
ПОЖАРНАЯ ТАКТИКА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ТУШЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАБЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

М.Ю. Принцева, кандидат технических наук;
И.Д. Чешко, доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации;
И.В. Клаптюк, кандидат технических наук.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Описаны результаты исследований процесса газообразных продуктов термоокислительной деструкции электрических кабелей марок КРНГ, КНР и КУПЭВ-П. Исследование проводилось на установке синхронного термического анализа (ТГ/ДСК) совмещенной с ИК-Фурье спектрометром. Газообразные продукты термоокислительной деструкции анализировались методами инфракрасной спектроскопии и газожидкостной хроматографии. Приведены термоаналитические кривые исследованных объектов и состав газов, образующихся на начальной стадии процесса.

Ключевые слова: кабельные изделия, горение, пожарная опасность, продукты горения, термоокислительная деструкция, инфракрасная спектроскопия газожидкостной хроматографии, термический анализ

THE STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE GASEOUS PRODUCTS OF THE INITIAL STAGE OF THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF CABLE PRODUCTS

M.Yu. Printseva; I.D. Cheshko; I.V. Klaptuk.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Describes the results of the research process and the gaseous products of thermo-oxidative degradation of electric cables KRNG, KNR and KYPEV-P. Reserches were conducted on the installation of synchronous thermal analysis (TG/DSC) combined with IK-Fyrie spectrometer. The gaseous products of thermo-oxidative degradation were analyzed by methods of infrared spectroscopy and gas chromatography. Adducted thermo-analytical curves of the investigated objects and the composition of gases generated at the initial stage of the process.

Keywords: cable products, fire, fire hazard, combustion products, thermal oxidative degradation, infrared spectroscopy, gas chromatography, thermal analysis

Недостатком полимерных материалов, ограничивающим область их применения, является повышенная пожарная опасность. Как свидетельствует статистика пожаров, в мире за последнее время наблюдается увеличение числа пожаров и материального ущерба от них, что в значительной степени обусловлено ростом потребления полимерных материалов в строительстве зданий, сооружений и т.д. [1].

Проблема пожаробезопасности электротехнических изделий, в том числе проводов и кабелей, всегда была одной из основных проблем, стоящих перед разработчиками материалов и соответствующих изделий.

В данной статье в качестве объектов исследования рассмотрены кабельные изделия, используемые в основном на судах; неисправность электропроводки является одной из основных причин пожаров, происходящих на данного рода объектах [2].

Развитие пожара на судах за счет наличия закрытых полостей и теплопроводности металлических переборок, перегородок и палуб происходит скрытно и с высокой скоростью [3]. К опасным факторам, сопровождающим пожар на судне, относятся дым, открытый огонь, высокая температура, а также отравляющие вещества, образующиеся в процессе горения и на стадии, предшествующей пламенному горению.

В статье описаны результаты исследований продуктов начальной стадии термоокислительной деструкции некоторых, применяемых на судах, кабельных изделий на этапах, предшествующих возгоранию.

Определение температур начала термоокислительной деструкции исследуемых образцов осуществлялось методом термического анализа. Химический анализ газообразных продуктов начальной стадии термоокислительной деструкции проводился методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.

Объекты исследования

Для исследования были выбраны электрические кабели марок КРНГ, КНР и КУПЭВ-П.

Кабели марок КРНГ, КНР состоят из медных жил, изолированных резиной в резиновой оболочке.

Кабель КУПЭВ-П состоит из медных жил, изолированных полиэтиленом и скрученных попарно между собой. Поверх скрученных изолированных жил идет оболочка из поливинилхлорида (ПВХ). Поверх внешней изоляции наложена панцирная оплетка из стальных оцинкованных проволок.

Описание эксперимента

Определение температур начала термоокислительной деструкции исследуемых образцов и анализ выделяющихся при этом газообразных продуктов осуществлялись на совмещенной системе, которая включала в себя термоанализатор (ТГ/ДСК) NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Германия) и инфракрасный (ИК) Фурье-спектрометр ФСМ 1201 с газовой кюветой ТГА-100. Условия проведения термического анализа: начальная температура 30 °С, конечная температура 600 °С, скорость нагрева -20 °С/мин, атмосфера – воздух (расход 150 мл/мин), материал тигля – корунд, масса образца около 5 мг. Условия проведения спектрального анализа: материал окон газовой кюветы – ZnSe. Спектральный диапазон измерений 4000–650 см⁻¹ с разрешением 4,0 см⁻¹, число сканов 4, температура транспортной газовой линии 200 °С. Расшифровка спектров производилась согласно работам [4–8].

Химический анализ газообразных продуктов начальной стадии термоокислительной деструкции проводился также методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000.1», снабженном пламенно-ионизационным детектором и термодесорбционной приставкой. Для отбора газовой фазы использовались сорбционные трубки Tenax TA.

Условия хроматографического анализа: температура детектора 250 °С, температура испарителя 200 °С, температура термостата колонок (изотермический режим) 40 °С, давление газа-носителя 70 кПа, газ-носитель – гелий, кварцевая капиллярная колонка Zebron-50.

Пробоотбор газовой фазы осуществляли на сорбционную трубку в интервале температур термической деструкции, для которого характерна наибольшая концентрация легколетучих органических соединений (ЛОС). Данный интервал температур определялся исходя из результатов анализа, полученных на ИК-Фурье спектрометре, совмещенном с прибором термического анализа.

Результаты исследования

В ходе исследований было установлено, что термическое разложение образцов КРНГ, КНР и КУПЭВ-П (изоляция проводов) начинается (5 % потери массы) при температуре около 300–350 °С и имеет многоступенчатый характер (рис. 1, 2).

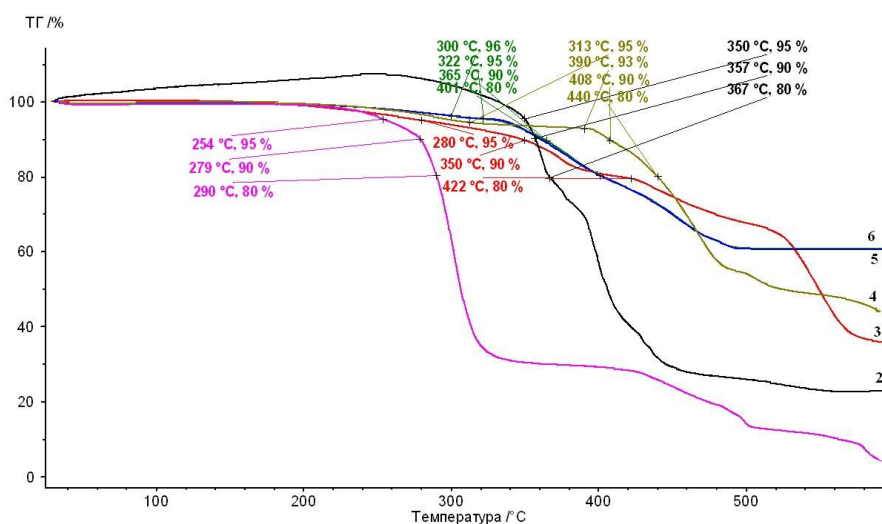


Рис. 1. Термоаналитические кривые образцов (1 – оболочка кабеля КУПЭВ-П; 2 – изоляция проводов КУПЭВ-П; 3 – оболочка кабеля КРНГ; 4 – оболочка кабеля КНР; 5 – изоляция проводов КРНГ; 6 – изоляция проводов КНР)

У оболочки кабеля КУПЭВ-П термическое разложение начинается при температуре около 250 °С. Разложение изоляции проводов КРНГ и КНР с выделением CO₂ начинается при 300 °С, что соответствует 4 % потери массы.

В табл. 1 представлены температуры потери массы (5 %, 10 %, 20 %) указанных образцов.

Таблица 1. Характерные температуры потери массы 5 %, 10 %, 20 % для исследуемых образцов

Образец	Температура, °С, при потере массы		
	T _{5%}	T _{10%}	T _{20%}
КРНГ (изоляция проводов)	322 (300, T _{4%})	365	401
КРНГ (оболочка кабеля)	280	350	422
КНР (изоляция проводов)	322 (300, T _{4%})	365	401
КНР (оболочка кабеля)	313	408	440
КУПЭВ-П (изоляция проводов)	350	357	367
КУПЭВ-П (оболочка кабеля)	254	279	290

На рис. 2 представлены ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) кривые исследуемых образцов. На кривых ДСК в исследуемой температурной области отмечено наличие двух основных экзотермических пиков (рис. 2, табл. 2). Для образцов изоляции проводов КРНГ, КНР, КУПЭВ-П и оболочки кабеля КРНГ первый экзотермический пик (экзоэффект) находится в области 350–400 °С. Для данных образцов площадь первого экзоэффекта очень мала, по сравнению со вторым экзоэффектом в области 480–550 °С, и связана, скорее всего, с разложением какой-либо добавки, входящей в состав представленных образцов. Интенсивная деструкция и сгорание в атмосфере воздуха основных компонентов изоляции проводов КРНГ, КНР и оболочки кабеля КРНГ происходит в области 480–550 °С.

Окончательное разложение оболочки кабеля КНР и КУПЭВ-П с выгоранием коксового остатка происходит в области около 600 °С.

Образец изоляции проводов КУПЭВ-П имеет эндотермический пик в области 130 °С, что связано с плавлением образца, который изготовлен из полиэтилена. Из литературных источников известно, что температура плавления полиэтилена низкого давления составляет 125–132 °С [9, 10]. Основной этап термического разложения изоляции проводов КУПЭВ-П происходит, судя по термоаналитическим кривым в области 350–450 °С.

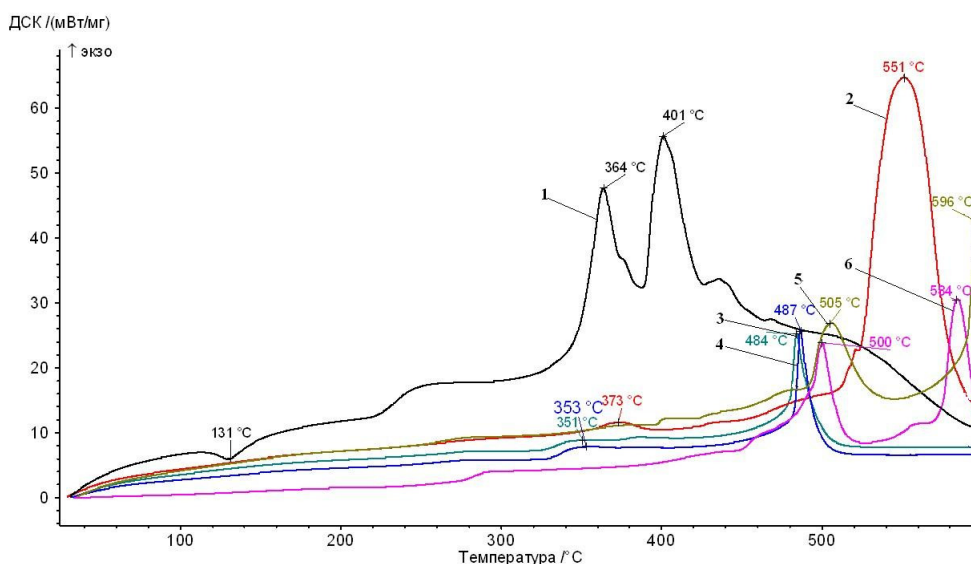


Рис. 2. Термоаналитические кривые образцов
(1 – изоляция проводов КУПЭВ-П; 2 – оболочка кабеля КРНГ; 3 – изоляция проводов КНР; 4 – изоляция проводов КРНГ; 5 – оболочка кабеля КНР; 6 – оболочка кабеля КУПЭВ-П)

Таблица 2. Экзо- и эндотермические эффекты исследуемых образцов

Образец	Эндотермический эффект, °С	Экзотермический эффект, °С	
		1	2
КРНГ (изоляция проводов)	–	351	484
КРНГ (оболочка кабеля)	–	373	551
КНР (изоляция проводов)	–	353	487
КНР (оболочка кабеля)	–	505	596
КУПЭВ-П (изоляция проводов)	131	364	401
КУПЭВ-П (оболочка кабеля)	–	500	584

При исследовании методом ИК-спектроскопии химического состава газовой фазы кабельных изделий марки КРНГ и КНР было установлено, что газообразные продукты термоокислительной деструкции содержат в основном линейные углеводороды с метильными и метиленовыми группами (метан и его производные) и углекислый газ (рис. 3).

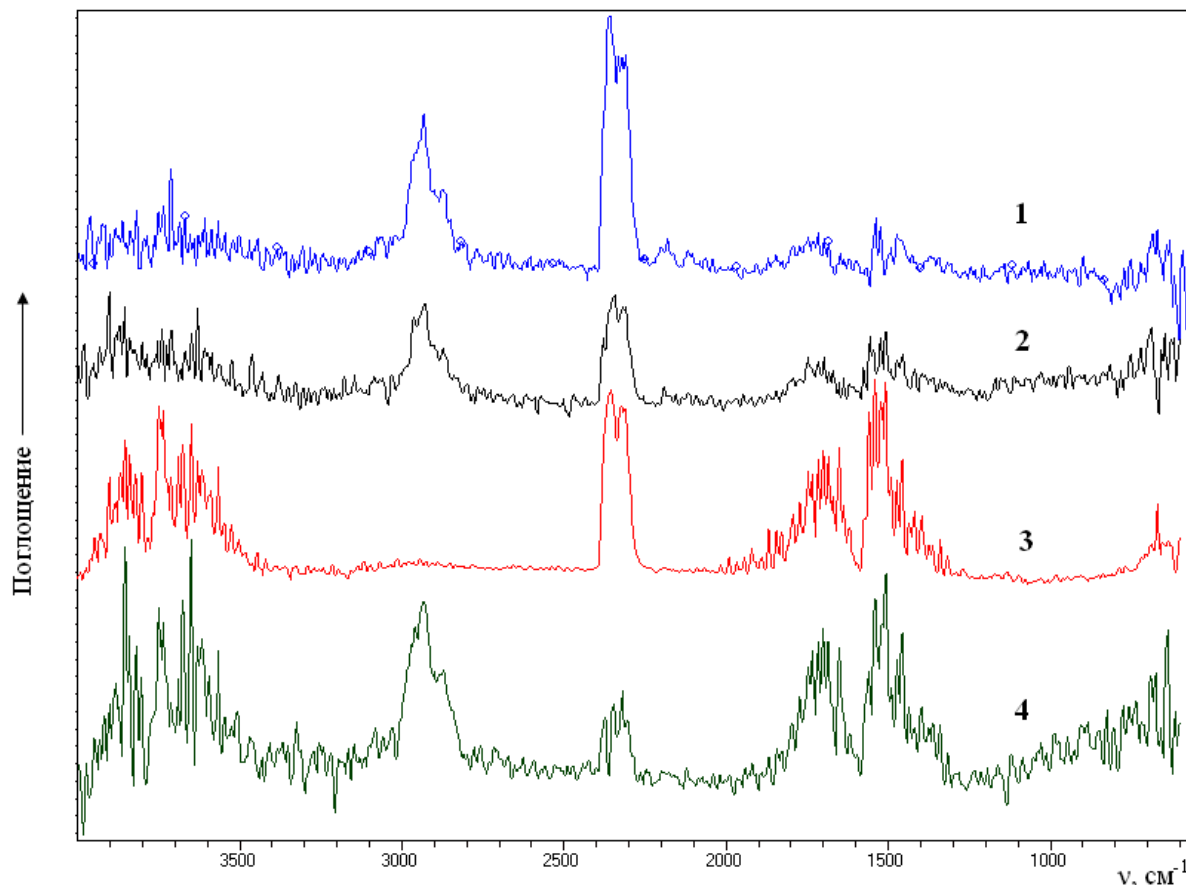


Рис. 3. ИК-спектры газообразных продуктов термоокислительной деструкции образцов кабелей КНР и КРНГ (1 – оболочка кабеля КНР; 2 – изоляция проводов кабеля КНР; 3 – оболочка кабеля КРНГ; 4 – изоляция проводов кабеля КРНГ)

Это подтверждается присутствием в ИК-спектре газовой фазы образца КРНГ малоинтенсивных полос поглощения в области $3\ 000\text{--}2\ 800\ \text{см}^{-1}$, отвечающих колебаниям С-Н связей в метильных и метиленовых группах (присутствуют в различных углеводородах линейного строения), а также полосы поглощения в области $2\ 380\text{--}2\ 320\ \text{см}^{-1}$, относящиеся к углекислому газу.

Набор полос поглощения в широких диапазонах $4\ 000\text{--}3\ 500$ и $1\ 800\text{--}1\ 300\ \text{см}^{-1}$ относятся к колебаниям молекулы воды.

При термической деструкции образцов кабеля КУПЭВ-П наряду с оксидами углерода выделяются формальдегид, а также хлористый водород и сложные эфиры (рис. 4).

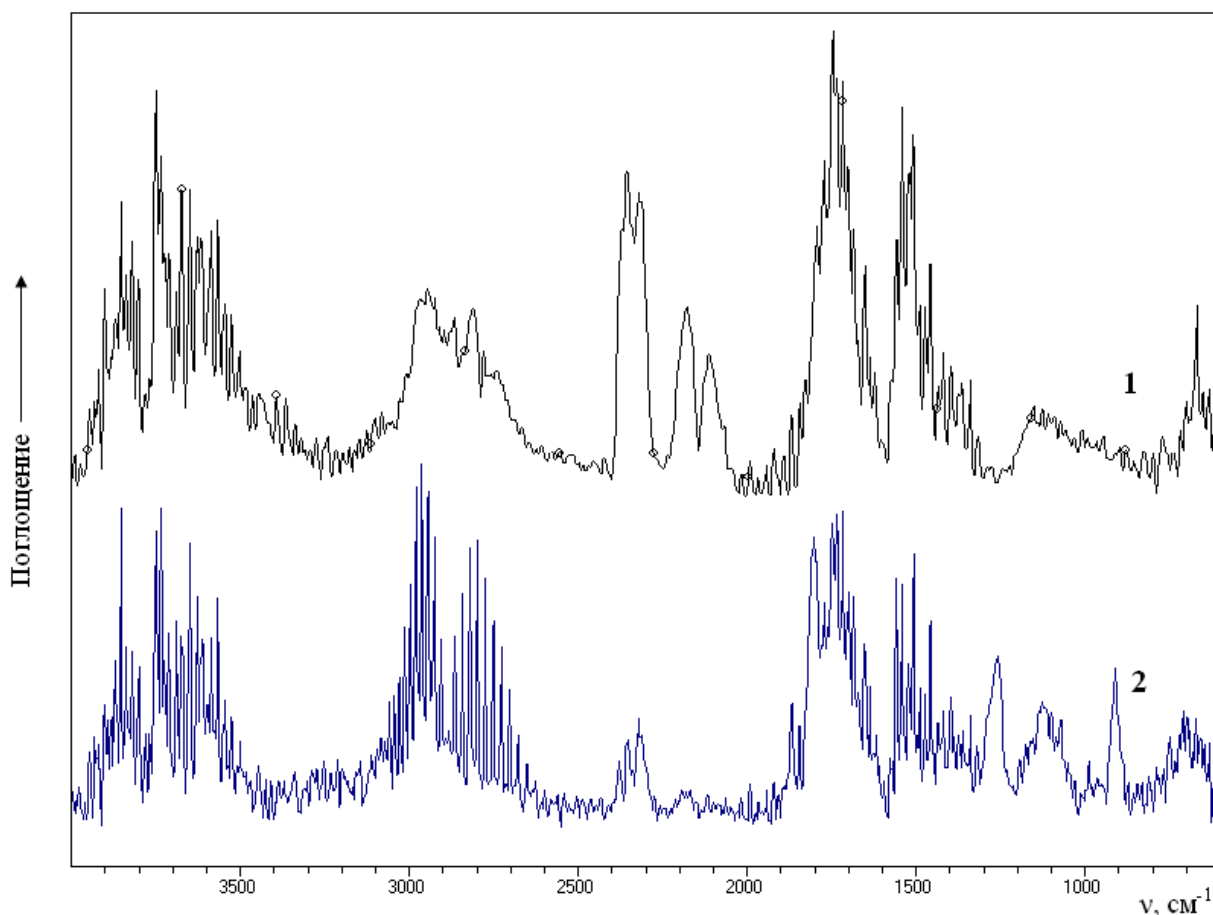


Рис. 4. ИК-спектры газообразных продуктов термоокислительной деструкции образца кабеля КУПЭВ-II (1 – изоляция проводов кабеля КУПЭВ-II; 2 – оболочка кабеля КУПЭВ-II)

Это хорошо видно на ИК-спектре в виде малоинтенсивных полос поглощения в области $2\ 380\text{--}2\ 320\ \text{см}^{-1}$ и $2\ 300\text{--}2\ 100\ \text{см}^{-1}$, характерных для CO_2 и CO соответственно [8]. Кроме того, имеют место полосы поглощения в областях $3\ 000\text{--}2\ 700\ \text{см}^{-1}$ и $1\ 800\text{--}1\ 600\ \text{см}^{-1}$, которые указывают на присутствие паров формальдегида (рис. 4, кривая 1).

На ИК-спектре газообразных продуктов начальной стадии термоокислительной деструкции оболочки кабеля КУПЭВ-II наблюдаются также малоинтенсивные полосы поглощения в области $3\ 100\text{--}2\ 600\ \text{см}^{-1}$, отвечающие колебаниям хлористого водорода (рис. 4, кривая 2). В областях $1\ 800\text{--}1\ 700$, $1\ 250\text{--}1\ 300$, $1\ 200\text{--}1\ 100$, $950\text{--}850\ \text{см}^{-1}$, имеются полосы поглощения, характерные для сложноэфирных групп (вероятнее всего, это пары пластификатора). Для сравнения на рис. 5 приведены ИК-спектры паров диизобутилфталата (данное соединение достаточно часто применяется в качестве пластификатора в полимерных материалах).

Кроме того, также наблюдаются полосы поглощения в области $2\ 380\text{--}2\ 320\ \text{см}^{-1}$, характерные для CO_2 .

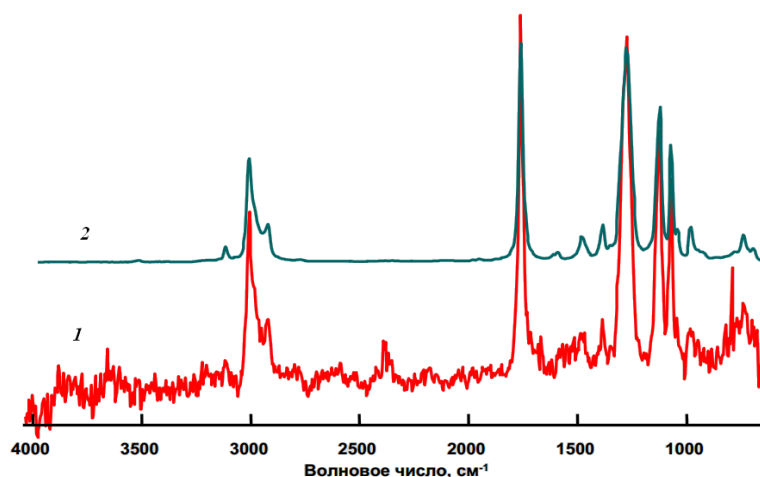


Рис. 5. ИК-спектры паров диизобутилфталата:
 (1 – пары пластификатора из ПВХ при 270 °С;
 2 – пары диизобутилфталата при температуре кипения 280 °С)

Для уточнения химического анализа газообразных продуктов начальной стадии термоокислительной деструкции был проведен их газохроматографический анализ. Отбор газовой фазы на сорбционные трубки осуществляли, как отмечалось выше, в интервале температур, определенном методами термического анализа и инфракрасной спектроскопии, для которого характерна наибольшая концентрация ЛОС.

Перед проведением исследований в идентичных условиях газохроматографического анализа были получены времена удерживания эталонных проб различных соединений, которые, согласно литературным данным [1, 11, 12], могут выделяться при термоокислительной деструкции представленных на исследование образцов. Расшифровка полученных хроматограмм проводилась в соответствии с данными, полученными при анализе эталонных соединений в идентичных условиях хроматографирования.

Хроматограммы исследуемых образцов представлены на рис. 6–8.

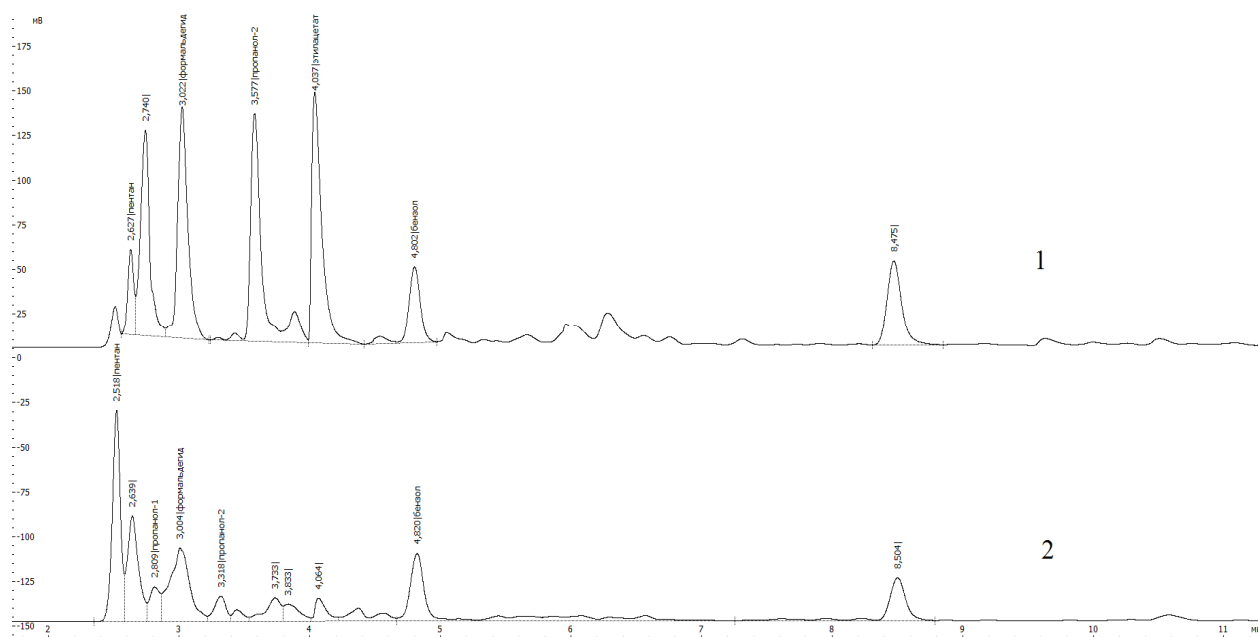


Рис. 6. Хроматограммы ЛОС, выделяющихся на начальной стадии термоокислительной деструкции образцов кабеля КНР
 (1 – изоляция проводов кабеля КНР; 2 – оболочка кабеля КНР)

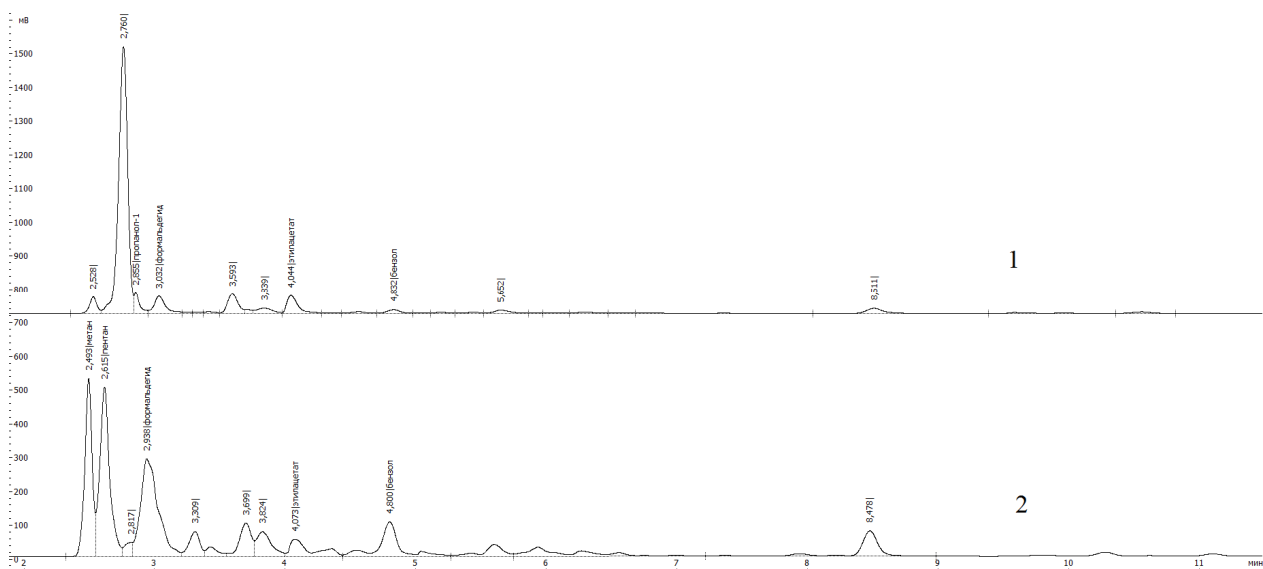


Рис. 7. Хроматограммы ЛОС, выделяющихся на начальной стадии термоокислительной деструкции образца КРНГ (1 – изоляция проводов кабеля КРНГ; 2 – оболочка кабеля КРНГ)

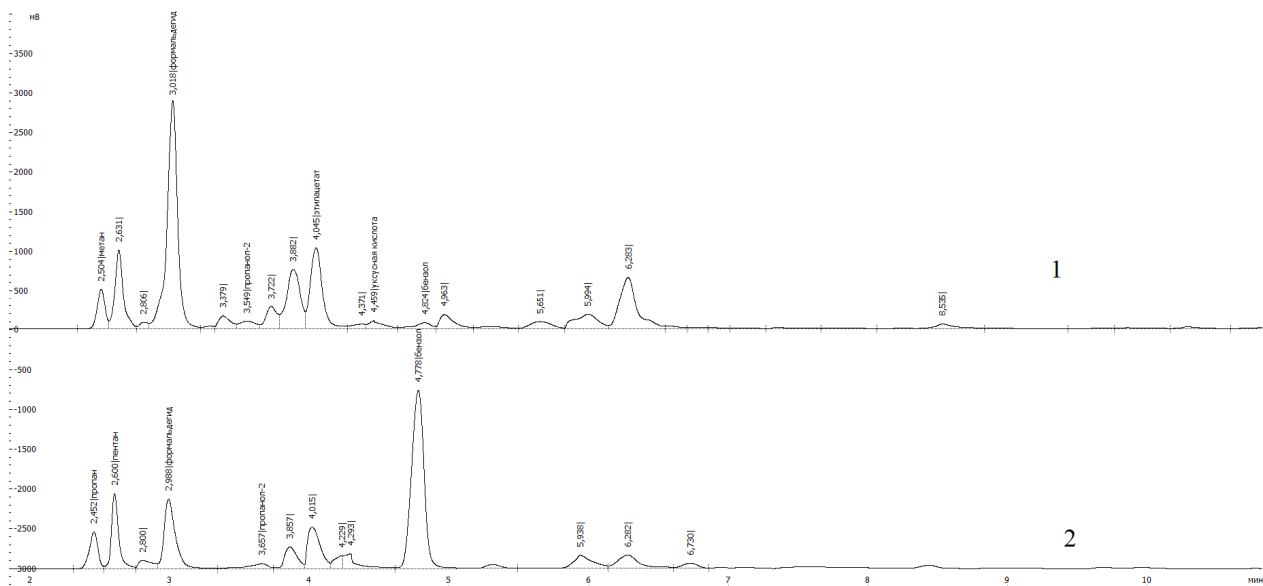


Рис. 8. Хроматограммы ЛОС, выделяющихся на начальной стадии термоокислительной деструкции КУПЭВ-II (1 – изоляция проводов кабеля КУПЭВ-II; 2 – оболочка кабеля КУПЭВ-II)

Химический анализ газообразных продуктов начальной стадии термоокислительной деструкции исследуемых образцов кабелей приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, при температуре 250–350 °С в продуктах термического разложения исследуемых образцов содержатся:

- кабель КРНГ – предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C₁-C₆, в незначительных количествах формальдегид, этилацетат и бензол;

- кабель КНР – предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C₁-C₆, формальдегид, бензол, в незначительных количествах этилацетат, алифатические спирты;

- кабель КУПЭВ-II – предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C₁-C₅, этилацетат. Кроме того, в продуктах термоокислительной деструкции оболочки

кабеля КУПЭВ-П преобладает бензол, а в изоляции проводов кабеля КУПЭВ-П – формальдегид.

Таблица 3. Содержание ЛОС в продуктах термического разложения исследуемых образцов кабелей

Образец	Содержание ЛОС в газовой фазе (компоненты, имеющие наибольшую концентрацию в газовой фазе)
КРНГ (изоляция проводов)	Предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C ₁ -C ₆ , формальдегид, этилацетат, бензол
КРНГ (оболочка кабеля)	Предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C ₁ -C ₅ , в незначительных количествах формальдегид, этилацетат и бензол
КНР (изоляция проводов)	Предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C ₁ -C ₆ , формальдегид, этилацетат, бензол, алифатические спирты
КНР (оболочка кабеля)	Предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C ₁ -C ₆ , формальдегид, бензол, в незначительных количествах этилацетат и алифатические спирты
КУПЭВ-П (изоляция проводов)	Преобладает формальдегид. В незначительных количествах предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C ₁ -C ₅ , этилацетат
КУПЭВ-П (оболочка кабеля)	Преобладает бензол. Кроме того, присутствуют предельные углеводороды с числом атомов углерода в цепи C ₁ -C ₅ , формальдегид, этилацетат

Температура начальной стадии термоокислительной деструкции кабельных изделий находится в пределах 250–350 °С.

На ранней стадии термоокислительной деструкции образцов кабельных изделий в основном выделяются оксиды углерода (CO₂, CO), предельные углеводороды от метана до пентана (гексана), формальдегид; в незначительных количествах выделяются бензол, этилацетат, уксусная кислота. При термоокислительной деструкции материалов из поливинилхлорида (наружная изоляция кабеля КУПЭВ-П и др.) выделяется значительное количество хлористого водорода.

Описанные в статье результаты исследований полимерных компонентов кабельных изделий могут быть применены при разработке мер предупреждения и возникновения развития пожаров, в частности на объектах транспорта.

Литература

1. Щеглов П.П., Иванников В.Л. Пожароопасность полимерных материалов. М.: Стройиздат, 1992. 110 с.
2. Пожары на судах // Портал flot.com. URL: <http://flot.com/publications/books/shelf/shipwrecks/13.htm> (дата обращения: 04.05.2016).
3. Управление безопасностью водных транспортных средств при чрезвычайных ситуациях / И.Г. Малыгин [и др.]. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та ГПС МЧС России, 2013. 188 с.
4. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
5. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Спектральные методы исследования в органической химии. Ч. 1: Электронная и инфракрасная спектроскопия. Томск: ТПУ, 2012. 56 с.
6. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.

7. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
8. Marek Maciejewaki, Florian Eigenmann, Alfons Baiker. Quantification of the Spectroscopic Signals Recorded in TA-MS TA-FTIR Systems // Coupling of Thermal Analysis and Gas Analysis. Techniques and Applications. 2001. P. 19–26.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
10. James L. White, David D. Choi. Polyolefins: processing, structure development, and properties. Munich: Hanser Publishers, 2005. 271 p.
11. Алексеева К.В. Пиролитическая газовая хроматография. М.: Химия, 1985. 256 с.
12. Thomas P. Wampler. Applied Pyrolysis Handbook. Second Edition. NW.: Taylor & Francis Group, 2007. 288 p.

References

1. Scheglov P.P., Ivannikov V.L. Pozharoопасnost polimernyih materialov. М.: Stroyizdat, 1992. 110 s.
2. Pozharyi na sudah // Portal flot.com. URL: <http://flot.com/publications/books/shelf/shipwrecks/13.htm> (data obrascheniya: 04.05.2016).
3. Upravlenie bezopasnostyu vodnyih transportnyih sredstv pri chrezvyichaynyih situatsiyah / I.G. Malyigin [i dr.]. SPb.: Izdatelstvo SPb UGPS MChS Rossii, 2013. 188 s.
4. Nakomoto K. Infракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
5. Krasnokutskaya E.A., Filimonov V.D. Spektralnyie metodyi issledovaniya v organicheskoy himii. Ch. 1: Elektronnaya i infракрасная спектроскопиya. Tomsk: TPU, 2012. 56 s.
6. Silversteyn R., Vebster F., Kiml D. Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedineniy. М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2011. 557 s.
7. Prech E., Byulmann F., Affolter K. Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy. М.: Мир; БИНОМ. Laboratoriya znaniy, 2006. 438 s.
8. Marek Maciejewaki, Florian Eigenmann, Alfons Baiker. Quantification of the Spectroscopic Signals Recorded in TA-MS TA-FTIR Systems // Coupling of Thermal Analysis and Gas Analysis. Techniques and Applications. 2001. P. 19–26.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
10. James L. White, David D. Choi. Polyolefins: processing, structure development, and properties. Munich: Hanser Publishers, 2005. 271 p.
11. Alekseeva K.V. Piroliticheskaya gazovaya hromatografiya. М.: Himiya, 1985. 256 s.
12. Thomas P. Wampler. Applied Pyrolysis Handbook. Second Edition. NW.: Taylor & Francis Group, 2007. 288 p.