образца «Акцент тимбер» со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона (зеленый – кривая ТГ, синий – кривая ДТА). Цвет по оси ОУ соответствует цвету кривой

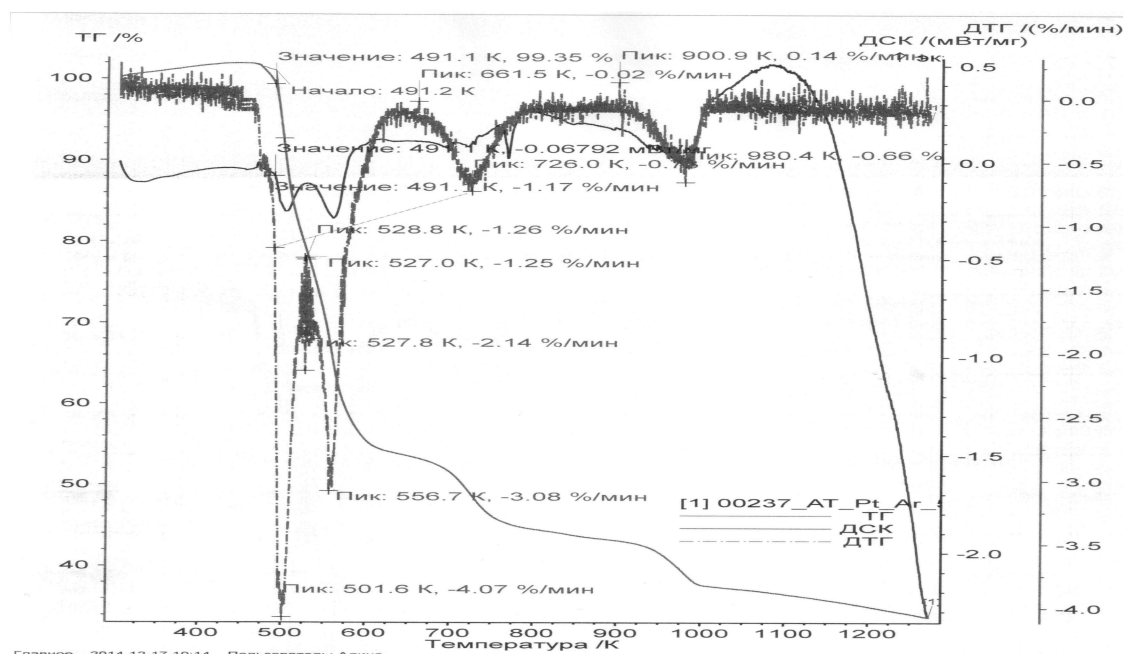


Рис. 7. Образец интерфейса программы Netzsch Proteus при сохранении результатов эксперимента (образец «Акцент тимбер», скорость нагрева 5 градусов в минуту, атмосфера аргона)

Программное средство Netzsch Proteus Analysis позволяет определить температурные границы реакций путем определения пиков на кривых ТГ и ДТА, оценить при этом степень превращения вещества, скорость потери массы образцом.

С использованием описанных выше методик авторы определили температуры начала разрушения образцов в окислительной (воздух) и инертной (аргон) средах при скоростях нагрева 5, 10, 15, 20 градусов в минуту (табл. 1).

Таблица 1

**Значения температуры начала разрушения НП в атмосфере воздуха
и в инертной среде (в градусах Кельвина)**

Скорость нагрева, град/мин	Среда	Наименование образца (материала НП)		
		«Акцент тимбер»	«Мода-602»	«Танго-4»
5	инертная	491,1	522,9	536,7
	окислительная	481	497	497
10	инертная	501	535,9	547,4
	окислительная	494	510	507
15	инертная	510,3	540,7	554,4
	окислительная	510	523	517
20	инертная	516,3	548,1	575
	окислительная	523	526	523

В результате проведенных исследований были получены следующие значения энергий активаций, K_0 и n для образцов различных торговых марок (табл. 2, 3).

Таблица 2

Значения энергии активации, предэкспоненты, порядка реакции НП на основе ПВХ при нагреве в атмосфере аргона в температурном диапазоне от 298 до 1298 К

Образец	$E_{акт}$, Дж/моль	K_0	n
Акцент тимбер	126,02±4,29	$3,43 \times 10^{11}$	2,14±0,07
Танго-4	118,33±5,93	$7,8 \times 10^9$	1,98±0,07
Мода-602	129,7±6,24	$2,08 \times 10^{11}$	1,97±0,08

Оценка диапазонов ошибок дана по результатам проведения экспериментов на пяти разных скоростях нагрева.

Таблица 3

Значения энергии активации, предэкспоненты, порядка реакции НП на основе ПВХ при нагреве в атмосфере воздуха в температурном диапазоне от 298 до 1298 К

Образец	$E_{акт}$, Дж/моль	K_0	n
Акцент тимбер	153,44±6,29	$3,68 \cdot 10^{14}$	2,02±0,07
Танго-4	121,03±5,72	$4,09 \cdot 10^{10}$	1,93±0,08
Мода-602	103,5±4,5	$6,2 \cdot 10^8$	1,98±0,03

Анализ особенностей и возможностей применения математической модели процессов терморазрушения напольных покрытий на основе поливинилхлорида. Полученная математическая модель (система уравнений для определения предэкспоненциального множителя – формула (7) и для порядка реакции – формулы (8), (9)) для нахождения кинетических параметров деструкции НП на основе ПВХ может быть использована при прогнозировании поведения материалов в условиях высокой тепловой нагрузки. Данные для макрокинетических параметров (см. табл. 1–3), полученные с использованием математической модели, согласуются с литературными данными для процессов разложения поливинилхлорида [22].

Математическая модель согласуется и с релаксационными представлениями о процессе термодеструкции [7]. При увеличении скорости нагрева возрастает температура терморазрушения. При увеличении частоты воздействия (при росте $d\eta/dt$) уменьшается промежуток времени для наступления состояния термодинамического равновесия. Зависимости $T_{н.р.}$ от скорости нагрева dT/dt носят релаксационный характер и аналогичны соответствующим зависимостям для процессов термодеструкции [6].

Температура начала терморазрушения в атмосфере воздуха меньше, чем при термодеструкции в атмосфере аргона. Так как аргон обеспечивает удаление хлороводорода (продукта разложения образцов).

Процесс термодеструкции изученных объектов, судя по данным, приведенным на рисунках 5, 6, протекает двухстадийно. Существует связь между $T_{н.р.}$ (табл. 1) ПВХ-материалов и их дымообразующей способностью. Чем ниже $T_{н.р.}$, тем меньше дымообразующая способность [19]. Это подтверждается результатами работы по изучению дымообразующей способности исследованных нами образцов [8].

Полученная математическая модель может применяться при расчете скорости развития пожара в случае эволюции пламени в помещении и распространения пламени после выброса его в атмосферу.

Выводы. 1. Построена математическая модель для определения кинетических параметров (порядка реакции, предэкспоненциального множителя, энергии активации) при про-

гнозировании поведения рассмотренных в статье материалов в условиях высокой тепловой нагрузки (формулы (7), (8), (9)).

2. Для оптимизации значений коэффициентов регрессионных уравнений (обеспечивающей минимальные отличия значений на расчетных кривых по отношению к соответствующим им экспериментальным точкам), т.е. для определения и сохранения значений $T_{н.р.}$ и dn/dt при различных скоростях нагрева, был использован программный пакет Netzsch Proteus Analysis. Результаты обработки экспериментальных данных показали корректность работы заложенных в пакет алгоритмов оптимизации расчетных параметров.

3. Значения параметров, полученных авторами для выбранной математической модели, неплохо согласуются с литературными данными [22].

4. Возможность учета диффузионных явлений, происходящих при терморазложении образцов является важным достоинством предложенной авторами математической модели.

Список литературы

1. Альмяшев В. И. Методы термического анализа материалов : электронное учебное пособие / В. И. Альмяшев, С. А. Кириллова, В. В. Гусаров. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова, 2011. – 48 с.
2. Ахметханов Р. Р. Сера как стабилизатор полимеров винилхлорида : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа : Башкирский государственный университет, 2007. – 23 с.
3. Берг Л. Г. Практическое руководство по термографии / Л. Г. Берг и другие. – Казань : Казанский государственный университет, 1967. – 207 с.
4. Брумштейн Ю. М. Анализ моделей и методов выбора оптимальных совокупностей решений для задач планирования в условиях ресурсных ограничений и рисков / Ю. М. Брумштейн, Д. А. Тарков, И. А. Дюдиков // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2013. – № 3. – С. 169–179.
5. Данишевский С. К. Высокотемпературные термодпары / С. К. Данишевский, Н. И. Сведе-Швец. – Москва : Металлургия, 1977. – 231 с.
6. Исаков Г. Н. Некоторые вопросы методологии кинетического эксперимента при термическом анализе полимерных материалов и композитов на их основе / Г. Н. Исаков // Томский государственный университет. Депонирование во Всероссийском институте научной и технической информации. – 1980. – № 4207-80. – 20 с.
7. Исаков Г. Н. Теплоассоперенос и воспламенение в гетерогенных системах / Г. Н. Исаков. – Новосибирск : Сибирское отделение Российской академии наук, 1999. – 142 с.
8. Исаков Г. Н. Определение характеристик пожарной опасности материалов на основе ПВХ методом релаксационного анализа / Г. Н. Исаков, Д. В. Белявская, А. Р. Манаева // Полимерные материалы пониженной горючести : материалы седьмой Международной научной конференции (7–10 октября 2013 г.). – Таганрог : Южный федеральный университет, 2013. – С. 213–216.
9. Кандырин Ю. В. Многокритериальное структурирование альтернатив в автоматизированных системах выбора / Ю. В. Кандырин, Л. Т. Сазонова, Г. Л. Шкурина, А. Д. Чивилев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2014. – № 1. – С. 23–33.
10. Керимов Э. Э. О. Оценка потребительских свойств и конкурентноспособности ПВХ-линолеумов с применением функционально-стоимостного анализа : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Э. Э. О. Керимов. – Москва : Российский университет кооперации, 2007. – 24 с.
11. Мадорский С. Л. Термическое разложение органических полимеров / С. Л. Мадорский. – Москва : Мир, 1967. – 328 с.
12. Махлавидзе Г. М. Экспериментальное и численное исследование нестационарных явлений при пожарах в помещении / Г. М. Махлавидзе, А. В. Шамшин, С. Е. Якуш, А. П. Зыков // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 112–120.
13. Минскер К. С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева. – Москва : Химия, 1979. – 43 с.
14. Никольский Б. П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Б. П. Никольский. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1987. – 880 с.

15. Павлова С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – Москва : Химия, 1983. – 144 с.
16. Полежаев Ю. В. Тепловая защита / Ю. В. Полежаев, Ф. Б. Юревич. – Москва : Энергия, 1976. – 392 с.
17. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров : в 2-х ч. : пер. с англ. / Я. Рабек ; пер. Я. С. Выгодского. – Москва : Мир, 1983. – Ч. 2. – 480 с.
18. Уэндландт У. Термические методы анализа : пер. с англ. / У. Уэндландт ; пер. под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейна. – Москва : Мир, 1978. – 528 с.
19. Халтуринский Н. А. Материалы из вторичного ПВХ пониженной горючести / Н. А. Халтуринский, А. В. Голованов, М. Н. Попова, Е. В. Соловьева, Ю. А. Пелевин // Полимерные материалы пониженной горючести : материалы седьмой Международной научной конференции (7–10 октября 2013 г.). – Таганрог : Южный федеральный университет, 2013. – С. 137–140.
20. Шишкин А. В. Метод исследования термоустойчивости полимерных материалов при быстром нагреве : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. В. Шишкин. – Екатеринбург : Уральский государственный технический университет, 2006. – 99 с.
21. Ярышев Н. А. Теоретические основы измерения нестационарных температур / Н. А. Ярышев. – Ленинград : Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1990. – 256 с.
22. Stromberg R. R. Thermal decomposition of poly (vinyl chloride) / R. R. Stromberg, S. Straus, B. G. Achhammer / Journal of Polymer Science. – March 1959. – Vol. 35, issue 129. – P. 355–368.

References

1. Almyashev V. I., Kirillova S. A., Gusarov V. V. *Metody termicheskogo analiza materialov* [Methods of thermal analysis of materials], Saint-Petersburg, Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI" named after V. I. Ulyanov Publ. House, 2011. 48 p.
2. Akhmetkhanov R. R. *Sera kak stabilizator polimerov vinilhlorida* [Sulfur as a stabilizer of polymers of vinyl chloride], Ufa, Bashkir State University Publ. House, 2007. 23 p.
3. Berg L. G., et al. *Prakticheskoe rukovodstvo po termografii* [A Practical Guide to thermography], Kazan, Kazan State University Publ. House, 1967. 207 p.
4. Brumshteyn Yu. M., Tarkov D. A., Dyudikov I. A. Analiz modeley i metodov vybora optimalnykh sovokupnostey resheniy dlya zadach planirovaniya v usloviyakh resursnykh ogranicheniy i riskov [Analysis of the models and methods of selection of optimal sets of solutions to planning problems in terms of resource constraints and risks]. *Prikaspiyskiy zhurnal: upravlenie i vysokie tekhnologii* [Caspian Magazine: Management and High Tehnologies], Astrakhan, 2013, no. 3, pp. 169–179.
5. Danishevskiy S. K., Svede-Shvets N. I. *Vysokotemperaturnye termopary* [High temperature thermocouples], Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 231 p.
6. Isakov G. N. Nekotorye voprosy metodologii kineticheskogo jeksperimenta pri termicheskom analize polimernykh materialov i kompozitov na ih osnove [Some methodological issues kinetic experiment with thermal analysis of polymeric materials and composites based on them]. *Tomskiy gosudarstvennyy universitet. Deponirovanie vo Vserossiyskom institute nauchnoy i tekhnicheskoy informatsii* [Tomsk State University. Deposition of the All-Russian Institute of Scientific and Technical Information], 1980, no. 4207-80. 20 p.
7. Isakov G. N. *Teplomassopereenos i vosplamnenie v geterogennykh sistemakh* [Heat and mass transfer and inflammation in heterogeneous systems], Novosibirsk, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences Publ. House, 1999. 142 p.
8. Isakov G. N., Belyavskaya D. V., Manaeva A. R. Opredelenie kharakteristik pozharney opasnosti materialov na osnove PVKh metodom relaksatsionnogo analiza [Characterisation of the fire hazard of materials based on PVC by relaxation analysis]. *Polimernye materialy ponizhennoy goryuchesti : materialy sedmoy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (7–10 oktyabrya 2013 g.)* [Polymer Materials Reduced Flammability. Proceedings of the Seventh International Conference (7–10 October 2013)], Taganrog, Southern Federal University Publ. House, 2013, pp. 213–216.
9. Kandyrin Yu. V., Sazonova L. T., Shkurina G. L., Chivilev A. D. Mnogokriterialnoe strukturirovanie alternativ v avtomatizirovannykh sistemakh vybora [Multicriteria structuring alternatives in automated systems of choice]. *Prikaspiyskiy zhurnal: upravlenie i vysokie tekhnologii* [Caspian Magazine: Management and High Tehnologies], 2014, no. 1, pp. 23–33.

10. Kerimov E. E. O. *Otsenka potrebitelskikh svoystv i konkurentnosposobnosti PVH-linoleumov s primeneniem funktsionalno-stoimostnogo analiza* [Estimation of consumer properties and competitiveness of PVC linoleum using VEA], Moscow, Russian University of Cooperation Publ. House, 2007. 24 p.
11. Madorskiy S. L. *Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov* [Thermal decomposition of organic polimerov], Moscow, Mir Publ., 1967. 328 p.
12. Makhlavidze G. M., Shamshin A. V., Yakushev S. Ye., Zykov A. P. Eksperimentalnoe i chislennoe issledovanie nestatsionarnykh yavleniy pri pozharakh v pomeshchenii [Experimental and numerical research of transient phenomena in fires in the room]. *Fizika goreniya i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 2006, vol. 42, no. 6, pp. 112–120.
13. Minsker K. S., Fedoseeva G. T. *Destruktsiya i stabilizatsiya polivinilkhlorida* [Degradation and stabilization of PVC], Moscow, Khimiya Publ., 1979. 43 p.
14. Nikolskiy B. P. *Fizicheskaya khimiya. Teoreticheskoe i prakticheskoe rukovodstvo* [Physical chemistry. Theoretical and practical guidance], Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 880 p.
15. Pavlova S. A., Zhuravleva I. V., Tolchinskiy Yu. I. *Termicheskii analiz organicheskikh i vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Thermal analysis of organic and macromolecular compounds], Moscow, Khimiya Publ., 1983. 144 p.
16. Polezhaev Yu. V., Yurevich F. B. *Teplovaya zashchita* [Thermal protection], Moscow, Energiya Publ., 1976. 392 p.
17. Rabek Ya. *Eksperimentalnye metody v khimii polimerov* [Experimental Methods in Polymer Chemistry], Moscow, Mir Publ., 1983, part 2. 480 p.
18. Uendlandt U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal Methods of Analysis], Moscow, Mir Publ., 1978. 528 p.
19. Khalturinskiy N. A., Golovanov A. V., Popova M. N., Soloveva Ye. V., Pelevin Yu. A. Materialy iz vtorichnogo PVKh ponizhennoy goryuchesti [Materials from recycled PVC of low flammability]. *Polimernye materialy ponizhennoy goryuchesti : materialy sedmoy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (7–10 oktyabrya 2013 g.)* [Low Flammability Polymeric Materials. Proceedings of the Seventh International Conference (7–10 October 2013)], Taganrog, Southern Federal University Publ. House, 2013, pp. 137–140.
20. Shishkin A. V. *Metod izucheniya termoustoychivosti polimernykh materialov pri bystrom nagreve* [Method of studying the thermal stability of polymeric materials during rapid heating], Ekaterinburg, Ural State Technical University Publ. House, 2006. 99 p.
21. Yaryshev N. A. *Teoreticheskie osnovy izmereniya nestacionarnykh temperatur* [Theoretical Foundations of measuring transient temperatures], Leningrad, Energoatomizdat. Leningradskoe otdelenie Publ., 1990. 256 p.
22. Stromberg R. R., Straus S., Achhammer B. G. Thermal decomposition of poly(vinyl chloride). *Journal of Polymer Science*, March 1959, vol. 35, issue 129, pp. 355–368.