

Пожарная и промышленная безопасность (05.26.03, технические науки)

УДК 614.841

Диффузия продуктов горения в полимерных теплоизоляционных материалах на пожаре

Combustion products diffusion in polymeric heat-insulating materials in fire

А.А. Кузьмин
канд.пед.наук, доцент,
Н.Н. Романов
канд.тех.наук, доцент,
А.А. Пермяков
канд.пед.наук
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет
ГПС МЧС России

A.A. Kuzmin
Ph.D. of Pedagogic Sciences,
Docent,
N.N. Romanov
Ph.D. of Engineering Sciences,
Docent,
A.A. Permyakov
Ph.D. of Pedagogic Sciences
Saint-Petersburg university
of State fire service
of EMERCOM of Russia

Аннотация:

В статье исследованы факторы, влияющие на интенсивность процессов диффузии продуктов горения в полимерных теплоизоляционных материалах в условиях пожара. Раскрыто содержание активационного и флуктуационного подходов к описанию процесса диффузии продуктов горения в полимерных материалах. Установлено влияние процесса стеклования полимерных материалов на интенсивность диффузионных процессов. Проанализированы механизмы взаимодействия продуктов горения с полимерными материалами.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы; полимерные материалы; диффузия продуктов горения; свободный объем пористых материалов; стеклование полимера; коэффициент диффузии; диффузионный поток.

Abstract:

We investigated factors affecting the combustion products diffusion processes intensity in polymeric heat-insulating materials under fire conditions.

We disclosed the content of activation and fluctuation approaches to the description of combustion products diffusion process in polymeric materials. We identified the effect of polymeric materials vitrification process on diffusion processes intensity. We analyzed interaction mechanisms of combustion products with polymeric materials.

Key word: heat insulation materials; polymeric materials; combustion products diffusion; porous materials free volume; polymer vitrification; diffusion coefficient; diffusion flux.

Теплоизоляционные материалы, получаемые на основе органических полимеров, характеризуются значительной легкостью, малой теплопроводностью и достаточной механической прочностью. Особый интерес представляют «заливочные» пено- и поропласты на основе фенолоформальдегидных, пенополистирольных, пенополивинилхлоридных и полиуретановых полимеров, которые имеет пористую структуру с замкнутыми ячейками, заполненными воздухом или газом (азот и др.)

Образование прослойки пено- или поропласта непосредственно при изготовлении стеновых панелей значительно упрощает и удешевляет их теплоизоляцию, что обуславливает широкое распространение таких материалов в современных зданиях и сооружениях [1].

Представляется актуальным прогнозирование поведения подобных материалов в условиях пожара, в частности их газопроницаемость и возможная диффузия отравляющих компонентов продуктов горения в соседние помещения в случае, если продолжительность пожара в ограждениях будет достаточно велика, что характерно, прежде всего для пожаров в подвальных помещениях [2].

Поскольку полимерные материалы образованы длинными цепными молекулами, процесс диффузии продуктов горения в них существенно отличается от диффузии как в низкомолекулярных твёрдых телах (вакансионная и междоузельная) диффузия, так и в низкомолекулярных жидкостях (вакансионная диффузия). Величины газопроницаемости полимерных материалов варьируются в широком температурном диапазоне, характерном для условий пожара, и зависят от свойств диффундирующих газов, свойств полимера и характеристики взаимодействия продукты горения – полимерный материал.

Полимерные материалы составлены из длинных, гибких, в той или иной степени разветвленных макромолекулярных цепей. Это обстоятельство отражается на особенностях структуры полимерных материалов и их диффузионных характеристиках. В любом случае, такие материалы могут иметь линейную или пространственную (сшитую структуру), что предполагает наличие в них свободного объема [3].

Существуют два подхода к описанию процесса диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных материалах: активационный, трактующий полимерный материал как сильно дефектное твердое тело, и флуктуационный, рассматривающий конструкцию с учетом наличия в ней свободного объема [4]. В рамках первого подхода зависимость коэффициента диффузии продуктов горения от их температуры достаточно точно описывается уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_D}{R \cdot T}} \tag{1}$$

где D – коэффициент диффузии;
 D₀ – предэкспоненциальный множитель;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура.

$$E_D = \frac{\pi \cdot N_A \cdot d^2 \cdot \lambda \cdot E_h}{4 \cdot v_p} \tag{2}$$

где N_A – число Авогадро;
 λ – длина диффузионного скачка молекулы;
 d – средний диаметр полости;
 E_h – энергия активация процесса релаксации;
 v_p = 1/ρ – свободный объем для системы полимерный материал - продукты горения.

Существуют так же синтетические уравнения, учитывающие и активационный характер диффузии, и теорию свободного объема, например:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{\gamma \cdot V_h}{v_p} - \frac{E_D}{R \cdot T}} \tag{3}$$

где V_h – характерный размер элемента свободного объема;

γ – постоянная адиабаты продуктов горения.

Многие физические свойства полимерных материалов на пожаре вследствие воздействия на них достаточно высоких температур продуктов горения претерпевают значительные изменения при переходе высокоэластического состояния к стекловидному.

Стеклование - процесс, при котором полимерный материал на определенных стадиях пожара при достижении достаточно высоких температур приобретает механические свойства твердого тела, оставаясь по структурным характеристикам жидкостью, просто обладающей очень большой вязкостью [5].

Значение температуры стеклования T_c зависит от метода её определения и режима процесса нагревания (охлаждения) и связано с температурой плавления T_c/T_{пл} ≈ 0,62.

В [4] представлена зависимость температуры стеклования от молярной массы поливинилхлорида (рис.1):

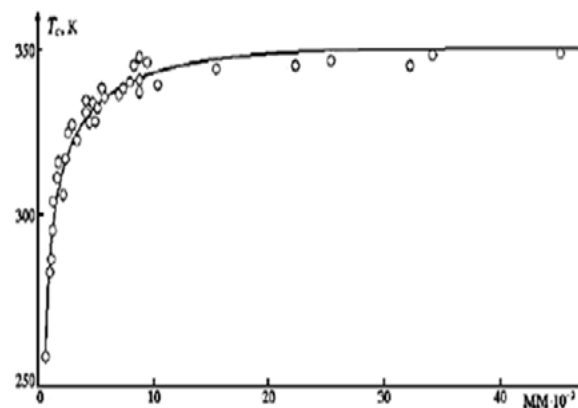


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от величины молярной массы поливинилхлорида

Поскольку коэффициент теплового расширения претерпевает скачок при температуре стеклования T_c , в стеклообразном состоянии полимерного материала, всегда наблюдаются различия между объемом неравновесного стеклообразного материала и объемом, экстраполируемым от равновесной, т. е., эластичной (каучукоподобной) части $V_{sp}(T)$ диаграммы (рис. 2):

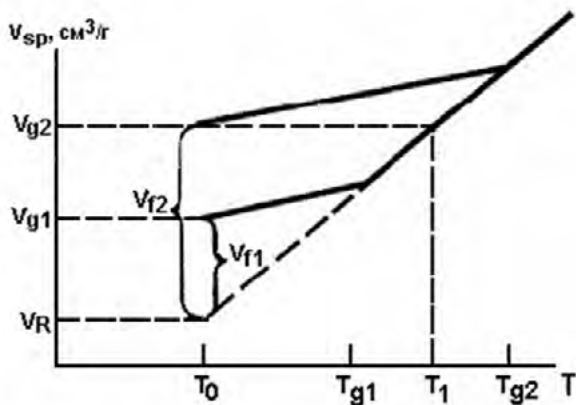


Рис. 2. Температурная зависимость удельного объема полимерных материалов

Здесь: T_0 – температура измерения;

T_{g1} и T_{g2} – температуры стеклования;

V_R – удельный объем в состоянии равновесия;

V_{g1} и V_{g2} – удельные объемы в неравновесном состоянии.

С другой стороны, удельный объем неравновесного стеклообразного полимерного материала при температуре измерения T_0 , как видно из рис. 2, совпадает с V_{sp} полностью релаксированного полимерного материала при соблюдении условия $T_1 > T_0$. Если занятый объем не зависит от температуры, это означает, что неравновесный свободный объем должен быть больше для полимерных материалов с высокой температурой стеклования.

Если этот избыточный свободный объем - единственный фактор, управляющий свойствами газовой проницаемости стеклообразных полимерных материалов, характерных для температуры пожара, то самые высокие значения коэффициента диффузии будут характерны для полимерных материалов с очень высокими температурами стеклования. Действительно, некоторые из полимерных материалов, имеющих чрезвычайно большие значения коэффициентов диффузии и проницаемости продуктов горения, такие как политриметилсилан или полифениленоксид, и высокие значения температуры стеклования T_c . Однако, есть целые классы полимеров (полиимиды и др.) с высокими температурами стеклования T_c , но низкими значениями коэффици-

ента диффузии D . Таким образом, избыточный объем влияет на параметры газовой проницаемости полимерных материалов сложным образом [5].

Как утверждается в [6], в полимерном материале, нагретого до стеклообразного состояния имеет место неоднородность распределения газового потока, диффундирующего через нее.

Помимо флуктуационного свободного объема, элементы которого сравнимы с размером диффундирующих молекул продуктов горения, у полимерного материала имеются сравнительно большие микропустоты, в которых имеет место частичная иммобилизация молекул диффундирующего газа. Для описания переноса продуктов горения в полимерных материалах предложена модель двойной сорбции.

В рамках этой модели предполагается, что имеются два сосуществующих механизма взаимодействия продуктов горения с полимерным материалом:

- некоторые компоненты продуктов горения сохраняют в ходе диффузии достаточно высокую подвижность, а сорбция этих веществ описывается линейным законом Генри;
- некоторые компоненты продуктов горения в ходе диффузии частично теряет свою подвижность. Сорбция этих веществ описывается при помощи изотермы Ленгмюра.

По классификации, предложенной М. М. Дубининым, полимерные материалы, используемые при тепло- и звукоизоляции строительных конструкций, относятся к классу макропористых тел, которые имеют поры радиусом больше $100,0 \div 200,0$ нм, Удельная поверхность макропористых тел находится в пределах $0,5 \div 2$ м²/г. Такие поры по сравнению с адсорбированными молекулами «выглядят» как ровные поверхности, и поэтому для макропористых тел применима обобщенная теория адсорбции Ленгмюра [7]. В современных полимерных материалах, используемых для звуко- и теплоизоляции макропоры играют роль транспортных каналов, и сорбцией в них можно пренебречь [1].

Таким образом, концентрация диффундирующих компонентов продуктов горения, прошедших через полимерный материал, представляется в виде суммы двух слагаемых:

$$C = C_H + C_L = k_D \cdot p + \frac{C_H' \cdot b \cdot w}{1 + b \cdot w} \quad (4)$$

где k_D – константа в законе Генри;

C_H' – сорбционная емкость насыщения;

b – константа ленгмюровской изотермы (константа сродства);

w – коэффициент проницаемости полимерного материала.

Таким образом, для полимерных материалов, достигших стеклообразного состояния в результате воздействия продуктов горения на пожаре, характерна нелинейная изотерма сорбции. Следует отметить, что при значении произведения $b \cdot w \ll 1$, т.е. при малых давлениях нелинейностью ленгмюровской компоненты можно пренебречь и описывать сорбцию линейным уравнением [7].

При описании диффузии продуктов горения предполагается, что существует локальное равновесие между молекулами продуктов горения, сорбируемыми по двум различным механизмам. Молекулы продуктов горения, сорбция которых описывается законом Генри, являются подвижными. Молекулы продуктов горения, сорбция которых описывается законом Ленгмюра, частично иммобилизованы [8]. Согласно рассматриваемой модели, диффузионный поток J продуктов горения через полимерный материал, достигшего стеклообразного состояния в результате воздействия продуктов горения на пожаре, описывается при помощи соотношения:

$$J = J_H + J_L = -D_H \frac{dC_H}{dx} - D_L \frac{dC_L}{dx} \quad (5)$$

где x – координата, отсчитываемая в направлении, перпендикулярном к ограждаемой поверхности;

D_H и D_L – коэффициенты диффузии подвижных и частично иммобилизованных компонентов продуктов горения.

Таким образом:

$$J = -D_H \frac{d(k_D \cdot p)}{dx} - D_L \frac{d\left(\frac{C'_H \cdot b \cdot w}{1 + b \cdot w}\right)}{dx} \quad (6)$$

Здесь коэффициент проницаемости w вычисляется по формуле (7):

$$w = D_H \cdot k_D \cdot \left(1 + \frac{k_D \cdot k_S}{1 + b \cdot p}\right) \quad (7)$$

где $k_D = D_H/D_L$; $k_S = C'_H/S$;

S – коэффициент растворимости;

p – избыточное давление продуктов горения со стороны обогреваемой поверхности ограждающей конструкции (со стороны необогреваемой поверхности оно равно нулю).

В соответствии с этим выражением коэффициент проницаемости полимерных материалов уменьшается при увеличении избыточного давления продуктов горения со стороны обогреваемой поверхности ограждающей конструкции, так как увеличивается количество продуктов горения, сорбированного в микропустотах полимерного материала и частично иммобилизованного. Для стеклообразных полимерных материалов, нагретых продуктами горения на пожаре до стеклообразного состояния характерны более высокие селективности и низкие проницаемости, чем для полимерных материалов, находящихся на начальной стадии пожара еще в высокоэластическом состоянии.

Литература:

1. Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Полимерные теплоизоляционные материалы М: Стройиздат, 1972. - 320 с.
2. Противодымная защита зданий и помещений: Пособие 4.91 к СНиП 2.04.05-91. – М.: Промстройпроект, 1992. – 75 с.
3. Бобров, Овчаренко, Шойхет: Теплоизоляционные материалы и конструкции М.: Инфра-М, 2011. – 456 с.
4. Banerjee R., Narayankhedkar K.G., Sukhatme S.P. Exergy analysis of pressure swing adsorption processes for air separation. Chem. Eng. Sci., 1990, v.45, № 2, p.p.467-475.
5. Хейфец Л.И., Сафонов М.С., Костромитина М.Б., Павлов Ю.В., Воскресенский Н.М., Бельнов В.К. Экспериментальное обоснование квазиравновесной модели динамики адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA. Журнал физической химии, 2002, том 76, № 6, с. 1124-1131.
6. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: «Наука», 1966 г., 724 с.
7. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. Москва — Ленинград: Государственное химико-техническое издательство, 1932.
8. Щёголев И.Ф. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. — М.: Интеллект, 2008.