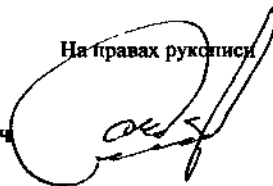


Стебунов Сергей Викторович

На правах рукописи

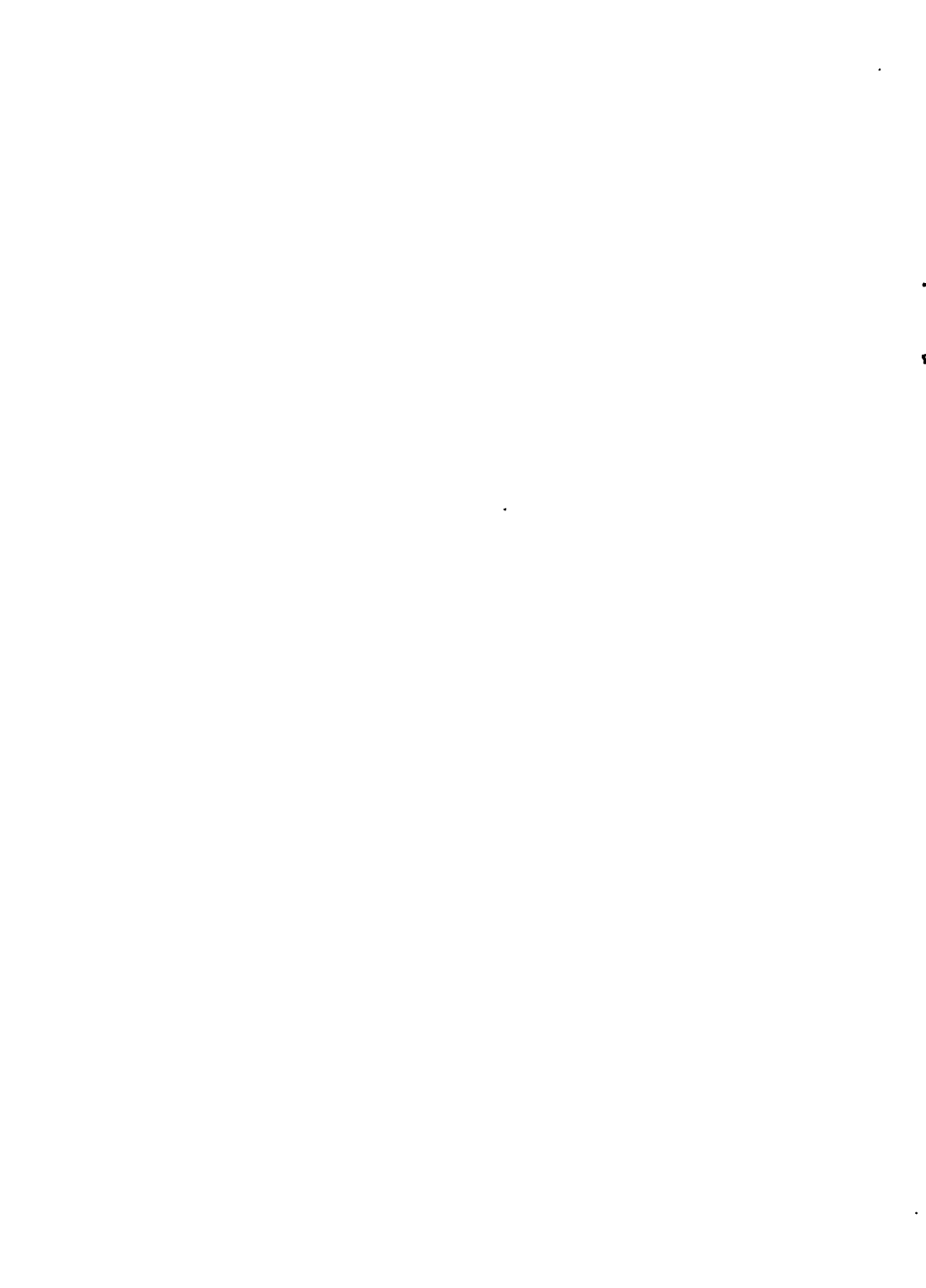


Исследование пожароопасных свойств лакокрасочных покрытий

Специальность: 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность»
(технические науки, химическая технология)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

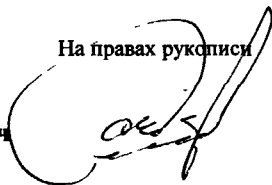
МОСКВА 2006



2006 А
6166

На правах рукописи

Стебунов Сергей Викторович



Исследование пожароопасных свойств лакокрасочных покрытий

Специальность: 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность»
(технические науки, химическая технология)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА 2006

Работа выполнена в УНК ППБС Академии Государственной противопожарной службы (ГПС) МЧС России

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: - доктор технических наук, профессор
Серков Борис Борисович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: - доктор химических наук, профессор
Николаев Павел Вячеславович

- кандидат технических наук
Васин Владимир Павлович

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ: - ООО «НПФ Спектр-Лакокраска»

Защита диссертации состоится «25» апреля 2006г. В 14 часов на заседании диссертационного Совета Д.205.002.02 при Академии ГПС МЧС России по адресу: 129130, Москва, ул.Бориса Галушкина,4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Академии ГПС МЧС России.

Автореферат разослан « 24 » марта 2006г. исх. № 6/19 .

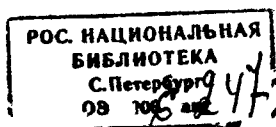
Отзыв на автореферат с заверенной подписью и печатью просим направить в Академию ГПС МЧС России по указанному адресу.

Телефон для справок: (495) 683-19-05.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



С.В.Пузач



Общая характеристика работы

Актуальность работы. Облицовочные, декоративно-отделочные материалы и покрытия, в том числе лакокрасочные, составляют значительную часть полимерных материалов, применяемых в строительстве. Несмотря на спад производства лакокрасочных покрытий (ЛКП) в России в последние годы, потребность в них возрастает и в настоящее время удовлетворяется в значительной степени за счет импорта. При отсутствии обязательной в РФ сертификации лакокрасочных покрытий по всем показателям пожарной опасности, а не только по характеристикам горючести, лакокрасочная продукция в ряде случаев не соответствует современным требованиям безопасности. Более того, ее применение может таить в себе угрозу возникновения и распространения пожара со всеми его последствиями. Учитывая в перспективе обязательность сертификации по всем показателям пожарной опасности любой лакокрасочной продукции, отечественной и импортной, стала очевидной необходимость в уточнении и корректировке, а в ряде случаев и принципиальной переработке существующей нормативной документации на лакокрасочные покрытия.

Эта проблема сопряжена с выяснением специфики поведения при пожаре лакокрасочных покрытий, охватывающих сплошным массивом значительные площади в зданиях. При этом, будучи тонкослойными материалами, лакокрасочные покрытия составляют малую долю в общей пожарной нагрузке здания. Со временем эксплуатации здания, количество слоев покрытия увеличивается. В итоге, способность лакокрасочных покрытий к возникновению и распространению пламени может существенно измениться. Более глубокое изучение закономерностей воспламенения и развития процесса горения лакокрасочных покрытий является актуальной проблемой, представляющей как теоретический, так и практический интерес. Весьма важным и своевременным является развитие методологии комплексной оценки пожарной опасности лакокрасочных покрытий, создание противопожарных норм, регламентирующих применение в зданиях различного назначения.

Цель диссертационной работы: Установить закономерности воспламенения и горения лакокрасочных покрытий различной химической природы при воздействии внешнего лучистого теплового потока для последующего прогнозирования поведения лакокрасочных покрытий при пожарах в зданиях, влияния на динамику развития критической для людей ситуации.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести комплексную оценку пожарно-технических характеристик лакокрасочных покрытий с помощью стандартных огневых методов испытания;
- исследовать влияние различных факторов (химической природы лакокрасочных покрытий, их физической толщины, пространственной ориентации образцов, свойств материала основания подложки, плотности внешнего лучистого теплового потока и др.) на показатели горючести, воспламенения и распространения пламени по поверхности лакокрасочных покрытий;
- оценить основные параметры горения лакокрасочных покрытий различной химической природы, необходимые для моделирования распространения пламени по поверхности лакокрасочных покрытий и прогнозирования их поведения в различных условиях пожара;
- разработать методологию кинетического подхода к прогнозу показателей воспламенения и горючести лакокрасочных покрытий с применением метода динамической термогравиметрии (для определения макрокинетических параметров разложения материалов) и основных положений тепловой теории горения;
- оценить динамику развития опасных факторов и критическую продолжительность пожара при горении лакокрасочных покрытий различной химической природы на путях эвакуации людей из зданий;
- разработать критерии пожаробезопасного применения лакокрасочных покрытий для отделки стен и потолков внутренних помещений зданий различного назначения.

Научная новизна работы . Показано влияние химической природы большого числа лакокрасочных покрытий на основные характеристики их пожарной опасности: воспламеняемость, распространение пламени по поверхности, дымообразующую способность и токсичность продуктов сгорания. Установлены общие закономерности воспламенения лакокрасочных покрытий при воздействии внешнего радиационного теплового потока. Показано влияние условий испытания на показатели воспламенения: время задержки воспламенения и критический тепловой поток воспламенения, параметры теплообмена, температуру поверхности лакокрасочных покрытий, реализующуюся при воспламенении.

Получены экспериментальные данные, характеризующие закономерности распространения пламени по поверхности лакокрасочных покрытий в зависимости от плотности внешнего теплового потока, вида

основания и пространственной ориентации образцов, их толщины (числа слоев) лакокрасочных покрытий.

Разработана методология кинетического подхода к прогнозу показателей воспламенения и горючести лакокрасочных покрытий с применением метода термического анализа и основных положений тепловой теории горения.

Установлено влияние химической природы лакокрасочных покрытий на характер развития пожара на путях эвакуации – в коридорах общественных зданий, динамику нарастания опасных факторов пожара.

Практическая значимость работы: Получена всесторонняя характеристика показателей пожарной опасности лакокрасочных покрытий различной химической природы, которая может быть использована в качестве справочной информации для прогнозирования процесса развития пожара и нарастания опасных факторов пожара в разных ситуациях. В приложении к термически тонким материалам развита методология оценки теплофизических свойств лакокрасочных покрытий по данным о воспламеняемости. Показаны возможности «макрокинетического» подхода, основанного на применении эффективных макрокинетических параметров разложения горючих веществ и материалов, к оценке влияния плотности внешнего теплового потока на массовую скорость выгорания, скорость тепловыделения, критическое значение плотности теплового потока при воспламенении.

Практическая реализация. На основе анализа полученных в работе экспериментальных результатов:

- Внесены изменения и дополнения в части, касающейся применения лакокрасочных покрытий в НПБ 244–97 «Материалы строительные. Декоративно-отделочные и облицовочные материалы. Материалы для покрытия полов. Кровельные, гидроизоляционные и теплоизоляционные материалы. Показатели пожарной опасности».
- В ФГУ Всероссийском научно-исследовательском институте противопожарной обороны МЧС России использовали классификацию лакокрасочных покрытий при разработке СНиП 21-01-97* «Пожарная безопасность зданий и сооружений» пункт 6.25 о применении лакокрасочных покрытий на путях эвакуации.
- Полученные данные учтены в проекте НПБ «Материалы строительные. Лакокрасочные покрытия. Показатели пожарной опасности. Нормы применения в зданиях различного назначения».
- Включены в проект ГОСТ «Определение показателей пожарной опасности лакокрасочных покрытий. Методы испытания.».

- Используются в учебном процессе Академии Государственной Противопожарной службы МЧС России, в Учебном Центре ГПС МЧС России по Московской области при чтении курса «Здания и сооружения и их устойчивость при пожаре».

- В практической работе при расследовании пожаров и проведении исследования материалов после пожаров в ИПЛ ГУ МЧС России по МО, а также при проведении экспертизы и выдаче заключений по лицензированию и сертификации исследуемых отделочных строительных материалов в отделе лицензирования и сертификации Управления ГПН ГУ МЧС России по Московской области.

Апробация работы. Основные положения проведенных исследований были доложены и обсуждены :

На международной научно-практической конференции «Лакокрасочные материалы и их применение – 97» (Москва, 1997., стр. 23); на международной научно-практической конференции «Пожарная безопасность и методы ее контроля» (Санкт-Петербург, 1997.); на конференции НИРС МИПБ МВД России (Москва, 1997.); на международной конференции «Разработка и применение прогрессивных лакокрасочных материалов и оборудования – 98» (Москва, 1998.); на научно-практической конференции «Противопожарная защита жилого комплекса города Москвы» (Москва, 1998.); на 3-й международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград, 1998.); на конференции «Полимеры – 2000» ИХФ им Н.Н. Семенова, РАН. (Звенигород, 2000.); на 11-ой научно-технической конференции «Системы безопасности» - СБ – 2002 Международный форум информации (Москва, 2002г. АГПС МЧС России); на 14-ой научно-технической конференции «Системы безопасности» - СБ-2005 Международный форум информации (Москва, 2005г. АГПС МЧС России).

Публикации. Основные результаты исследований, выполненных в рамках настоящей работы опубликованы в одиннадцати научных статьях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 130 стр. машинописного текста, содержит 15 рисунков и 18 таблиц. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, насчитывающего 97 наименования и 5 приложений.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального комплексного исследования показателей пожарной опасности лакокрасочных покрытий;
- результаты исследования закономерностей воспламенения и распространения пламени по поверхности лакокрасочных покрытий различной химической природы в зависимости от плотности внешнего

радиационного теплового потока, пространственной ориентации образцов, числа слоев (толщины) покрытий и других факторов;

- методология кинетического подхода к прогнозу воспламенения и горючести лакокрасочных покрытий с применением макрокинетических параметров разложения лакокрасочных покрытий и основных положений тепловой теории горения;
- анализ нарастания опасных факторов и определение критической продолжительности пожара, моделированного горением лакокрасочных покрытий в помещении коридора здания.
- предложения о нормировании пожаробезопасного применения лакокрасочных покрытий на путях эвакуации людей;

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность исследуемой проблемы, изложены цель и задачи исследования, отражена новизна и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе представлен обзор основных лакокрасочных материалов, применяемых в современном строительстве для отделочных работ, принципы их классификации. Проведен анализ существующих методов определения показателей пожарной опасности применительно к лакокрасочным покрытиям. Рассмотрены вопросы противопожарного нормирования применения отделочных, облицовочных материалов и лакокрасочных покрытий в строительстве.

Во второй главе дано краткое описание объектов исследования, а также методов, используемых в работе для оценки показателей пожарной опасности лакокрасочных покрытий, приведены классификационные параметры для подразделения материалов по группам горючести, воспламеняемости, распространению пламени, дымообразующей способности и токсичности продуктов сгорания. В общей сложности в работе исследовано около 40 лакокрасочных покрытий разной химической природы и разного назначения (шпатлевки, грунтовки, эмали и краски, прозрачные лаки для отделки деревянных изделий и др.).

Выбранные для исследования лакокрасочные покрытия являются представительными образцами покрытий на основе различных химических классов пленкообразующих полимеров (сополимеров) – силикатных, силиконо-масляных, алкидных из многоатомных гликолей и фталевого ангидрида, эпоксидных, акриловых, стиролакриловых, уретаноалкидных, фенолоформальдегидных, нитроцеллюлозных и др.

Для исследования пожароопасных характеристик использовали стандартные методы испытания: на горючесть - ГОСТ 30244-94; на воспламеняемость - ГОСТ 30402-96; на распространение пламени ГОСТ 30444-96; для определения индекса распространения пламени п. 4.19. - ГОСТ 12.1.044-89; на распространение пламени по поверхности декоративно-отделочных и облицовочных материалов НПБ 244-97; для определения коэффициента дымообразования твердых веществ и материалов п. 4.18. - ГОСТ 12.1.044-89; для определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов п.4.20. - ГОСТ 12.1.044-89.

Для изучения термических характеристик и определения макрокинетических параметров разложения лакокрасочных покрытий применяли метод термогравиметрического анализа (ТГА), который осуществляли с помощью дериватографа Q-1500 (Венгрия). Скорость нагрева образцов весом 30-100 мг варьировали в пределах 5-10 град.мин⁻¹.

Третья глава посвящена экспериментальному изучению характеристик пожарной опасности лакокрасочных покрытий, по которым проведено подразделение покрытий на соответствующие группы горючести, воспламеняемости, по распространению пламени по поверхности, а также дымообразующей способности и токсичности продуктов сгорания.

Установлено, что из почти 40 исследуемых лакокрасочных покрытий единственным негорючим покрытием в соответствии с требованиями ГОСТ 30244-96 (раздел1) является покрытие на неорганическом силикатном связующем с высоким содержанием минерального кремнеземного наполнителя. При толщине менее 1мм эмалевые и грунтовочные органические полимерные покрытия являются горючими материалами и относятся к группе Г1.

Показано, что покрытия (например, на основе эпоксидных связующих) с увеличением числа слоев и толщины способны переходить из группы Г1 в группу Г2 и даже Г4.

При одинаковой толщине и ранге горючести по ГОСТ 30244-96 , эмалевые и грунтовочные покрытия с высоким содержанием пигментов и минеральных наполнителей могут относиться к разным группам по воспламеняемости (ГОСТ 30402-96). При этом влияние толщины лакокрасочного покрытия сказывается на показателях воспламеняемости еще заметнее, чем на ранге горючести.

Исследованные эмалевые покрытия с примерно равной толщиной и принадлежащие к одной группе горючести Г1 и воспламеняемости В2 по

значению критической плотности теплового потока воспламенения, $q_{кр}^B$, можно расположить в следующей последовательности:

ПФ-1217 < ПФ-5279 = силикономаляное ЛКП = Corail < УРФ-1128
 $q_{кр}^B$, кВтм⁻²: 28 30 30 30 33

Четырехслойные эмалевые и грунтовочные покрытия, относящиеся к группе Г1 и В1, соответственно располагаются в ряд:

ГФ-0163 < НЦ-132 = ПФ-266 = PolyTech < ПФ-115 = ГФ-230ВЭ < ФЛ-03К
 $q_{кр}^B$, кВтм⁻²: 35 40 40 40 45 45 50

Высокие значения $q_{кр}^B = 50$ кВт м⁻² имеют зарубежные покрытия, полученные на основе водно-дисперсионных латексов Coraline, Interacryl, Glicoprим. Отечественные водно-дисперсионные покрытия для стен и потолков на основе акриловых полимеров и сополимеров не уступают зарубежным аналогам.

Детальный анализ характеристик воспламеняемости лакокрасочных покрытий при действии внешнего лучистого теплового потока проведен для 5-6 слойных покрытий на основе пентафталевых связующих ПФ-1217, ПФ-266 и уретаноалкидной эмали УРФ-1128.

В условиях испытания на воспламеняемость по ГОСТ 30402-96 указанные ЛКП проявляют себя, как термически тонкие материалы. В этом случае между временем задержки воспламенения, t_{ign} , и плотностью поглощаемого теплового потока, q_{net} , существует функциональная зависимость:

$$t_{ign} = \rho c L_o (T_B - T_o) / q_{net} ,$$

где: ρ , c , L_o - плотность, удельная теплоемкость и толщина покрытия;

- T_o и T_B - начальная температура и температура на поверхности покрытия в момент воспламенения.

Поглощаемый тепловой поток равен подводимому внешнему тепловому потоку за вычетом потерь, теряемых поверхностью при воспламенении:

$$q_{net} = q_e - q_L$$

Так как при воспламенении $q_L = q_{кр}^B$, зависимость времени задержки воспламенения от плотности поглощаемого теплового потока может быть представлена в общем виде:

$$(q_e - q_{кр}^B)^n t_{ign} = const$$

или в логарифмических координатах:

$$\lg t_{ign} = \lg const - n \lg (q_e - q_{кр}^B)$$

Здесь показатель степени "n" отражает термическое поведение материала. Значения критической плотности теплового потока

воспламенения, $q_{кр}^B$, для образцов ЛКП найдены экстраполяцией на ось абсцисс прямых, построенных по результатам испытания в координатах

$$1/t_{ign} = f(q_e) \text{ для } t_{ign} \rightarrow \infty.$$

На рис. 1 экспериментальные результаты по воспламенению ЛКП на основе УРФ-1128, ПФ-1217 и ПФ-266 представлены в логарифмическом уравнении указанном выше.

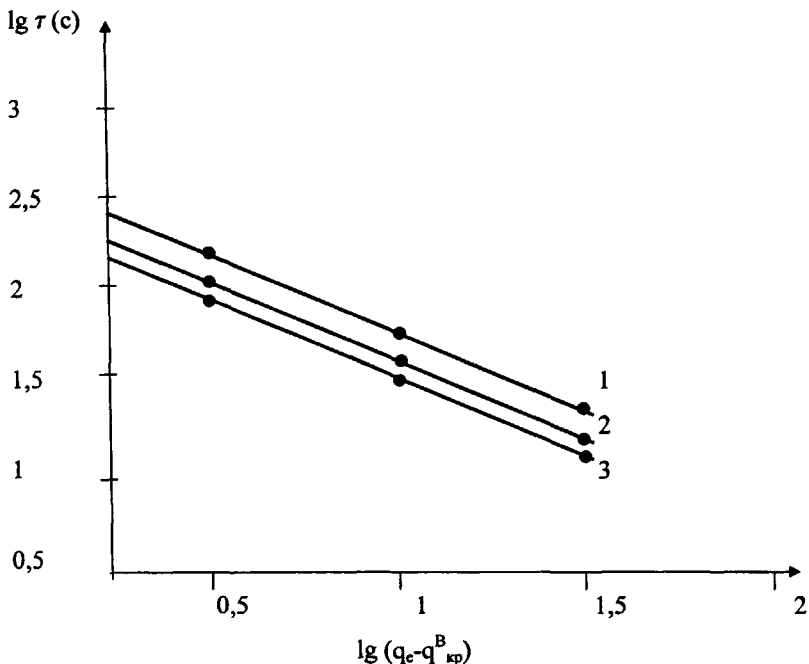


Рис. 1 Зависимость $\lg \tau$ от $\lg (q_e - q_{кр}^B)$ для лакокрасочных покрытий (ПФ-1217 - 1, УРФ-1128 - 2, ПФ-226 - 3).

Из наклона прямых следует, что показатель степени "n" близок к 1, т.е. лакокрасочные покрытия соответствуют поведению термически тонких материалов. Значения констант, найденные путем экстраполяции прямых на ось ординат при $\lg (q_e - q_{кр}^B) \rightarrow 0$, равны 240; 265 и 140 кДж м² для покрытий на основе УРФ-1128, ПФ-1217 и ПФ-266 соответственно.

В диссертационной работе изучено влияние числа слоев (соответственно, толщины) покрытия на время задержки воспламенения, а

также температуру поверхности при воспламенении при действии на материал теплового потока $q_e = 50 \text{ кВт м}^{-2}$. Установлено, что с увеличением толщины ЛКП значения $t_{\text{гд}}$ и T_B снижаются до определенного предела, который характерен для поведения термически толстого материала. По результатам исследования воспламеняемости покрытий проведена оценка теплофизических свойств лакокрасочных покрытий.

Измерения температуры на поверхности асбоцементного основания и вблизи нее с помощью хромель-алюмелевых термопар позволили оценить эффективный коэффициент теплопередачи, $h_{\text{эфф}}$, а также его конвективную и радиационную составляющие: $h_{\text{эфф}} = h_c + h_{\text{рад}}$ в зависимости от плотности теплового потока при тестировании воспламеняемости материалов. Получены следующие функциональные зависимости:

$$h_{\text{эфф}} = 0,0235 + 1,16 \times 10^{-3} q_e, \text{ кВт м}^{-2} \text{ К}^{-1}$$
$$h_c = 0,0125 + 1,33 \times 10^{-4} q_e, \text{ кВт м}^{-2} \text{ К}^{-1}$$

Очень значимыми факторами пожарной опасности являются потеря видимости в дыму и образование токсичных газов при горении покрытий.

Установлено, что все исследованные в работе лакокрасочные покрытия по токсичности продуктов сгорания принадлежат к классу умеренно опасных материалов (Т2), а по дыму – к материалам с умеренной (Д2) или высокой дымообразующей способностью (Д3). Ни одно из изученных лакокрасочных покрытий на основе органических полимеров нельзя отнести к группам Д1 и Т1 при испытании в виде 4-х слойных покрытий по ГОСТ 12.1.044-89, т.е. к материалам с малой дымообразующей способностью и с малой токсичностью продуктов сгорания.

Несмотря на значительный объем потребления лакокрасочных покрытий, практически для подавляющего большинства из них отсутствует оценка способности лакокрасочных покрытий к распространению пламени (РП) по поверхности покрытий при пожаре. В диссертационной работе с этой целью применяли два метода: 1.- метод определения индекса РП (ГОСТ 12.1.044-89, п.4.19), в котором распространение пламени происходит в направлении сверху вниз по поверхности образца, расположенного под углом 30 градусов. 2.- метод РП по горизонтальной поверхности (ГОСТ 30444-96).

Установлено, что на распространение пламени по поверхности покрытий большое влияние оказывает не только число слоев (толщина) наносимого покрытия, но и природа основания. Способность к РП растет при замене асбоцементной подложки на гипсокартонную плиту или

горючее основание (дубовый паркет). Многие из 4-х слойных эмалевых покрытий на асбцементном основании относятся к группе не распространяющихся (И1) или медленно распространяющихся пламя по поверхности (И2). При замене асбцементной на гипсокартонную плиту переход покрытия из группы И2 в группу И3 - быстро распространяющихся пламя происходит с увеличением числа слоев покрытия в следующей последовательности:

Coraline > Акриал > НЦ-132 > ПФ-266 > Corail > ПФ-115
 Число слоев: 4 5 5-6 6 8 9

Указанные выше факторы оказывают влияние не только на индекс РП, но и на значение критической плотности теплового потока, $q_{кр}^{РП}$, ниже которой пламя распространяться не может.

Лаки, нанесенные на горючее основание - дубовый паркет, практически не препятствуют распространению пламени по его поверхности. Используя критерий плотности критического теплового потока РП, можно выявить, однако, некоторое различие в огнезащитных свойствах лаковых покрытий. Влияние материала основания на способность покрытий к РП связано, в частности, с изменением соотношения коэффициентов тепловой активности лакокрасочных покрытий и материала подложки.

В таблице 1 показано изменение значений критической плотности теплового потока при РП по поверхности покрытия в зависимости от материала основания и числа наносимых слоев.

Таблица 1

Влияние числа слоев лакокрасочных покрытий и материала основания на критическую плотность теплового потока РП по поверхности покрытия

Тип ЛКП	$q_{кр}^{РП}$, кВт м ⁻²					
	Число слоев на асбцементе			Число слоев на Гипсокартоне		
	1	4	6	1	4	6
ПФ- 266	27	25,4	18,3	13,7	11,0	10,5
ПФ-115	26	24,5	23	20,5	14	14
ПФ-1217	31	23,5	-	21,7	18	17,5
Акриал,(г. Подольск)	23	-	21,6	-	11,0	11,0
ПФ-132	33	24	23,8	-	-	20,6
Акриал, (СКИМ)	-	29	-	-	25,3	24,2
Водоэмульсионная краска для вн. огд.	29-30	-	-	30	29,5	29,2
Corail	27	24,2	16	14,5	13,7	12,8

Четвертая глава посвящена разработке методологии кинетического подхода к предварительной прогнозной оценке показателей воспламеняемости и горючести лакокрасочных покрытий на базе образцов небольшого размера и применения метода динамического термогравиметрического анализа (ТГА). В качестве примера рассмотрены два вида покрытий: на основе белой уретаноалкидной эмали УРФ-1128 и белой пентафталевой эмали ПФ-1217.

В основу методологии оценки показателей воспламеняемости и горючести лакокрасочных покрытий положена концепция существования характеристической температуры, при достижении которой под влиянием внешнего теплового потока определенной плотности происходит интенсивное разложение, воспламенение и развивается стационарное горение материала. Эта концепция использована в сочетании с фундаментальными положениями тепловой теории воспламенения и горения конденсированных систем.

Разложение и образование горючих продуктов является лимитирующей стадией воспламенения и горения лакокрасочных покрытий. Скорость процесса разложения представлена уравнением Аррениуса:

$$dm/dt = (A/\beta) \exp(-E/RT) m^n,$$

где: m – масса или массовая доля реагирующего вещества; A , E , n предэкспоненциальный множитель, энергия активации и порядок реакции разложения; T температура; R универсальная газовая постоянная; β – скорость нагрева.

В работе в качестве характеристической принята температура, которая соответствует максимальной скорости потери массы. В методе ТГА это отвечает условию:

$$d^2m/dT^2 = 0$$

В таблице 2 приведены экспериментальные значения макрокинетических параметров основной стадии разложения лакокрасочных покрытий, приводящей к интенсивному образованию горючих летучих продуктов.

Таблица 2
Эффективные макрокинетические параметры разложения ЛКП

ЛКП	Температурный интервал, °С	$T_{\text{макс}}$, °С	$E_{\text{эфф}}$, кДж моль ⁻¹	A , с ⁻¹	n
УРФ-1128	352-486	382	130,6	$5,6 \times 10^7$	0,95
ПФ-1217	200-472	392	100,4	$3,5 \times 10^5$	0,96

Как видно из таблицы 3, потеря массы при разложении лакокрасочных покрытий происходит по реакции первого порядка.

Характеристическая температура, $T_{\text{макс}}$, зависит от скорости нагрева материала, которая в условиях горения является намного более высокой, чем в экспериментах ТГА. По известным значениям плотности и теплофизических свойств лакокрасочных покрытий проведена оценка скорости их нагрева при увеличении плотности внешнего теплового потока от 29 до 50 кВт м⁻². Установлено, что она меняется в пределах от 0,47 до 16,1 К с⁻¹ для покрытий на основе УРФ-1128 и от 1,0 до 22,1 К с⁻¹ в случае ПФ-1217 соответственно.

Расчет значений характеристической температуры при воспламенении и горении лакокрасочных покрытий в зависимости от плотности внешнего теплового потока проводили, используя уравнение, связывающее $T_{\text{макс}}$ с эффективными кинетическими параметрами макрокинетике разложения и скоростью нагрева материала:

$$\ln (E_{\text{эфф}}/RT_{\text{макс}})^2 + E_{\text{эфф}}/RT_{\text{макс}} + \ln (R\beta / A E_{\text{эфф}}) = 0$$

Установлено, что при больших скоростях нагрева $T_{\text{макс}}$ возрастает на сотни градусов по сравнению с наблюдаемой в экспериментах ТГА.

Полученные данные дают возможность оценить влияние плотности теплового потока на массовую скорость выгорания, скорость выделения тепла при горении лакокрасочных покрытий, а также такие характеристики, как теплота газификации и критическая плотность теплового потока воспламенения.

Лакокрасочные покрытия являются высоконаполненными материалами, карбонизирующимися при пиролизе. Поэтому при расчете скорости потери массы при горении (т.е. массовой скорости выгорания) учитывали долю нелетучего остатка, Y_c , которую считали независимой от скорости нагрева и определяли по ТГ кривой при достижении температуры 750°C.

Максимальная удельная скорость потери массы, отнесенная к единице площади поверхности образца была определена по уравнению:

$$-(1/S)dm/dt = (1-y_c)\rho\delta(\beta E_{\text{эфф}}/RT_{\text{макс}}^2),$$

где : S и δ - площадь поверхности и толщина образца.

Максимальную скорость тепловыделения рассчитывали по уравнению:

$$Q''_{\text{макс}} = \eta Q_n m_{\text{макс}},$$

где : η - полнота сгорания горючих летучих продуктов разложения покрытий (принята равной 1); Q_n - низшая теплота полного сгорания покрытий; $m_{\text{макс}}$ - максимальная удельная скорость потери массы. Значения Q_n были взяты для покрытия на основе уретаноалкидной эмали

УРФ-1128 равными 17,05 МДж/кг и для ПФ-1217 - 22,8 МДж/кг соответственно. Полученные результаты представлены на рисунках 2 и 3.

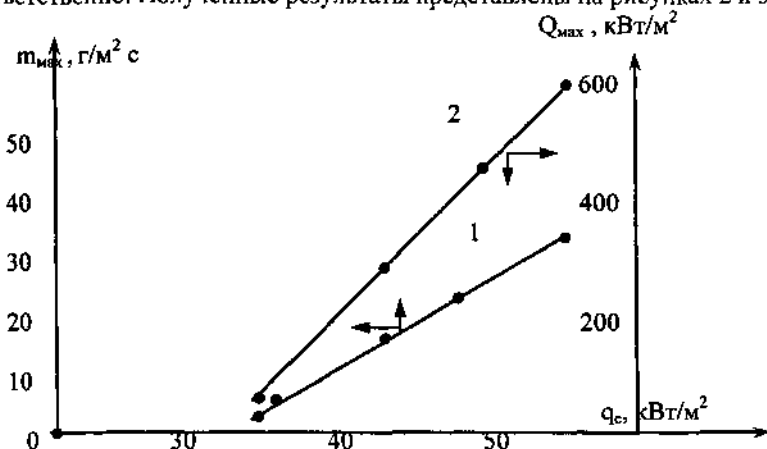


Рис.2 Зависимость максимальных значений скорости массовых потерь (1) и скорости тепловыделения (2) при горении ЛКП на основе УРФ-1128 от плотности теплового потока,

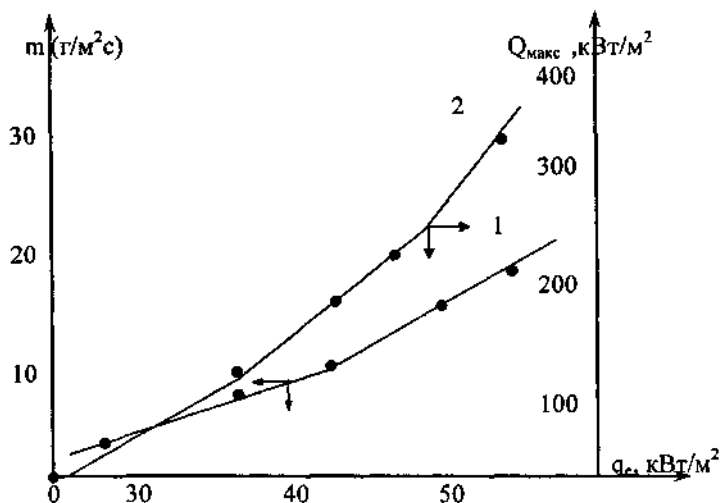


Рис.3 Зависимость максимальных значений скорости массовых потерь (1) и скорости тепловыделения (2) при горении покрытий на основе ПФ-1217 от плотности теплового потока.

При внешнем тепловом потоке $q_e = 50 \text{ кВт м}^{-2}$ покрытие на основе УРФ-1128 имеет почти в 1,5 раза более высокую максимальную скорость тепловыделения, чем покрытие на основе ПФ-1217, несмотря на большую теплоту сгорания последнего. Таким образом, быстрее разлагающееся при высокой температуре лакокрасочное покрытие должно представлять значительную опасность для развития пожара. При критической скорости потери массы $m_{кр} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ температура на поверхности покрытия на основе эмали ПФ-1217 при воспламенении достигает 720К, а критический тепловой поток воспламенения $q_{кр}^B = 27,8 \text{ кВт м}^{-2}$. Рассчитанное таким образом значение критического теплового потока воспламенения является достаточно близким к экспериментально установленной величине (28 кВт м^{-2}).

В пятой главе представлены результаты анализа нарастания опасных факторов пожара при горении лакокрасочного покрытия в помещении коридора, а также рассмотрены вопросы нормирования пожаробезопасного применения лакокрасочных покрытий в строительстве. К практически важным опасным факторам пожара, непосредственно определяющим безопасность людей на начальной стадии развития пожара в зданиях, относят нарастание в зоне пребывания людей среднеобъемной температуры, оптической плотности дыма, концентрации токсичных продуктов, а также убыли концентрации кислорода.

В работе использовали современную теорию процессов нарастания опасных факторов пожара на начальной стадии развития пожара, разработанную профессором Ю.А. Кошмаровым и его соратниками. В качестве показателя, характеризующего процесс нарастания ОФП при горении лакокрасочных покрытий, использована критическая продолжительность пожара по условию достижения критического значения ОФП, $\tau_{кр}$. В диссертации проанализирован наиболее частый случай кругового распространения пламени по поверхности лакокрасочных покрытий в помещении коридора зданий гостиничного типа. Для удобства рассмотрена вначале модель коридора длиной 20м и объемом 1м^3 , а затем сделан пересчет на реальные размеры коридора длиной 20 м и объемом 100м^3 .

Для выявления наиболее опасных факторов проведено сравнение индексов пожарной опасности при горении различных лакокрасочных покрытий в условиях уменьшенной модели коридора (таблица 4).

В таблице 4 приведены результаты расчета для лакокрасочных покрытий, часто применяемых для окраски коридоров зданий.

Таблица 4

Индексы пожарной опасности ЛКП

ЛКП	Параметр В	I_T	$I_{ок}$	$I_{дым}$	I_{CO}	I_{CO_2}
ПФ-1217	0,0482	0,1576	0,1461	0,00454	0,4143	< 0
УРФ-1128	0,0644	0,1576	0,1465	0,00359	0,3864	< 0
ГФ-230	0,0526	0,1576	0,1431	0,00377	0,4501	< 0
НЦ-132	0,079	0,1576	0,1429	0,00329	0,1849	< 0
ЭВА-27А	0,101	0,1576	0,1589	0,01745	< 0	< 0
НП-2135	0,0498	0,1576	0,1571	0,01193	0,3401	< 0
МА-25	0,0715	0,1576	0,1550	0,01123	0,6804	< 0
ПФ-266	0,0488	0,1576	0,1460	0,00301	0,3839	< 0
ПФ-115	0,0499	0,1576	0,1477	0,00461	0,4245	< 0

Индексы пожарной опасности представляют собой обобщенные показатели, определяемые с учетом теплоты и полноты сгорания материала, коэффициента теплопотерь в окружающую среду (в ограждения):

$$I_{дым} < I_{ок} < I_{CO}$$

Наибольшую опасность при пожаре с участием исследованных покрытий представляет быстрое нарастание задымленности помещения. По индексу, характеризующему фактор изменения видимости при пожаре, самую большую опасность представляют эмалевые покрытия на основе ПФ-266 и НЦ-132, а наименьшую - покрытие ЭВА-27А.

Скорость нарастания задымленности среды до критического значения зависит также от массовой скорости выгорания и скорости РП по поверхности лакокрасочных покрытий.

При симуляции крупномасштабного сценария пожара в коридоре реальных размеров по продолжительности пожара до критического уровня видимости в газовой среде наиболее опасными являются покрытия на основе нитроцеллюлозной и нефтеполимерной эмалей (таблица 5).

Таблица 5

Влияние химической природы ЛКП на продолжительность пожара в коридорах до критического уровня видимости в задымленной среде.

ОФП	ЛКП				
	ПФ-1217	УРФ-1128	НЦ-132	НП-2135	МА-25
$T_{кр}^{длм}$, мин	3,60	4,39	1,08	2,60	3,34

Так как скорость распространения пламени по поверхности лакокрасочных покрытий зависит от типа и свойств основания, этот фактор оказывает влияние и на критическую продолжительность пожара до достижения предельно допустимого значения ОФП. Например, при нанесении эмалевого покрытия ПФ-1217 на гипсокартон скорость распространения пламени возрастает почти на 2 порядка по сравнению с таковой на асбоцементе. В этом случае при пожаре в коридоре реального размера критическая ситуация может возникнуть менее, чем через четверть минуты после воспламенения указанного лакокрасочного покрытия.

В свете полученных в работе экспериментальных результатов рассмотрены вопросы нормирования пожаробезопасного применения лакокрасочных покрытий в строительстве. В дополнение и развитие СНиП 21-01-97 разработаны требования и нормы пожаробезопасного применения лакокрасочных покрытий для отделки помещений в зданиях разных классов функциональной пожарной опасности и даны предложения по включению в ГОСТ показателей пожарной опасности лакокрасочных покрытий.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено комплексное исследование и классификация по показателям горючести, воспламеняемости, распространения пламени по поверхности, дымообразующей способности и токсичности продуктов сгорания большого числа лаковых, эмалевых и грунтовочных покрытий на основе пленкообразующих полимеров разной химической природы. Показано существенное влияние толщины (числа слоев) покрытия и материала основания–подложки на пожароопасные свойства лакокрасочных покрытий;

2. Установлены общие закономерности воспламенения и распространения пламени по поверхности лакокрасочных покрытий при воздействии внешнего радиационного теплового потока разной интенсивности. Показано, что время задержки воспламенения и температура поверхности лакокрасочного покрытия при воспламенении

снижаются до определенного предела с увеличением толщины покрытия в результате перехода от поведения материала термически тонкого к термически толстому. Критический тепловой поток распространения пламени по поверхности лакокрасочного покрытия при этом также снижается. Влияние замены асбоцементного основания на гипсокартонное на распространение пламени по поверхности лакокрасочного покрытия связано с изменением соотношения коэффициентов тепловой активности покрытия и материала основания.

3. Разработана методология кинетического подхода к прогнозу показателей воспламенения и горючести лакокрасочных покрытий. Она основана на применении эффективных кинетических параметров процесса разложения покрытий, рассчитанных по данным метода динамической термогравиметрии небольших образцов лакокрасочных покрытий, и фундаментальных положений тепловой теории горения конденсированных систем.

4. Из анализа динамики опасных факторов пожара, моделируемого горением лакокрасочных материалов в помещении коридора, следует, что наибольшую опасность представляет нарастание задымленности газовой среды и уменьшение видимости при пожаре. Большую опасность по продолжительности пожара до достижения критического уровня видимости в дыму представляют лакокрасочное покрытие на основе нитроцеллюлозной НЦ-132, нефтеполимерной эмали ПФ-266. Показано, что критическая продолжительность пожара по достижению опасного уровня дыма при горении эмалевого покрытия ПФ-1217 снижается с 3,60 мин. до 0,25 мин. при замене асбоцементного основания на гипсокартонную штукатурку.

5. На основании полученных результатов огневых испытаний лакокрасочных покрытий разработаны требования пожарной безопасности и нормы применения лакокрасочных покрытий стен и потолков в зданиях различного назначения. Указанные требования и нормы пожаробезопасного применения лакокрасочных покрытий на путях эвакуации и в зальных помещениях зданий разных классов функциональной пожарной опасности разработаны в дополнение и развитие СНиП 21-01-97 "Пожарная безопасность зданий и сооружений". Скорректированные нормы применения лакокрасочных покрытий, для отделки стен и потолков на путях эвакуации утверждены в дополненных СНиП 21-01-97* в части п.6.25.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

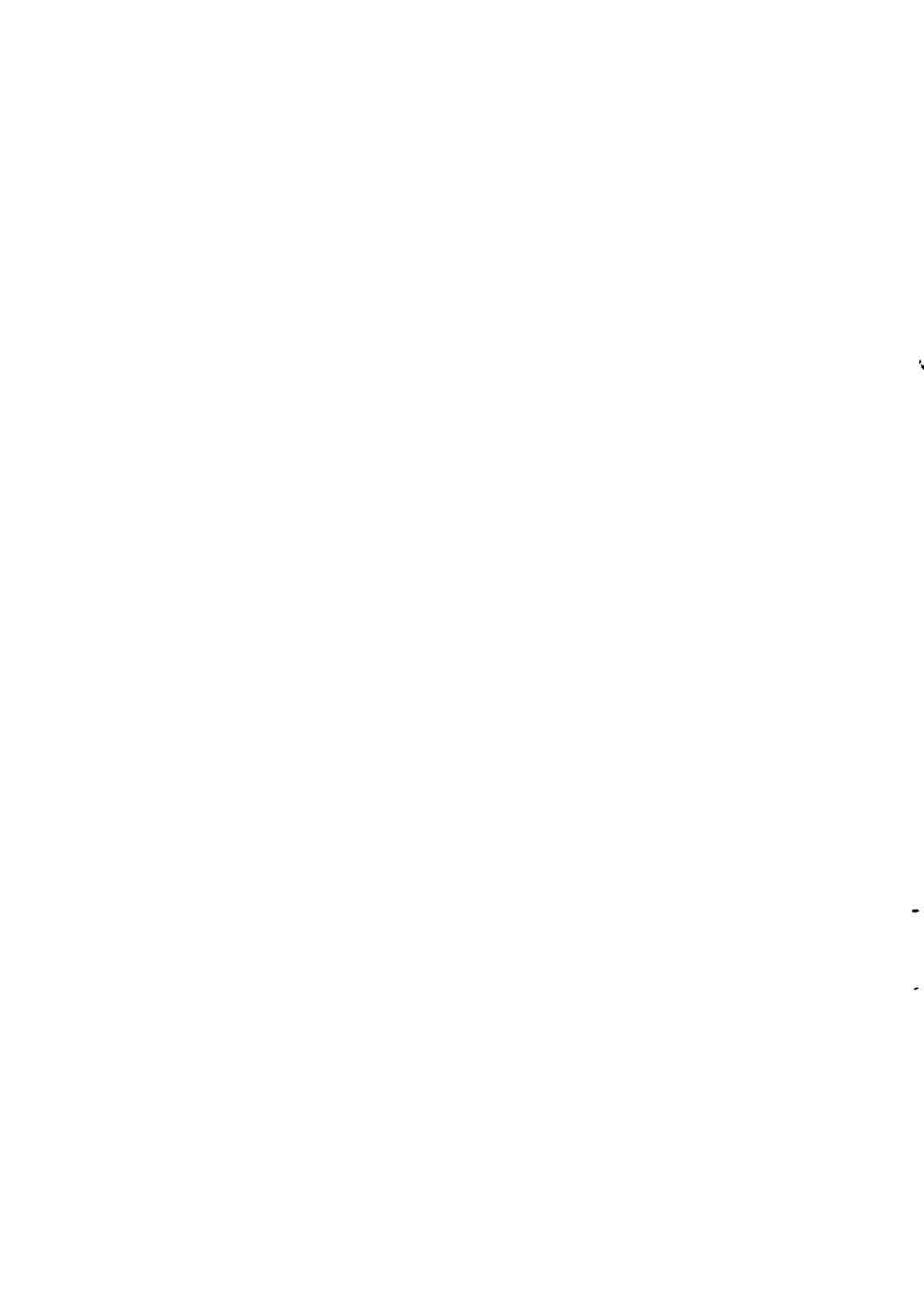
1. Серков Б.Б., Стебунов С.В., Комолов Д.А., Архаров С.В., Федотов В.В. Определение пожароопасных свойств лакокрасочных покрытий // Материалы конференции НИРС МИПБ МВД России. –М.:МИПБ МВД РФ, 1997.- с.5.
2. Стебунов С.В. Экспериментальное определение пожароопасных характеристик лакокрасочных покрытий // Материалы международной научно-практической конференции. Лакокрасочные материалы и их применение-97.-М.:1997.- с.64.
3. Смирнов Н.В., КонстантиноваН.И., Трунев А.В., Стебунов С.В. Противопожарное нормирование применения лакокрасочных материалов в строительстве //Материалы международной научно-практической конференции. Лакокрасочные материалы и их применение-97.- М.:1997.с.66.
4. Стебунов С.В., Серков Б.Б., Казиев М.М., Трунев А.В. Исследование пожароопасных свойств лакокрасочных материалов //Материалы международной научно-практической конференции. Пожарная безопасность и методы ее контроля.С-Петербург.:1997.с.23.
5. Стебунов С.В., Серков Б.Б., Асеева Р.М. Горение лакокрасочных материалов //Материалы научно-практической конференции. Противопожарная защита жилого комплекса города Москвы.-М.:1998.
6. Серков Б.Б., Стебунов С.В., Асеева Р.М. Горение лакокрасочных покрытий // Материалы III-й Международной конференции. Полимерные материалы пониженной горючести.-Волгоград.1998.
7. Стебунов С.В. Разработка и применение прогрессивных лакокрасочных материалов и оборудования. // Материалы международной конференции. -98.-М.:1998.
8. Асеева Р.М., Серков Б.Б., Стебунов С.В. Кинетический подход к оценке воспламеняемости лакокрасочных материалов //Материалы юбилейной научной конференции. Полимер-2000.-Звенигород.2000. ИХФ им. Семенова РАН.
9. Асеева Р.М., Серков Б.Б., Стебунов С.В. Применение термического анализа для прогнозирования характеристик пожарной опасности лакокрасочных покрытий //Материалы 11-ой научно-технической конференции. //Системы безопасности СБ-2002 Международный форум информатизации.-М.: АГПС МЧС России, 2002г.-с.200.
10. Стебунов С.В. Влияние химической природы лакокрасочных покрытий на повышение пожарной опасности зданий //Материалы 14

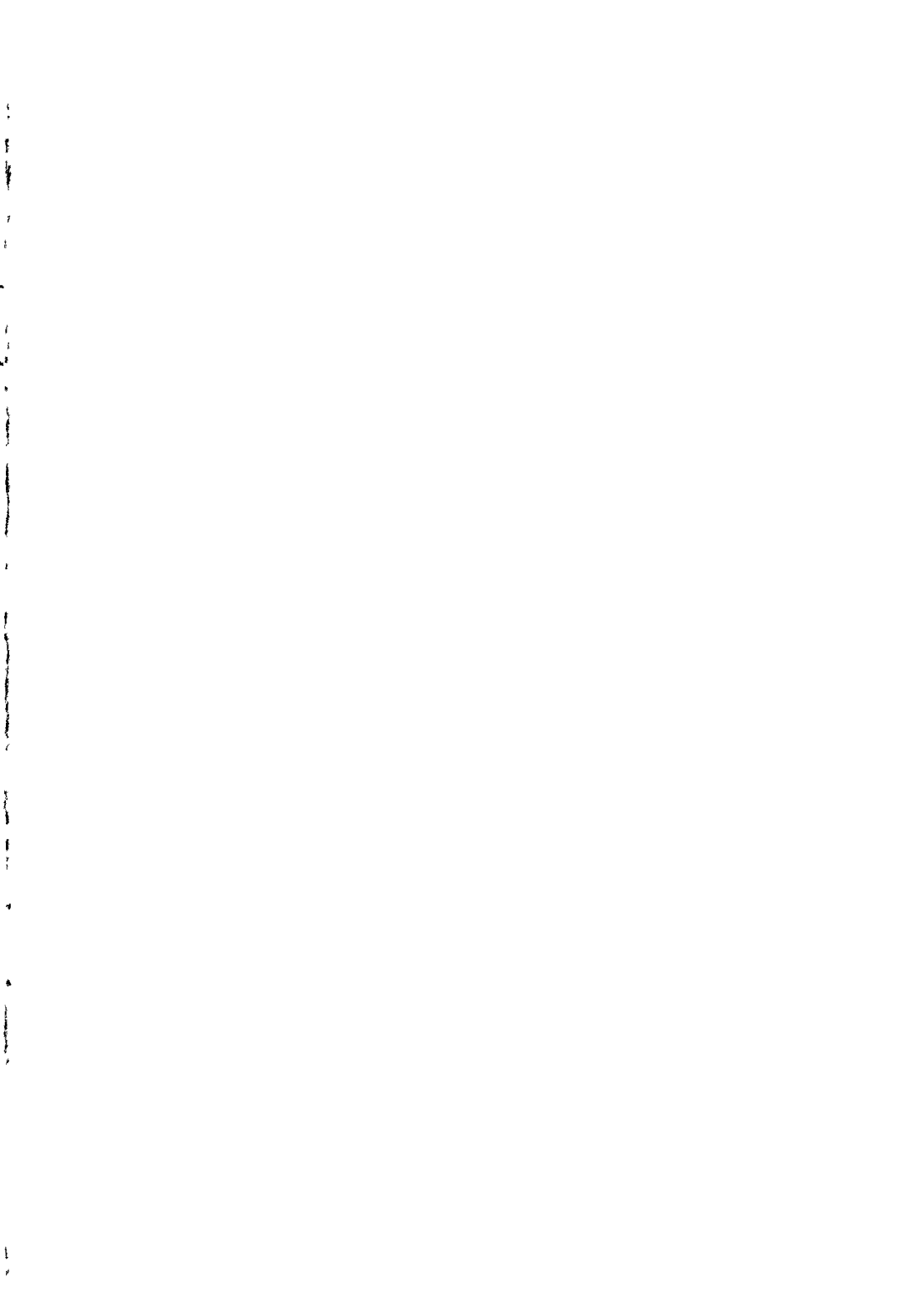
научно-технической конференции. //Системы безопасности СБ-2005
Международный форум информатизации.-М.:АГПС МЧС России, 2005г.-
с.222.

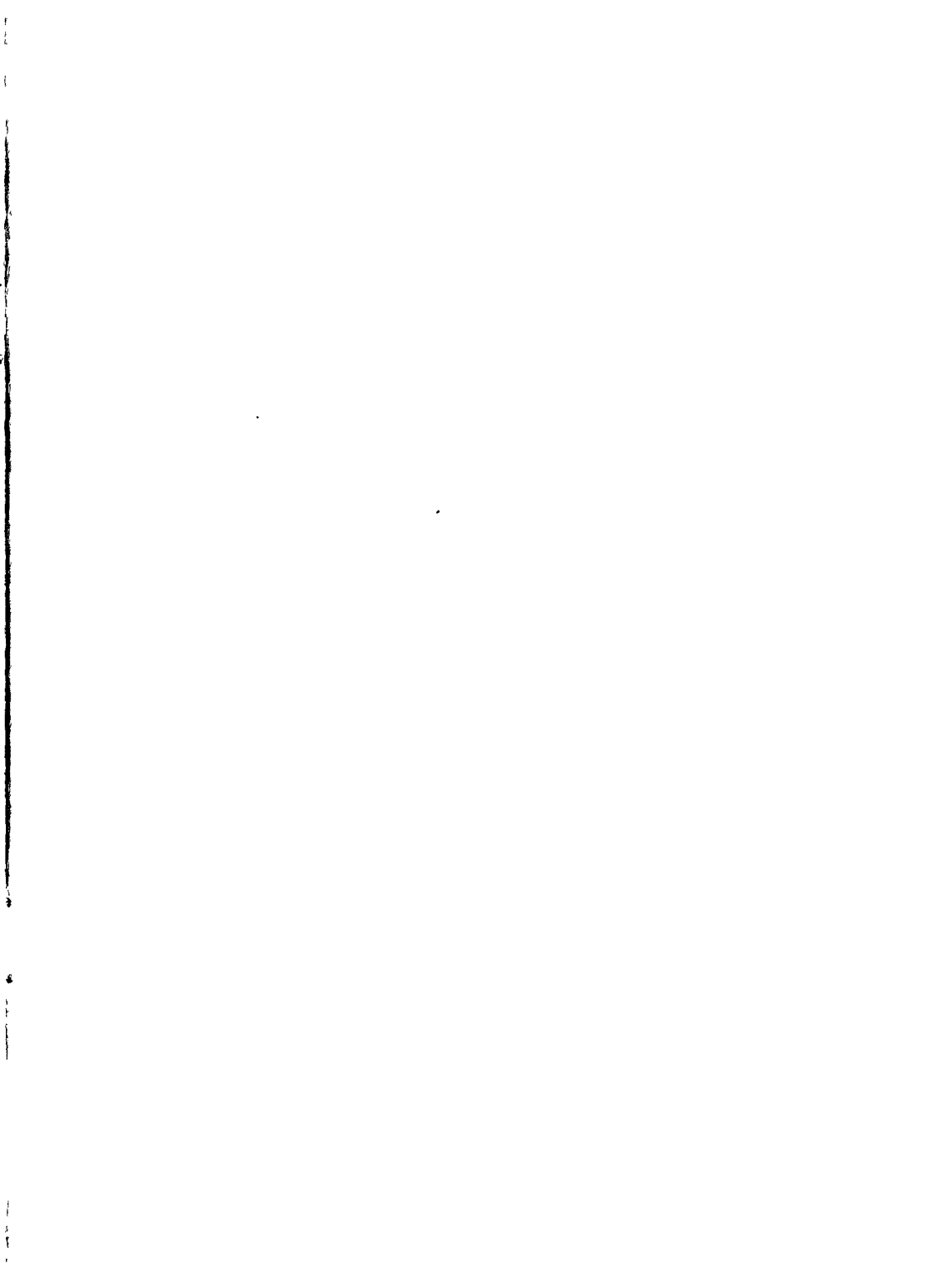
11. Стебунов С.В. Сравнительная оценка пожарной опасности
лакокрасочных покрытий // Пожаровзрывобезопасность 2006г.№1 стр. 18.

Подписано в печать _____ Формат 60х90 1/16. Бумага 80 г/м²
Тираж 50 экз. Заказ № 158

Издательство Академии Государственной противопожарной службы МЧС
России по адресу: 129130, Москва, ул.Бориса Галушкина,4.
Телефоны: (495) 617-26-41, 682-05-62.







2006A
6166

2 - 6166