

ПОЖАРОВЗРЫВО БЕЗОПАСНОСТЬ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

8'2010

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

ТЕПЛОХИМ

КАЧЕСТВО И НАДЕЖНОСТЬ

www.tphm.ru

ПРОТИВОПОЖАРНАЯ
И АНТИКОРРОЗИОННАЯ
ЗАЩИТА ОБЪЕКТОВ
СТРОИТЕЛЬСТВА



НПП ТЕПЛОХИМ предлагает:

производство и поставку экологически полноценных огнезащитных и лакокрасочных материалов для различных отраслей промышленности и энергетики;

выполнение антикоррозионных, общестроительных и огнезащитных работ;

разработку и экспертизу специальных технических условий противопожарной защиты при проектировании зданий и сооружений

Журнал издается с 1992 г. Выходит 12 раз в год

ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ

Том 19 • № 8 • 2010 FIRE & EXPLOSION SAFETY

Научно-технический журнал
ООО "Издательство "Пожнаука"

The Journal of the Russian Association
for Fire Safety Science ("Pozhnauka")

СОДЕРЖАНИЕ

НОВОСТИ, КОНФЕРЕНЦИИ, ВЫСТАВКИ

Информационное письмо о VI Международной конференции "Полимерные материалы пониженной горючести", 14–18 марта 2011 г., ВоГТУ, г. Вологда, Россия

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ВЕЩЕЙ И МАТЕРИАЛОВ

Васюков Г. В., Кожин П. А. Анализ пожарной опасности водорода при условиях, отличных от нормальных

ОГНЕЗАЩИТА

Ненахов С. А., Пименова В. П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЖАРОВ

Таранцев А. А., Ширинкин П. В. Применение теории нечетких множеств к решению пожарно-тактических задач

ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ЗДАНИЙ, СООРУЖЕНИЙ, ОБЪЕКТОВ

Федорец А. Г. Практические вопросы применения и совершенствования методики оценки пожарных рисков

ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ. СПРАВОЧНИК

72

CONTENTS

NEWS, CONFERENCES, EXHIBITIONS

- 2 Information Letter about VI International Conference "Low Combustibility Polymeric Materials", 14–18 March 2011, VoSTU, Vologda, Russia

FIRE-AND-EXPLOSION HAZARD OF SUBSTANCES AND MATERIALS

- 4 **Vasyukov G. V., Kozhin P. A.** Analysis of Hydrogen Fire Hazard under the Conditions which Are Distinct from the Normal

FIRE RETARDANCE

- 11 **Nenakhov S. A., Pimenova V. P.** Physico-Chemical Foaming Fire-Retardant Coatings Based on Ammonium Polyphosphate (Review of the Literature)

FIRE MODELING

- 59 **Tarantsev A. A., Shirinkin P. V.** Application of the Theory of Indistinct Sets to the Decision of Fire-Tactical Problems

FIRE SAFETY OF BUILDINGS, STRUCTURES, OBJECTS

- 64 **Fedorets A. G.** Practical Questions of Application and Improvement of Fire Risk Assessment Methodology

FIRE-AND-EXPLOSION SAFETY. REFERENCE BOOK

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации трудов соискателей ученых степеней, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН.

Сведения о журнале ежегодно публикуются в Международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям "Ulrich's Periodicals Directory".

Перепечатка материалов только по согласованию с редакцией. Авторы несут ответственность за содержание представленных в редакцию материалов и публикацию их в открытой печати.

Российская академия наук

Министерство образования и науки

Министерство Российской Федерации по делам гражданской обороны,
чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий

Правительство Вологодской области

Отделение химии и наук о материалах РАН

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН

Академия Государственной противопожарной службы МЧС России

Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России

Московский государственный строительный университет

Вологодский государственный технический университет

14–18 марта 2011 г. проводит VI Международную конференцию “ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ”

Место проведения: г. Вологда, ВоГТУ, ул. Ленина, д. 15

Программный комитет:

Председатель:

Берлин А. А. Академик РАН, директор ИХФ РАН

Сопредседатель:

Соколов Л. И. Профессор, ректор ВоГТУ

Заместители председателя:

Халтуринский Н. А. Профессор, ИХФ РАН

Алешков М. В. Заместитель начальника
Академии ГПС МЧС России
по научной работе

Организационный комитет:

Аскадский А. А. Профессор, ИНЭОС РАН
Богданова В. В. Профессор, НИИ ФХП БГУ,
Белоруссия
Гаращенко А. Н. Доцент, ЦНИИСМ
Дебердеев Р. Я. Профессор, КХТИ
Екимовский В. В. Начальник Главного управления
МЧС России по Вологодской обл.
Заиков Г. Е. Профессор, ИБХФ РАН
Корольченко А. Я. Профессор, МГСУ
Копылов Н. П. Начальник ВНИИПО МЧС России
Машляковский Л. Н. Профессор, СПбГТУ
Нелюбин Б. В. Профессор, НПО “ЙодоБром”,
Украина
Новаков И. А. Чл.-кор. РАН, ректор Волг. ГТУ
Панова Л. Г. Профессор, Саратовский ГТУ
Серков Б. Б. Профессор, Академия ГПС МЧС
России
Сиротинкин Н. В. Профессор, СПбГТУ
Тужиков О. И. Профессор, Волг. ГТУ
Чалых А. Е. Зам. академика-секретаря ОХНМ
РАН, профессор

Ученые секретари:

Попова М. Н. ВоГТУ (г. Вологда)
Рудакова Т. А. ИСПМ РАН (г. Москва)
Сивенков А. Б. Академия ГПС МЧС России
(г. Москва)

Программная комиссия:

Председатель:

Халтуринский Н. А. Профессор, ИХФ РАН

Асеева Р. М. Профессор, Академия ГПС МЧС
России

Крупкин В. Г. Д-р физ.-мат. наук, ИХФ РАН

Плеханов А. А. Проректор по научной работе
и инновационному развитию
ВоГТУ

Хомко Е. В. Доцент СПбГТУ

Секретари:

Алымова С. А. НТИ ПЛС ВоГТУ (г. Вологда)
Суворова Г. Н. НТИ ПЛС ВоГТУ (г. Вологда)

Основные направления научной программы

- Термоокислительная деструкция и пиролиз полимеров
- Теория горения полимерных материалов
- Механизм действия и синтез новых высокоеффективных ингибиторов горения полимеров
- Разработка новых полимерных материалов и композиций пониженной горючести
- Экологическая и противопожарная безопасность материалов и конструкций
- Техника и методы оценки пожарной безопасности полимерных материалов
- Анализ чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера

Программа конференции включает серию лекций, докладов (пленарных, устных и стендовых), дискуссий и стендовых сессий, подведение итогов заявленного оргкомитетом конкурса на лучшую работу молодых ученых.

Желающим принять участие в работе конференции необходимо не позднее **15 сентября 2010 г.** направить заявку на участие в конференции на электронную почту оргкомитета conf@vstu.edu.ru.

Доклады и копии платежного поручения в адрес оргкомитета должны быть направлены не позднее **15 ноября 2010 г.**

Правила оформления материалов

- Материалы представляются по электронной почте.
- Текст должен быть набран в редакторе Word for Windows (версия 6.0, русская редакция) шрифтом “Times New Roman Cyr” с высотой шрифта 14, межстрочный интервал 1,5.
- Поля страницы: слева – 2,5 см, справа – 1,5 см, сверху и снизу – 2 см.
- Формулы набираются в MS Equation 2.0.
- Рисунки и схемы в тексте должны быть сгруппированы.

Порядок печати

Название статьи по центру без переноса жирным шрифтом строчными буквами, через интервал инициалы и фамилия автора строчными буквами, например: А. А. Петров, через интервал полное название учебного заведения (организации), далее через интервал текст, в конце статьи привести список литературы (не более 2–3 наименований).

За содержание докладов ответственность несут авторы. Программный комитет имеет право отклонить доклад. Все материалы публикуются в авторской редакции.

Оргвзнос за участие в конференции и публикацию одного доклада объемом от 3 до 5 стр. составляет 1200 руб. Для заочных участников, студентов и аспирантов – 450 руб. За каждую дополнительную страницу – 100 руб.

За участие без публикации доклада оргвзнос можно внести при регистрации.

Банковские реквизиты

ИНН 3525027110 КПП 352501001 УФК по Вологодской области (ВоГТУ л/с 03301A38060) р/с 40503810100001000206 ОКАТО 19401000000 ГРКЦ ГУ Банка России по Вологодской области г. Вологда БИК 041909001. Код дохода 07330201010010000130 п.р.1 с обязательным указанием “Образовательные услуги. Участие в конференции” и ф. и. о. участника.

Адрес проведения конференции

160035, г. Вологда, ул. Ленина, д. 15, Вологодский государственный технический университет, корпус 5, актовый зал.

Проживание участников конференции будет организовано в гостиницах г. Вологды (стоимость от

600 руб. в двух-, трехместных номерах) и в профилактории университета (стоимость 400 руб.).

Справки по телефонам

В г. Москве

8-495-939-72-95 – Крупкин Владимир Герцович, krupkin@chph.ras.ru

8-916-174-52-44 – Сивенков Андрей Борисович, sivenkov01@mail.ru

8-495-332-58-18 – Рудакова Татьяна Алексеевна

В г. Вологде

8-921-234-49-90 – Попова Марина Николаевна, popovavologda@yandex.ru

8-172-72-14-35 (доб. 341) – Алымова Светлана Александровна, Сорокина Галина Николаевна, conf@vstu.edu.ru

Предварительная программа конференции

14 марта – заезд участников, регистрация.

15 марта – пленарное заседание, работа по секциям, выставка, экскурсия по г. Вологде, ужин.

16 марта – продолжение работы секций, стеновые доклады, посещение Спасо-Прилуцкого монастыря, культурная программа.

17 марта – продолжение работы конференции, подведение итогов заявленных оргкомитетом конкурсов, программа МЧС г. Вологды.

18 марта – подведение итогов конференции, экскурсия в Ферапонтово и Кириллов, отъезд.

ЗАЯВКА НА УЧАСТИЕ В КОНФЕРЕНЦИИ

Ф. И. О. _____

Должность _____

Наименование организации _____

Почтовый адрес _____

Адрес для рассылки сборника _____

Телефон _____

Факс _____

E-mail _____

Наименование доклада _____

Необходимые технические средства для демонстрации доклада _____

Прошу забронировать место в гостинице (да, нет) _____

Заочное участие _____

Платежным поручением (или квитанция) № _____ от _____ 20____ г.

Перечислено _____ руб.



Г. В. Васюков
канд. техн. наук, доцент Академии ГПС
МЧС России, г. Москва, Россия



П. А. Кожин
адъюнкт Академии ГПС МЧС России,
г. Москва, Россия

УДК 614.841.12

АНАЛИЗ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ВОДОРОДА ПРИ УСЛОВИЯХ, ОТЛИЧНЫХ ОТ НОРМАЛЬНЫХ

Проведено обобщение и анализ исследований в области пожарной опасности водорода при условиях, когда температура окружающей среды и водородных смесей до реакции отлична от 20 °C или начальное давление смесей не соответствует атмосферному. Выделены основные направления изучения пожарной опасности водорода: влияние различных флегматизаторов и ингибиторов на пожаровзрывоопасные свойства водородсодержащих смесей (концентрационных пределов распространения пламени, температуры самовоспламенения); влияние температуры и давления на изменение условий и параметров горения водородсодержащих смесей; окисление водорода различными окислителями; газодинамические и тепломассообменные процессы при горении водорода в помещении. Отмечены направления, которые до настоящего времени исследованы недостаточно и являются актуальными в области обеспечения пожаровзрывобезопасности процессов с использованием водорода.

Ключевые слова: водород; пожарная опасность; пожаровзрывобезопасность; детонация; дефлаграция; окисление; самовоспламенение; ингибирирование; флегматизация; инициирование; самовоспламенение.

Предлагаем вашему вниманию продолжение статьи, посвященной анализу исследований в области пожарной опасности водорода, проведенных при нормальных условиях, в качестве которых принимались температура окружающей среды и водородных смесей до реакции около 20 °C и давление смесей, равное атмосферному. Во многих технологических процессах с использованием водорода значения этих параметров отличаются от нормальных, поэтому значительная часть исследований в этом направлении проведена при условиях, при которых перечисленные параметры отличаются от указанных выше. Анализу этих исследований и посвящена эта статья.

Проведены исследования по определению влияния температуры и давления на горение водородсодержащих смесей (ВСС) и изменение концентрационных пределов распространения пламени (КПРП). Показано, что с увеличением температуры область воспламенения расширяется, а при повышении давления наблюдается тенденция к росту верхнего КПРП, нижний КПРП при этом изменяется незначительно [1, 2].

Экспериментально определены значения КПРП в смесях вида водород – кислород – инертный разбавитель (He, N₂, Ar, CO₂ и др.) при температурах 20 и 250 °C и давлениях 0,1; 0,6; 2,0 и 3,0 МПа [3, 4].

Показано, что, как и при нормальных условиях, наиболее эффективным является флегматизатор, чья мольная теплоемкость выше (например, диоксид углерода) (рис. 1, 2).

Если мольная теплоемкость флегматизатора выше теплоемкости окислителя (в случае с CO₂ и H₂O), то нижний КПРП растет с увеличением концентрации флегматизатора. При близких значениях

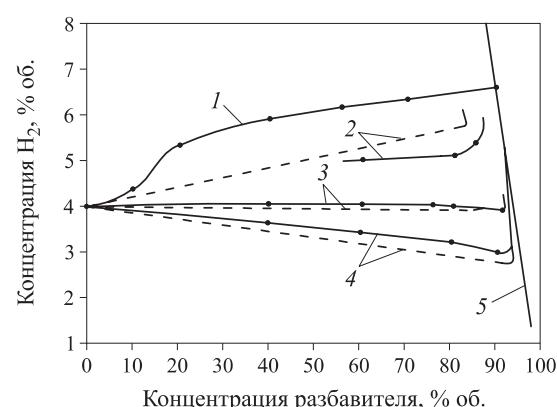


Рис. 1. Зависимость КПРП водорода от содержания разбавителя при начальном давлении 0,1 МПа и температуре 20 °C: 1 — H₂ – He – O₂; 2 — H₂ – CO₂ – O₂; 3 — H₂ – N₂ – O₂; 4 — H₂ – Ar – O₂; 5 — прямая, отвечающая смесям стехиометрического состава; — — эксперимент; — — расчет

© Васюков Г. В., Кожин П. А., 2010

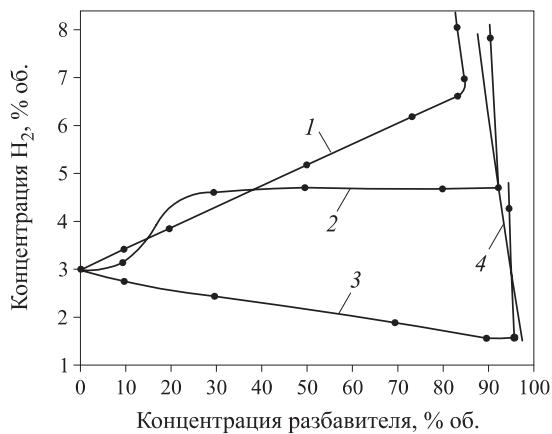


Рис. 2. Зависимость КПРП водорода от содержания разбавителя при начальном давлении 0,1 МПа и температуре 250 °C: 1 — $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$; 2 — $\text{H}_2 - \text{He} - \text{O}_2$; 3 — $\text{H}_2 - \text{Ar} - \text{O}_2$; 4 — прямая, отвечающая смесям стехиометрического состава

мольной теплоемкости флегматизатора и окислителя (в случае с N_2) нижний КПРП остается постоянным до точки флегматизации. Если мольная теплоемкость флегматизатора ниже, чем у окислителя (в случае с Ar), наблюдается снижение нижнего КПРП по мере увеличения добавок флегматизатора. Обнаружено аномальное влияние гелия на величину нижнего КПРП в смеси водород — кислород — гелий. Так, при добавлении малых концентраций гелия происходит быстрый рост содержания горючего в нижнепредельной смеси, а затем скорость роста его концентрации заметно падает (рис. 3). Наличие в составном флегматизаторе гелия приводит к появлению синергетического эффекта у флегматизаторов [5].

Экспериментальным и расчетным путем исследовано окисление водорода в воздухе в режиме самовоспламенения при различных давлениях. Показано, что при атмосферном давлении горение водорода сравнительно слабо ингибируется хладонами [6].

В результате исследований окисления водорода при высоком давлении сделано предположение, что этот процесс протекает по механизму редких вырожденных разветвлений с участием гидроперекисного радикала HO_2 и пероксида водорода H_2O_2 . По этой причине содержание активных центров оказывается близким к равновесному, поэтому процесс окисления водорода ингибируется слабо [7].

При исследовании влияния тетрафтордибромэтана $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ на процесс горения ВВС установлено, что он является сильным ингибитором горения. При этом обнаружен дуализм в окислении водорода на третьем пределе, который проявляется в ингибировании процесса при добавках тетрафтордибромэтана $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ менее 0,005 м. д. и промотировании

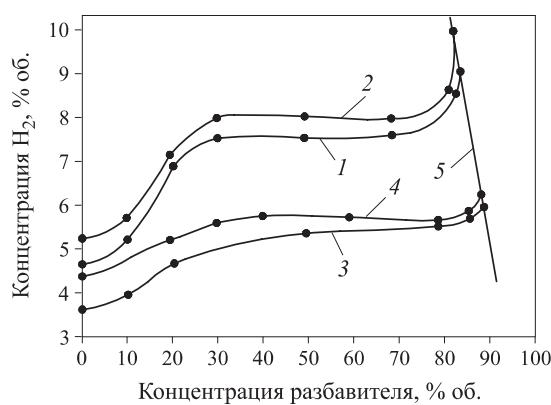


Рис. 3. Зависимость КПРП водорода от содержания разбавителя в смесях $\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{He}$ при начальном давлении и температуре: 1 — $P_0 = 0,6 \text{ МПа}, t = 20^\circ\text{C}$; 2 — $P_0 = 2,0 \text{ МПа}, t = 20^\circ\text{C}$; 3 — $P_0 = 0,6 \text{ МПа}, t = 250^\circ\text{C}$; 4 — $P_0 = 2,0 \text{ МПа}, t = 250^\circ\text{C}$; 5 — прямая, отвечающая смесям стехиометрического состава

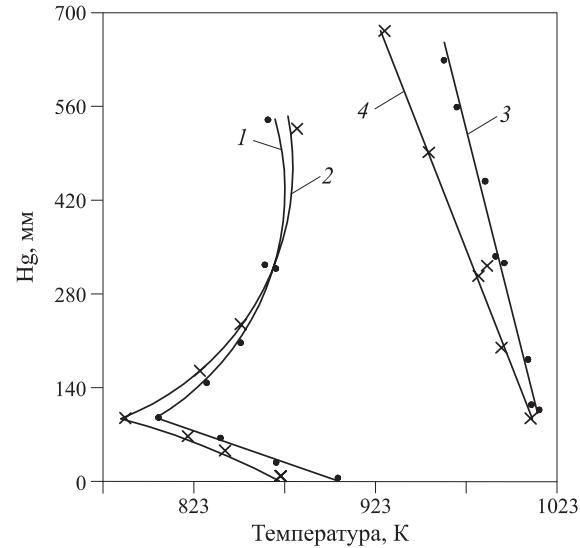


Рис. 4. Влияние $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ на температуру самовоспламенения водорода: 1 — 60% $\text{H}_2 + 40\%$ воздуха (без $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$); 2 — 20% $\text{H}_2 + 80\%$ воздуха (без $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$); 3 — 60% $\text{H}_2 + + 39\%$ воздуха + 1% $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$; 4 — 20% $\text{H}_2 + 79\%$ воздуха + 1% $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$

его при добавках $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ более 0,005 м. д. Добавление 1% $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ как к бедным, так и к богатым смесям сдвигает границу самовоспламенения в область более высоких температур (рис. 4). При атмосферном давлении малые добавки $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ (до 0,5%) повышают температуру самовоспламенения, а при более высоком содержании добавки температура самовоспламенения заметно снижается (рис. 5), т. е. добавление $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ может промотировать окисление водорода [8].

Проведены экспериментальные исследования предельной скорости срыва диффузионного факела при истечении смесей водород — инертный газ (азот,

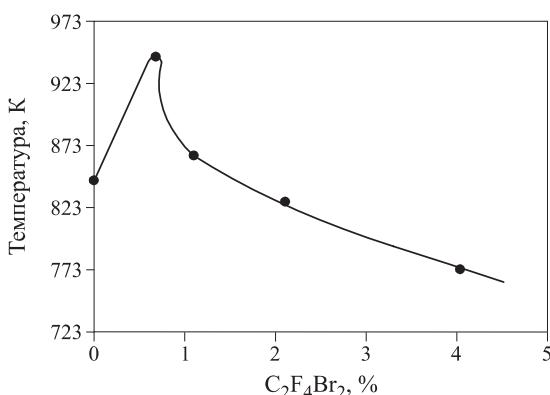


Рис. 5. Влияние $C_2F_4Br_2$ на температуру самовоспламенения смеси, содержащей 15 % H_2 в воздухе

водяной пар), нагретых до 20–300 °C, в область не нагретого воздуха. Показано, что с повышением температуры истекающей смеси предельная скорость срыва диффузионного факела существенно возрастает (рис. 6). Получена эмпирическая корреляция, описывающая изменение отношения скорости к диаметру сопла в зависимости от температуры и концентрации азота [9].

Разработаны теплофизические основы пожаро взрывобезопасности водородной энергетики, которые позволяют обеспечить безопасность людей и материальных ценностей, раннее обнаружение и диагностику аварийных ситуаций и их успешную ликвидацию при работе с водородом. Получена новая трехмерная дифференциальная математическая модель и методика расчета прогрева ограждающих конструкций при пожаре, распространении и горении водорода в помещении. На основе численного эксперимента выявлены основные закономерности и особенности газодинамики и тепломассообмена при распространении и горении водорода в помещении в локальных неоднородных концентрационных полях. Получена зависимость максимальной высоты расположения локальной взрывоопасной зоны над источником натекания водорода от удельной массо-

вой скорости его натекания и высоты помещения. Даны рекомендации и методика расчета эффективной системы удаления водорода из помещения и разрушения локальных взрыво- и пожароопасных зон в помещении или уменьшения их размеров.

На основе численного эксперимента показана принципиальная возможность разработки системы раннего обнаружения возгорания или натекания водорода в помещение, чувствительным элементом которой являются датчики давления. Разработаны рекомендации по оптимальному выбору параметров и мест установки детекторов различных типов системы пожаро взрывобезопасности в помещении и методика их расчета. Разработаны рекомендации и уточнены некоторые существующие правила по безопасной работе с водородом, а также методика их разработки и уточнения для конкретных параметров задачи [10].

Исследованы основные закономерности горения водорода при атмосферном и более высоких давлениях. В основном они определяются прогрессирующим ускорением накопления тепла [11–14]. В то же время горение водорода является разветвленно-цепным процессом. Разветвленно-цепной механизм реакции, который определяет основные особенности горения водорода при пониженном, атмосферном и более высоких давлениях, описан в [15, 16]. Рассмотрены процессы саморазогрева, развития цепного горения и цепно-теплового взрыва.

Проведено экспериментальное исследование влияния аэрозоля перегретой воды на концентрационные пределы распространения пламени водорода в воздухе. Показано, что флегматизирующая концентрация для смеси водород – воздух – аэрозоль перегретой воды приблизительно в 2 раза превышает значения соответствующего показателя для смесей метана и паров этанола с воздухом. Выявлена преобладающая роль водяного пара в процессе флегматизации ВВС аэрозолем перегретой воды. Флегматизирующая концентрация аэрозоля пере-

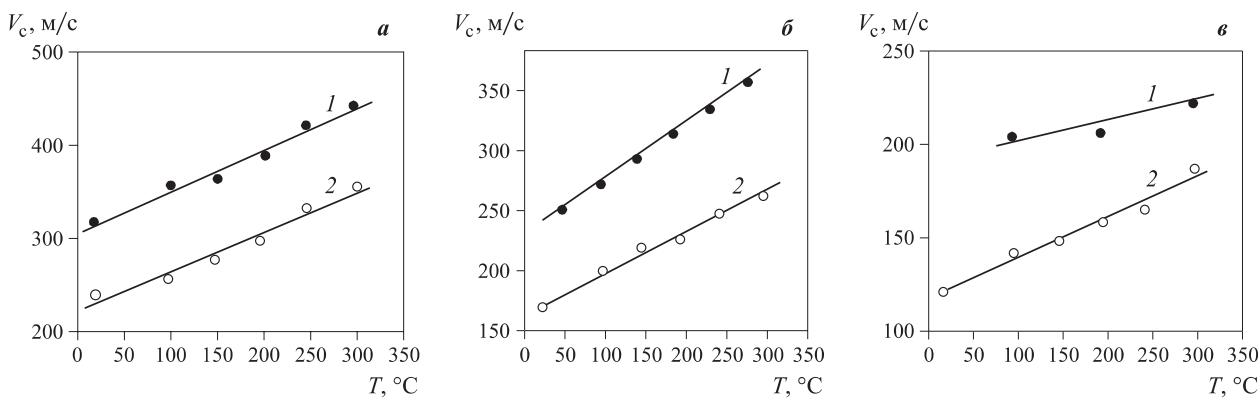


Рис. 6. Зависимость предельной скорости срыва V_c диффузионного пламени при горении смеси $H_2 + N_2$ в воздухе от температуры T для концентрации водорода 80 (а), 60 (б) и 40 (в) % об. при различных диаметрах сопла: 1 — 1,2 мм; 2 — 2,1 мм

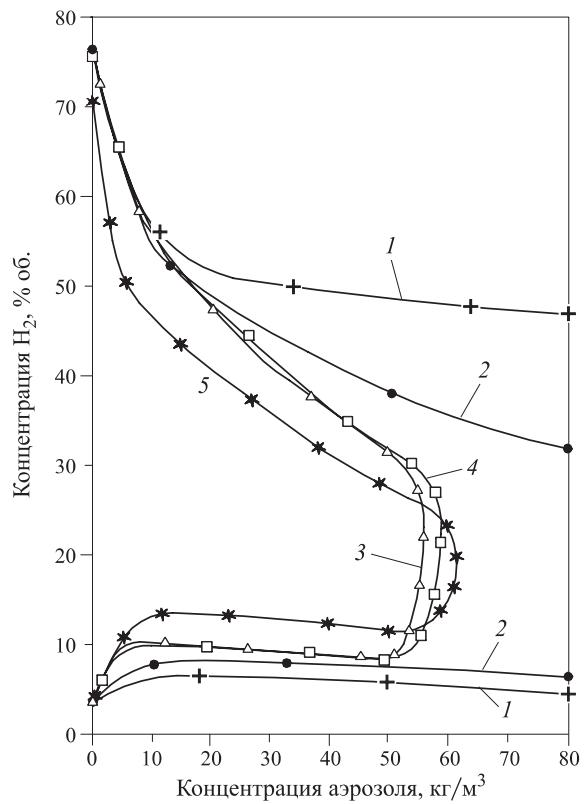


Рис. 7. КПРП в смеси водород – воздух – аэрозоль перегретой воды при различных температурах перегретой воды t_b и стенок реакционного сосуда t_c : 1 — $t_b = 150^\circ\text{C}$, $t_c = 75^\circ\text{C}$; 2 — $t_b = 170^\circ\text{C}$, $t_c = 75^\circ\text{C}$; 3 — $t_b = 180^\circ\text{C}$, $t_c = 75^\circ\text{C}$; 4 — $t_b = 150^\circ\text{C}$, $t_c = 100^\circ\text{C}$; 5 — $t_b = 180^\circ\text{C}$, $t_c = 100^\circ\text{C}$

гретой воды составляет около $60 \text{ кг}/\text{м}^3$ при температуре воды от 150 до 180°C и стенок реакционного сосуда от 75 до 100°C (рис. 7). Обнаружено повышение флегматизирующей способности с ростом этих температур [17].

Водород обладает высокой реакционной способностью в сочетании не только с воздухом, но и с другими окислительными газами, например кислородом, хлором, оксидом азота, фтором и т. д. На примере реакции фтора с водородом исследованы особенности протекания реакции с энергетическим разветвлением и механизмом торможения конечным продуктом. Показано, что для таких реакций входление в область самовоспламенения за счет изменения давления смеси может сопровождаться либо не сопровождаться ее самовоспламенением. Параметром, определяющим тот или иной характер поведения конкретной смеси, является скорость изменения давления смеси. Из экспериментов по быстрому приготовлению фторводородных смесей (в секундном интервале) определена константа скорости разветвления $k = 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3/\text{с}$ [18].

Рассмотрено влияние добавок trimetilfosfата на пламя водородно-кислородных смесей (ВКС)

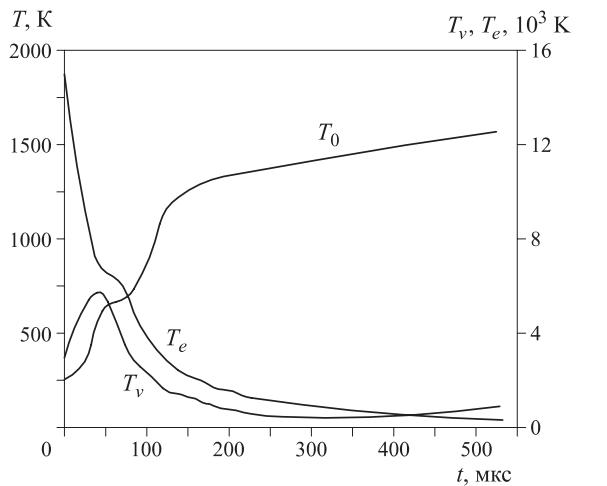


Рис. 8. Зависимости температур T_0 , T_e , T_v от времени

различного стехиометрического состава в диапазоне давлений $47,5$ – 760 мм рт. ст. Обнаружены эффекты промотирования при субатмосферных давлениях и ингибиции при атмосферном давлении. Проведенный анализ показал, что за оба явления ответственны реакции каталитической рекомбинации [19].

Проведено исследование инициирования горения ВКС сильноточным пучком электронов низкой энергии (≈ 10 кэВ) при начальном давлении смеси 500 Па. Протекание реакции фиксировалось посредством регистрации временной зависимости интенсивности свечения в линиях молекулярного ($\lambda = 310$ нм) и атомарного ($\lambda = 589$ нм) водорода. Расчеты проводились на основе разработанной полуэмпирической модели в трехтемпературном (T_0 , T_e , T_v) приближении. Времена индукции и горения, определяемые в эксперименте и расчетах, хорошо согласуются друг с другом. На основании экспериментальных и теоретических исследований сделан вывод, что временем индукции следует считать время, в течение которого идут реакции в системе заряженных частиц, стимулируемые свободными электронами. На графике температур (рис. 8) это приближенно соответствует точке перегиба на профиле T_0 и составляет ≈ 100 мкс, а время горения — около 400 мкс, что согласуется с экспериментальными результатами [20].

Доказано, что ингибиция горения водорода и образование в пламени сверхрывновесных концентраций атомов и радикалов являются прямыми показателями разветвленно-цепного характера реакции [21–25]. Дано опровержение утверждению, высказанному в работе [26], об ином механизме горения водорода, который инициируется только саморазогревом от взаимодействия продуктов некой гетерогенной реакции между H_2 и O_2 , которой приписывается большая константа скорости. При этом

игнорируется тот факт, что процесс горения проводится в реакторах, стенки которых находятся при температуре, которая не может вызвать горение, тем более что горение инициируется в центре реактора, а фронт пламени достигает стенок лишь по завершении процесса, и гетерогенные реакции, способные стимулировать горение, отсутствуют [27].

Анализ исследований позволяет сделать заключение, что в настоящее время достаточно подробно исследованы следующие пожароопасные свойства водорода при условиях, отличных от нормальных:

Экспериментальные исследования

1. Определено влияние температуры и давления на процесс горения ВВС и изменение КПРП.

2. Проведены исследования по определению влияния инертных разбавителей в смесях *водород – кислород – инертный разбавитель* при температурах 20 и 250 °С и давлениях 0,1–3,0 МПа.

3. Проведены работы по исследованию процесса окисления водорода в воздухе в режиме самовоспламенения при разных давлениях, а также влияние на этот процесс хладонов.

4. Исследована предельная скорость срыва диффузионного факела смесей *водород – инертный газ (азот, водяной пар)* при температурах смеси 20–300 °С.

5. Проведено исследование влияния аэрозоля перегретой воды на концентрационные пределы распространения пламени водорода в воздухе.

6. Исследована высокая реакционная способность водорода в сочетании с окислительными газами — кислородом, хлором, оксидом азота, фтором и т. д. Показан механизм торможения реакции конечным продуктом, а также возможность самовоспламенения смеси или отсутствие воспламенения при вхождении ее в область самовоспламенения за счет изменения давления. Определена константа скорости разветвления $k = 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3/\text{с}$.

7. Рассмотрено влияние добавок trimetilfosfата на пламя водородно-кислородных смесей различного стехиометрического состава в диапазоне давлений 47,5–760 мм рт. ст.

8. Проведено исследование инициирования горения ВКС сильноточным пучком электронов низкой энергии (≈ 10 кэВ) при начальном давлении смеси 500 Па.

Аналитические решения

1. Дано обоснование механизма окисления водорода при высоком давлении, на основании чего

дано объяснение эффекта слабого ингибиования этого процесса.

2. Разработаны газодинамические и тепломассообменные процессы, возникающие при пожаре, распространении и горении водорода в помещении, и на их основе предложены теплофизические основы научной базы по обеспечению пожаровзрывобезопасной работы с водородом.

3. Исследованы основные закономерности горения водорода при атмосферном и более высоких давлениях. Показано, что разветвленно-цепной механизм реакции определяет основные особенности горения водорода при пониженном, атмосферном и более высоких давлениях. Рассмотрены процессы саморазогрева, развития цепного горения и цепно-теплового взрыва.

Анализ исследований в области пожарной опасности водорода позволяет заключить, что в этом направлении проведена большая и эффективная работа, которая позволяет обеспечить пожаровзрывобезопасный режим работы для большинства технологических процессов с обращением водорода. Однако количество технологических процессов с участием водорода постоянно увеличивается, используются новые параметры процессов, при которых пожароопасные свойства водорода могут отличаться от известных до настоящего времени. Кроме этого, требуют дальнейшего совершенствования результаты некоторых исследований, принятые и используемые в практических расчетах по обеспечению пожаровзрывобезопасности при работе с водородом. Одним из таких результатов является коэффициент участия водорода во взрыве Z при образовании локальных взрывобезопасных объемов в помещениях. В нормативном документе коэффициент Z принят равным 1 [28]. Однако исследования, проведенные в этой области при больших массовых скоростях поступления водорода (залповых выбросах), показывают, что $Z \leq 0,5$. При малых скоростях поступления водорода в помещение ($q = 10^{-4} \div 10^{-2} \text{ м}^3/\text{ч}$) величина Z также значительно меньше 1. При аналитическом определении Z получено значение, равное 0,2743.

Таким образом, исследования в этой области требуют дальнейшего совершенствования и являются актуальными, так как процесс поступления водорода в помещения при небольших массовых скоростях возможен на большом количестве уже действующих объектов, а также тех, которые могут появиться в ближайшем будущем, например помещения для хранения и технического обслуживания автомобилей на водороде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Цариченко С. Г., Навценя В. Ю., Малкин В. Л. Влияние начального давления и температуры на характеристики горения водородсодержащих смесей // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 3. — С. 32–36.
2. Цариченко С. Г., Серкин М. А., Трунев А. В. Влияние давления и температуры на концентрационные пределы распространения пламени в водородсодержащих смесях // Пожаровзрывобезопасность веществ, материалов, изделий и технологических процессов. — М. : ВНИИПО, 1990. — С. 122–124.
3. Holmstedt G. S. The upper limit of flammability of hydrogen in air, oxygen and oxygen – inert mixtures at elevated pressures // Comb. and Flame. — 1971. — Vol. 17, No. 3. — P. 295–301.
4. Kogarko S. M., Lyamin A. G., Popov O. E., Kusharin A. Yu., Dubrovin A. V. Determination of flame propagation limits in stoichiometric oxyhydrogen mixtures with steam // Hydrogen behavior and control and related containment loading aspects : Proceedings of a specialists meeting organized by the International Atomic Energy Agency and Held in Suzdal, USSR, 19–23 September 1983. — Vienna : IAEA, 1984. — P. 37–41.
5. Корольченко А. Я., Цариченко С. Г., Шебеко Ю. Н., Трунев А. В., Зайцев А. А. Флегматизация водородсодержащих паровоздушных смесей при повышенных температурах и давлении // Пожаровзрывобезопасность. — 1992. — Т. 1, № 1. — С. 12–16.
6. Баратов А. Н., Иванов Е. Н. Пожаротушение в химической промышленности. — М. : Химия, 1979. — С. 365.
7. Баратов А. Н. Окисление водорода на третьем пределе самовоспламенения // Пожаровзрывобезопасность. — 1998. — Т. 7, № 1. — С. 3–9.
8. Баратов А. Н. и др. К вопросу о механизме окисления водорода на третьем пределе // Тезисы 2-й Всесоюзной конференции по кинетике и механизму газофазных реакций. — Черноголовка, 1971. — С. 44.
9. Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Замышевский Э. Д., Трунев А. В., Навценя В. Ю., Зайцев А. А. Экспериментальное исследование предельных условий диффузионного горения газов и паров в различных средах // Пожаровзрывобезопасность. — 1999. — Т. 8, № 2. — С. 5–10.
10. Пузач С. В. Теплофизические основы пожаровзрывобезопасности водородной энергетики : дис. ... д-ра техн. наук / Академия ГПС МВД России. — М., 2000. — 268 с.
11. Hammes Q. C. Principles in Chemical Kinetics. — N. Y. : Acad. Press, 1978.
12. Кондратьев В. Н., Никитин Б. Б. Химические процессы в газах. — М. : Наука, 1981.
13. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М. : Наука, 1981.
14. Гонтковская В. Т., Гордополова И. С., Озерковская Н. И. Окисление водорода в неизотермических условиях // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 1. — С. 53.
15. Азатян В. В. Роль цепного механизма в воспламенении и горении водорода с кислородом в области третьего предела // Кинетика и катализ. — 1996. — Т. 37, № 4. — С. 512.
16. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Калачев В. И., Колылов С. Н., Мержанов А. Г. Различные кинетические режимы горения водорода в области третьего предела воспламенения и роль разветвления цепей // Химическая физика. — 1998. — Т. 17, № 2. — С. 117.
17. Шебеко Ю. Н., Болодъян И. А., Навценя В. Ю., Замышевский Э. Д. Экспериментальное исследование влияния аэрозоля перегретой воды на флегматизацию водородовоздушных смесей // Пожарная безопасность. — 2003. — № 5. — С. 35–37.
18. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А. Особенности предельных явлений в реакции фтора с водородом // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 3. — С. 9–16.
19. Болькова Т. А., Коробейников О. П. Промотирование и ингибирирование водородо-кислородного пламени добавками trimetilfosfata // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 3–13.
20. Кацнельсон С. С., Поздняков Г. А. Инициирование процессов горения водородно-кислородной смеси под воздействием сильноточного электронного пучка низкой энергии // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 10–17.
21. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М. : Изд-во АН СССР, 1958. — 686 с.
22. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. — М. : Мир, 1968. — 592 с.

23. Азатян В. В., Мержанов А. Г. Цепно-тепловой взрыв и его особенности // Химическая физика на пороге XXI века. — М. : Наука, 1996. — С. 74–88.
24. Flame inhibition by phosphorus containing compounds / T. M. Jajaweeera, C. F. Melius, W. J. Pitz et al. // Comb. Flame. — 2005. — Vol. 140, No. 2. — P. 103–115.
25. Бунев В. И., Намятов И. Г., Бабкин В. С. О механизме ингибирования пропаном пламени водорода // Химическая физика. — 2007. — Т. 26, № 9. — С. 39–45.
26. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Инициирование цепного и теплового взрывов поверхности реактора. Критерий участия разветвления цепей в тепловом взрыве // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 44–51.
27. Азатян В. В., Бакланов Д. И., Болодъян И. А., Ведешкин Г. К., Иванова А. Н., Набоко И. М., Рубцов Н. М., Шебеко Ю. Н. К вопросу о гетерогенной реакции водорода с кислородом, инициирующей тепловой взрыв // Пожарная безопасность. — 2008. — № 1. — С. 63–67.
28. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности : утв. Приказом МЧС РФ от 25.03.2009 № 182 : введ. в действие 01.05.2009. — М. : ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2009.

Материал поступил в редакцию 29 марта 2010 г.
Электронный адрес авторов: gl-v@yandex.ru.



Издательство «ПОЖНАУКА»

Представляет новую книгу

ОГНЕТУШИТЕЛИ. УСТРОЙСТВО. ВЫБОР. ПРИМЕНЕНИЕ

Д. А. Корольченко, В. Ю. Громовой



В данном пособии рассматриваются вопросы классификации, выбора и применения огнетушителей, приведены нормативно-технические документы, применяемые при проведении пожарно-профилактических мероприятий на предприятиях, в частности СП 9.13130.2009 “Техника пожарная. Огнетушители. Требования к эксплуатации”.

Учебное пособие рассчитано на широкий круг читателей: инженерно-технических работников организаций, ответственных за оснащение объектов огнетушителями, поддержание огнетушителей в работоспособном состоянии и их своевременную перезарядку; преподавателей курсов пожарно-технического минимума, курса “Основы безопасности жизнедеятельности” в средних и высших учебных заведениях; частных лиц, выбирающих огнетушитель для обеспечения безопасности квартиры, дачи или автомобиля.

Издание разработано на основе современной нормативно-правовой базы, в том числе с учетом обязательных для исполнения требований “Технического регламента о требованиях пожарной безопасности” (Федеральный закон № 123-ФЗ), а также положений, изложенных в сводах правил и национальных стандартах.

121352, г. Москва, ул. Давыдовская, д. 12, стр. 7;
тел./факс: (495) 228-09-03; e-mail: mail@firepress.ru



С. А. Ненахов
канд. хим. наук,
ведущий научный сотрудник
НПП "ТЕПЛОХИМ", г. Москва, Россия



В. П. Пименова
канд. хим. наук,
заместитель директора по научной работе
НПП "ТЕПЛОХИМ", г. Москва, Россия

УДК 536.2.022+541.11/.118+544.427+661.174

ФИЗИКО-ХИМИЯ ВСПЕНИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ (обзор литературы)

Обобщены литературные данные о химических реакциях компонентов и физических превращениях в процессе формирования вспенивающегося кокса на основе полифосфата аммония; рассмотрены особенности макрокинетики процессов во вспенивающихся огнезащитных покрытиях, представления о структуре пены. Цель настоящего обзора – обобщение существующих представлений о химии и физике превращений, происходящих в органофосфатаммонийных составах в ходе их нагрева до высокой температуры, характерной для условий пожара, т. е. обзор, по сути, представляет собой попытку изложения основополагающих представлений материаловедения вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония.

Ключевые слова: огнезащита; вспенивающиеся огнезащитные покрытия; интумесценция; композиции на основе полифосфата аммония; пентаэритрит; меламин; высокомолекулярный углеводород; наполнитель; физико-химические превращения при образовании пенококса; нуклеация; структура пенококса; макрокинетика; фронт превращений; задача Стефана; теплопроводность; эндотермический процесс.

1. Основные сведения о вспенивающихся покрытиях на основе ПФА: история, механизмы, индивидуальные компоненты

1.1. Вступительные замечания

В обзоре обобщены литературные данные примерно за последние 35 лет, т. е. с момента перехода к систематическим исследованиям. Предшествовавшие этому периоду поиски, проводившиеся в течение многих десятилетий методом проб и ошибок, подготовили почву для начала систематических исследований и промышленной технологии производства огнезащитных вспенивающихся материалов. Несмотря на явную материаловедческую направленность обзора, мы считали уместным ограничиться изложением опубликованных экспериментальных и теоретических результатов, практически не затрагивая (за редким исключением) огромного пласта патентов.

Накопленные к настоящему времени литературные данные позволяют рассматривать эволюцию огнезащитных вспенивающихся покрытий в двух аспектах. Во-первых, это рассмотрение проблемы описания превращений в единице объема, куда входят: а) вопросы термохимии различных комбинаций

полифосфата аммония с органическими и неорганическими соединениями; б) проблемы физических превращений, обеспечивающих создание вспененного кокса. Во-вторых, это вопросы макрокинетики, т. е. закономерности прохождения фронта превращения через толщу огнезащитного покрытия.

1.2. Краткая история вопроса

Как сообщает С. Р. МакИнтайр [55], еще Дж. Л. Гей-Люссак [34] два века назад предложил обрабатывать фосфатом аммония и бурой древесину для придания ей огнезащитных свойств и, более того, обосновал получаемый огнезащитный эффект качественной теорией. Эффективность этого предложения была такова, что системы на этой основе используются и по сей день. С тех пор многие неорганические соединения были опробованы как огнезащитные материалы или добавки. На начальной стадии, в 1900-х годах, для древесины были опробованы составы, основанные на силикатах, сульфатах, боратах, фосфатах, цинке, олове и кальции.

С 1930 по 1935 гг. сотрудники лаборатории Forest Products Laboratory (США) исследовали около 130 огнезащитных неорганических составов и обнаружили, что наиболее активным веществом ока-

зался диаммонийфосфат, но иmonoаммонийфосфат, хлорид аммония, бура, хлорид цинка также были достаточно активны. Многие испытанные вещества были позднее признаны непригодными по совокупности привносимых ими проблем в практику покрытий: высокой стоимости, коррозионной активности, гигроскопичности, снижения прочности, усиления глянца.

Первым патентом в этой области считается патент Х. Трамма с соавторами [71], в котором предлагался состав на основе диаммонийфосфата, дициандиамида и формальдегида, обеспечивающий при прогреве развитие слоя взбухшего углерода. Термин “интумесценция” (разбухание) ввели Дж. Ольсен и С. Бешле [61] при описании предложенного ими состава на основе битума, фосфорной кислоты и других компонентов.

В 50-х годах прошлого века использовались несколько пропиточных составов для обработки древесины под давлением. Огнезащитные покрытия также исследовались, но их признание отставало от признания продуктов для пропитки под давлением. Все эти составы представляли собой комбинации неорганических веществ, обеспечивающие достижение компромисса между стоимостью и свойствами. Дж. Джонс с соавторами [40] предложили систему из смол и других веществ, которая “вспенивалась” и “карбонизовалась”. В 1951 г. Х. Шольц и Е. Сэвид [65] заявили об улучшении качества огнезащитных материалов путем введения инертных наполнителей, таких как бораты, гипс, сульфид цинка, диоксид титана, глина, кремнезем, слюда и т. д., правда, без доказательств, основываясь на предположении, что эти инертные материалы должны действовать как зародышобразующие агенты для пены.

Составы для наружного применения получили распространение позже 1950 г. для таких изделий, как кровельная плитка, сайдинг, строительные леса. Эти системы были основаны на различных веществах, в которых полимеры совмещались с древесиной. Огнезащитные вещества капсулировали в полимеры, что придавало им стойкость. Считается, что атмосферостойкое покрытие на основе буры, борной кислоты, фенольной смолы, растворителя и т. д. впервые было заявлено Лаурингом [47]. И. Вилсон и Р. Маротта [76] первыми использовали в огнезащитном составе волокнистые материалы — хлопок, асбест, шерсть. Следом за ними М. Нильсон и Р. Арнольд [58] заявили состав с полифосфориламидом, который в отличие от более ранних составов обладал лучшей прочностью, более высокой адгезионной способностью, лучше противостоял погодным воздействиям.

Использование огнезащитных материалов в США стало набирать силу начиная с 60-х годов прошлого

Таблица 1. Типичная для середины 60-х годов прошлого века рецептура огнезащитного состава на основе ПФА

№ п/п	Компонент	Концентрация, % масс., компонентов	
		краска [73]	сухой остаток (пересчет)
1	Полифосфат аммония	22,9	38,1
2	Дипентаэритрит	3,8	6,3
3	Меламин	7,7	12,8
4	Меламин : HCHO	1,9	3,2
5	Хлорпарафин (70 % Cl)	4,6	7,6
6	Коалесцент	2,0	3,3
7	Диоксид титана	7,7	12,8
8	Поливинилацетат	9,5	15,8
9	Вода с загустителем	39,9	0

века. С 1960 по 1970 гг. их применение увеличилось в четыре раза по мере роста осведомленности о достоинствах огнезащиты. Однако такие свойства, как гигроскопичность, коррозионность и недостаточная прочность, мешали росту их производства вплоть до 1980 г. Продажи также снижались, несмотря на изменения в строительных законах, которые открывали новые возможности для использования древесины в огнезащитном исполнении. В эти годы продолжались работы в самых разных направлениях по улучшению свойств огнезащитных составов. Наиболее полный обзор работ по 1971 г. опубликовал Х. Вандерсал [73]. В частности, он сообщил, что полифосфат аммония был впервые опробован в огнезащитных материалах в 1965 г., а представленная им типичная для того времени рецептура водно-дисперсионного материала (табл. 1) сохраняет актуальность и по сей день.

Пересчет приведенной рецептуры краски на сухой остаток (он составляет 60,1 % масс.) показывает, что собственно огнезащитная фаза (ПФА, дипентаэритрит, меламин) составляет примерно 60 % масс., пленкообразователь (хлорпарафин, поливинилацетат, коалесцент) — 27 % масс., наполнитель (диоксид титана) — 13 % масс.

Типичные на сегодняшний день составы (табл. 2) на органическом растворителе и на водной основе для защиты стальных конструкций не слишком сильно отличаются от рассмотренного выше состава сорокалетней давности.

Р. МакНэйр и Т. Стэплер [51], проделав опыты с различными связующими (нитроцеллюлоза, полиуретан) в сочетании с единой огнезащитной фазой, пришли к выводу о том, что применительно к огнезащитным краскам связующее играет большую роль в развитии процесса вспенивания.

Таблица 2. Типичные современные составы огнезащитных покрытий [33]

№ п/п	Компонент	Концентрация, % масс., компонентов состава	
		на органике	на воде
1	Растворитель	26,3	—
2	Вода	—	18,0
3	Полифосфат аммония	25,5	24,0
4	Меламин	8,5	8,0
5	Пентаэритрит	8,5	8,0
6	Смола (связующее)	10,5	25,5
7	Диоксид титана	9,5	11,5
8	Хлорированный парафин	4,5	—
9	Прочие добавки	6,7	5,0

На начало 80-х годов прошлого столетия пришло второе рождение огнезащитных средств. Вторая генерация продуктов была двух типов. Первая группа составов представляла собой смеси азотно-фосфорных органических соединений с борной кислотой. Вторая была основана на полифосфате аммония с различными добавками в малом количестве (борная кислота, бура). В эти годы внимание исследователей обращено на вопросы описания свойств покрытий. Так, в 1984 г. С. Андерсон и К. Утерс [2] публикуют работу о термодинамической модели теплопереноса в интумесцентных системах.

1.3. Основные представления о материаловедении огнезащитных составов на основе полифосфата аммония

Х. Вандерсал [73] в обзоре 1971 г. так обобщил известные на тот момент сведения об огнезащитных композициях. Огнезащитный материал должен состоять из четырех функциональных компонентов (в скобках указаны основные представители категории):

а) неорганической кислоты или материала, выделяющего кислоту при температуре 100–250 °C (кислоты, полифосфат аммония в различных формах, аминные или амидные фосфаты);

б) углеводородных соединений, богатых углеродом (крахмал, декстрин, сорбитол, пентаэритрит, резорцинол, фенолы, триэтиленгликоль, уретаны, метилол меламин, изановое и льняное масла);

в) органического амина или амида (мочевина, бутилмочевина, дициандиамид, бензолсульфанилгидразид, меламин, аминоацетатная кислота, казеин, полиамидинные смолы, шерсть);

г) галогенированного соединения (хлорпарафин, хлорированные смолы, парахлорметоксиленол, тетрахлорфталатные смолы, пентахлорфенилглицедиловый эфир).

В ходе высокотемпературного взаимодействия образуются твердые, жидкие и газообразные продукты. Твердый остаток состоит из нелетучих форм углерода и остатка неорганики. Жидкая фракция состоит из горючих смол (дегтя и т. п.). Масс-спектроскопическими исследованиями установлено, что эти смолы состоят преимущественно из левоглюказана. В жидкой фракции присутствуют также кислоты и альдегиды. Газовая часть состоит преимущественно из воды и небольшого количества оксидов углерода и низкомолекулярных органических фрагментов. Применительно к целлюлозе в соответствии с Е. Хаузером [38] в свое время было принято нормальным следующее соотношение фракций, образующихся в ходе высокотемпературной обработки: газовая — 20–40 %, жидкую — 40–70 % и твердая — 5–15 %.

1.4. Действие огнезащитных соединений

Применение огнезащитных соединений в пласт-массах практикуется с момента появления крупнотоннажного производства синтетических полимеров и является предметом многочисленных исследований, обобщенных начиная с 70-х годов прошлого века во множестве монографий. В 80-е годы основные сведения об огнезащитных соединениях обобщили, например, Й. Хана и Е. Пирс [44]. Они рассматривали горение полимера как процесс, протекающий в паровой фазе, куда топливо для газовых реакций поставляет конденсированная фаза. По их мнению, понижения горючести полимерных систем можно достичь влиянием на паровую фазу и воздействием на конденсированную фазу, а также совместным воздействием на обе фазы. В паровой фазе эффект дает использование таких химических агентов, которые ингибируют свободно-радикальные реакции, протекающие при образовании и развитии пламени. Это, например, галогенсодержащие органические материалы (хлорпарафин, хлорциклоалифатические, хлор- или бромароматические добавки).

Замедлители горения в конденсированной фазе должны изменять процесс разложения полимера в пользу коксования, т. е. формирования кокса, но не летучих продуктов. Фосфорсодержащие добавки — типичный пример действия по такому механизму. Смешанный механизм достигается введением в полимер негорючих продуктов (например, неорганических наполнителей), которые разлагаются с образованием негорючих газов (например, CO₂) и отъемом у системы тепла. Типичный представитель этого класса ингибиторов — тригидрат оксида алюминия (Al₂O₃·3H₂O).

В отечественной литературе первыми обстоятельными публикациями стали монографии В. И. Кодо-

лова [96, 97], в которых достаточно подробно перечислены факторы, снижающие горючесть полимерных материалов (образование негорючих газов, эндотермичность, действие акцепторов радикалов, образование вспененного кокса — барьера для тепло- и массопереноса и др.); методы оценки эффективности действия замедлителей горения и отдельные классы замедлителей горения: галогенсодержащие соединения, соединения на основе элементов V группы (фосфор, сурьма, азот, мышьяк, висмут) и их влияние на процессы коксования; соединения на основе бора, алюминия, кремния и др. Вместе с тем автор отмечает, что, несмотря на привлечение всех доступных физико-химических методов исследования, механизм процессов горения в присутствии замедлителей остается неясным [97, с. 134].

В последующих монографиях [100] способность замедлителей горения образовывать на поверхности горения коксовый каркас уже значится как их центральная функция, обеспечивающая, в свою очередь, барьерные свойства. Во-первых, по отношению к массопереносу слой кокса тормозит выход продуктов деструкции полимеров в предпламенную зону и сдерживает доступ кислорода к поверхности горения и, во-вторых, по отношению к теплопереносу — снижает поток тепла от пламени к неразложившемуся полимеру. В англоязычной литературе проблема была впервые поднята на монографическом уровне, по-видимому, Дж. Лионом [50] в 1970 г., а затем появляются публикации Дж. Лиона [49] и Х. Вандерсала [73], которые и сегодня остаются самыми цитируемыми в области данной проблематики.

Огнезащитное действие соединений фосфора применительно к полимерам описано в обзоре Дж. Лиона [50] как альтернатива между физическим и химическим механизмами. Под физическим механизмом понимается способность фосфорной (полифосфорной) кислоты образовывать на поверхности защищаемого полимера вязкий слой, задерживающий диффузию кислорода из внешней среды к зоне горения, а также сдерживающий выход продуктов деструкции наружу. Химический механизм — это участие соединений фосфора в процессах окисления с изменением траектории реакции. Другие представления, такие как изменение состава конечного продукта (СО вместо CO₂, что снижает тепловой эффект реакции в 3,5 раза), каталитический эффект, считаются менее аргументированными.

Дж. Вильямс [87] выделяет следующие механизмы замедления процессов горения:

механизм защитного слоя: на поверхности горящего материала может образовываться непроницаемый слой вследствие плавления огнезащитной

добавки (антиpirена) или возникать карбонизованное пористое покрытие, изолирующее материал от дальнейшего нагревания;

газовая теория: разложение огнезащитной добавки (антиpirена) сопровождается обильным выделением негорючих (инертных) газов, препятствующих доступу кислорода в зону горения;

барьерный механизм: частицы дисперской фазы вследствие затрат тепловой энергии на их нагревание снижают скорость нагревания. Скорость распространения пламени также может быть снижена за счет образования радикалов HO[•] с низкой реакционной способностью при взаимодействии кислорода с радикалами H[•] вблизи поверхности вместо OH[•] радикалов;

тепловая теория: антиpirены или продукты их деструкции разлагаются или взаимодействуют с другими веществами с поглощением тепла.

Говоря о механизме действия фосфорсодержащих соединений, Дж. Вильямс полагает, что в основном он заключается в изменении характера деструкции и состава конечных продуктов — сдвига в сторону образования углерода вместо его оксида или диоксида. Образование карбонизированного продукта, способного вспениваться, на поверхности должно препятствовать доступу кислорода к полимеру. Фосфорсодержащие соединения могут также образовывать фосфорную кислоту, которая способна экранировать поверхность. Наконец, окисление многих соединений фосфора сопровождается эндотермическим эффектом.

1.5. Термическое поведение индивидуальных веществ

Полифосфат аммония (ПФА) является одним из основных компонентов по важности и количеству в композициях огнезащитных покрытий как для негорючих материалов (металлы, бетон), так и горючих (пластики, древесина, ткани). Достаточно убедительно показана роль ПФА как источника неорганической кислоты во вспенивающихся огнезащитных добавках для полимеров [73]. Многолетние исследования подтвердили, что фосфаты и другие производные фосфорной кислоты термически разлагаются, образуя фосфорную кислоту, которая является хорошим замедлителем горения (ретардантом) благодаря низкой летучести [77].

Общее описание полифосфата аммония

Полифосфат аммония, выпуск которого в настоящее время освоен промышленно, представляет собой вещество в кристаллических формах или I, или II, или их смесь. Вещество в форме I имеет степень

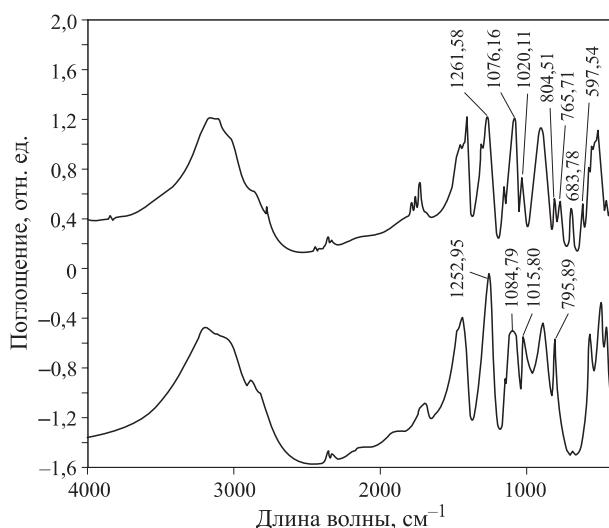
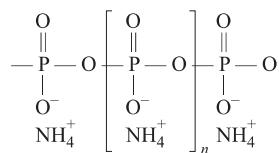


Рис. 1. ИК-спектры ПФА в форме I (вверху) и в форме II (внизу) [27]

полимеризации $n = 100 \div 200$, в форме II — $n > 1000$. Для обеих форм структуру можно представить как



Согласно справочному изданию Р. Ленилиной [104] ПФА плавится при температуре 180–185 °C. Интенсивное разложение на аммиак и полифосфорную кислоту наступает при температуре порядка 300 °C [33]. Полифосфат аммония в воде должен вести себя как полиэлектролит со всеми вытекающими последствиями, например активно связывать воду и, следовательно, увеличивать вязкость.

Детальное изучение физических свойств широко известных коммерческих продуктов (ПФА в форме I — Antiblase MC с растворимостью в воде 2,8 % масс. от Rhodia; ПФА в форме II — Exolit AP422 с растворимостью в воде менее 1,0 % масс. от Clariant) было проведено С. Древелем с соавторами [27]. Для обоих продуктов ими представлены ИК-спектры (рис. 1). Авторы обращают внимание на общие для обеих форм ПФА пики поглощения: 1250 см⁻¹ для P=O-связи, 1010 и 1070 см⁻¹ для P—O-связи — и на присутствующие только в форме I пики при частоте 760, 660 и 602 см⁻¹. Пик при 800 см⁻¹ идентифицирован как P—O—P-связь. В работе также приведены рентгеновские дифрактограммы, показывающие, что продукт в форме I содержит примеси карбоната аммония и гидрированного фосфата аммония. Оба продукта имеют орторомбическую структуру с заметно отличающимися параметрами кристаллической решетки.

Частицы ПФА формы I имеют размеры 10–20 мкм, что типично для этой формы [32]; частицы в форме II

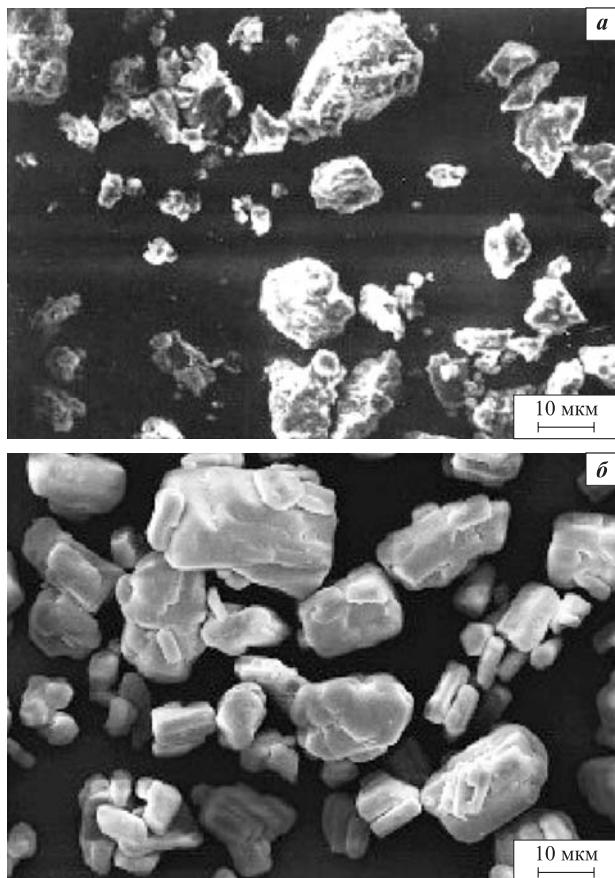


Рис. 2. Морфология частиц ПФА в форме I (а) и форме II (б) [27]

имеют большие размеры: 10–40 мкм и более. Морфология частиц обеих форм, изученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлена на рис. 2.

Х. Вандерсал [73] отмечает полифосфат аммония как самый интенсивный источник кислоты и фосфора (~32 %) среди других известных фосфатов (аммония, меламина, мочевины), к тому же разлагающийся при температуре несколько меньше температуры разложения полиуглеводородов. Использование органофосфорных соединений он считает целесообразным в том случае, если органическая часть встраивается в структуру кокса, а не является источником активных радикалов.

Закономерности терморазложения ПФА

Основные закономерности термического разложения ПФА описаны в ряде публикаций, например в работах Г. Камино и др. [12, 13]. Так, в работе Г. Камино с соавторами [11] на примере полифосфата аммония со среднечисловой степенью полимеризации более 100 (Phos-Chek Fire Retardant) показано, что в инертной атмосфере разложение проходит в три стадии.

Первая стадия длится вплоть до 260 °C. Характерными особенностями ее являются: а) начало вы-

деления газообразных продуктов (аммиака и воды) при 100 °C, максимальная скорость выделения достигается при температуре примерно 230–240 °C; б) потеря массы в finale стадии при 260 °C не превышает 5%; в) к завершению стадии первоначальный порошкообразный продукт спекается и после охлаждения до нормальной температуры представляет собой стеклообразную гигроскопичную массу. Выход из массы летучих продуктов (аммиака и воды) свидетельствует об образовании свободных кислых гидроксильных групп, которые конденсируются, дегидратируются, образуя сшитые ультрафосфаты. Большая доля ионов аммония присутствует в остатке, судя по ИК-спектроскопии.

Вторая стадия имеет место в интервале 260–370 °C. Здесь в дополнение к газообразным продуктам формируются циклические структуры, а общая потеря массы достигает примерно 20%.

На третьей стадии (при температуре выше 370 °C) скорость выделения газов становится очень низкой, но при этом имеет место резкое повышение скорости потери массы, слабо коррелирующее с данными о выходящих газах и свидетельствующее об образовании циклических (cold-ring) фракций. При этом потеря массы в диапазоне 50 °C (350–400 °C) возрастает с 20 до 80%. На этой стадии происходит разложение полифосфорной кислоты с образованием летучих фосфатных фрагментов.

С. Древель с соавторами [27] на основе термогравиметрических данных выделяют в разложении разных форм ПФА две стадии. На первой стадии остаточная масса ПФА I уменьшается до 15%, ПФА II — до 20%. На второй стадии максимум скорости потери массы для формы I приходится на 590 °C, для формы II — на 620 °C, при этом остаточная масса при температуре 800 °C составляет для формы I только 12,2%, для формы II — 18,2%. Авторы связывают первую стадию с выделением аммиака и воды и образованием сильно сшитых полифосфорных кислот, вторую стадию — с испарением полифосфорных кислот и (или) сублимацией P_4O_{10} .

В 1984 г. Г. Камино с соавторами публикуют цикл статей по изучению механизма вспенивания в огнезащитных полимерах. В них описаны экспериментальные исследования как отдельных компонентов огнезащитной фазы, их различные сочетания, так и влияние условий эксперимента. В 1984 г. авторы [13] еще раз вернулись к полифосфату аммония. Они подтвердили (на примере Exolit 263) наличие трех этапов разложения в интервале от 0 до 1000 °C, в ходе которого летучими продуктами разложения являются аммиак и вода, и показали влияние среды: в вакууме разложение происходит при существенно более низких температурах, нежели в азоте при нормальном давлении.

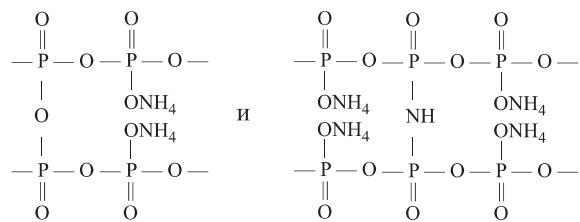
Г. Ф. Левчик, А. Ф. Селевич и др. [48] на примере ПФА Exolit 422 ($n \sim 700$) установили, что регистрируемое методом термогравиметрии малое значение потери массы в интервале температур 100–220 °C обусловлено удалением сорбированной воды. Собственно начало термического разложения ПФА авторы относят к температуре примерно 280 °C. Выше ее, вплоть до 600 °C, имеет место выделение летучих продуктов, главным образом аммиака и воды. Состав конденсированной фазы (остатка) они описывают как $P_2O_5 \cdot 2mNH_3 \cdot pH_2O$ ($m < 1; p < 1$). С увеличением температуры отношение p/m возрастает. В области температур 400–500 °C $m \rightarrow 0$, и состав остатка фактически соответствует кислоте HPO_3 . Протяженные фосфатные фрагменты устойчиво регистрируются при температуре 500 °C, с ростом температуры их содержание увеличивается. При температурах выше 500 °C $p \rightarrow 0,68$, что соответствует азеотропной смеси различных полифосфорных кислот. Полифосфорные кислоты начинают улетучиваться уже при температурах 350–400 °C, а максимального значения скорость их испарения достигает при температурах 560–630 °C.

С. Пажелла с соавторами [62] изучали поведение ПФА методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в воздушном и азотном потоках. Испытание в воздухе показало, что разложение начинается приблизительно при температуре, подобной температуре сублимации пентаэритрита, и завершается позже при 380 °C. Совокупность ДСК-данных показывает сложность действующих реакций, которые включают различные сшивающие этапы, вызывающие выделение воды и аммиака и приводят к образованию фосфатных полимеров и полифосфорных кислот. Авторы считают также, что должен быть изучен вопрос о том, как эти кислоты могут реагировать с алюминиевой ячейкой прибора ДСК. Они отмечают особенность кривой ДСК — малый эндотермический пик при температуре примерно 270 °C, предшествующий пику разложения. Аналогичное испытание в азоте показало отсутствие существенных различий между кислородсодержащей и бескислородной атмосферой, а это доказывает, что реакции окисления с газообразным кислородом мало участвуют в реакциях разложения ПФА.

Летучие продукты разложения ПФА

Результаты исследования летучих продуктов разложения ПФА представлены в работах Г. Камино с соавторами [17]. Исследования проводились в атмосфере азота при нагреве от нормальной температуры до 500 °C. Показано, что ПФА при нагревании выделяет аммиак и воду в две стадии. На первой стадии (от 165 до 280 °C) потеря массы достига-

ет 3 % масс. Авторы полагают, что выделение NH_3 и H_2O в этом температурном диапазоне обусловлено главным образом переходом ПФА из кристаллической формы I в более устойчивую кристаллическую форму II, в результате чего на второй стадии нагрева (температура выше 280 °C) замедляется дальнейшее выделение NH_3 и H_2O . Они предполагают также, что удаление NH_3 и H_2O может сопровождаться образованием сначала разветвленных структур из аммонийполифосфатных цепей на первой стадии нагревания, а затем и сетчатых структур — на второй стадии, где роль мостиков выполняют связи:



Последующий гидролиз разветвленных структур приводит к образованию сильно- и слабокислотных групп в зависимости от скорости гидролиза. Считается, что они подтвердили положение, согласно которому при удалении одной молекулы NH_3 происходит образование одной сильнокислотной группы.

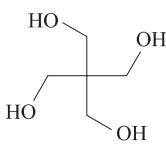
Органофосфорные продукты

Для полноты картины о фосфорсодержащих продуктах необходимо упомянуть и об органофосфорных продуктах: арилфосфатах, арилалкилфосфатах, алкилфосфатах, дифосфатах, фосфонатах и фосфинатах, потребление которых также постоянно возрастает. Достаточно полный обзор свойств этих продуктов представил О. Мауэрер [54]. Среди коммерческих продуктов существуют соединения, охватывающие широкий диапазон свойств: жидкые — от низковязких до высоковязких — и твердые, прозрачные бесцветные, обладающие пеногасящими и пластифицирующими свойствами.

Пентаэритрит

Пентаэритрит (1,3-propanediol-2,2-bis(hydroxymethyl)) имеет химическую формулу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Молекулярная масса составляет 136,15. Имеет множество других названий: Pentaerythritol; Auxinutril; Hercules P6; Maxinutril; Metab-Auxil; Methane tetramethylool; Monopentek; Pentek; Pentaerythrital; Pentaerythrite; Pentek; PE; PE 200; Tetrahydroxymethylmethane; Tetrakis(Hydroxymethyl)methane; Tetramethyloolmethane; 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol; Auxenutril; Tetrahydroxymethylmetane; Monopentaerythritol; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethanol; Hercules Improved Tech. PE;



Hercules Mono-PE; Pentaerythritol; PETP; THME; Methane, Tetrakis(hydroxymethyl).

Г. Камино с соавторами [13] считают, что индивидуальный пентаэритрит (ПЭР) в представляющем интерес интервале температур просто испаряется без разложения. Это показано ИК-спектроскопией продукта после возгонки и конденсации. В атмосфере азота этот процесс начинается при температуре 220 °C и завершается при 330 °C.

С. Пажелла с соавторами [62] изучали термические явления при отжиге пентаэритрита в воздухе и в азоте. Известная эндотерма, начинаящаяся при температуре 185 °C, по их мнению, соответствует переходу в кристаллической структуре. Интегрирование пика дает энтальпию -223 Дж/г (или -53 кал/г) для этого перехода. Следующая эндотерма, расположенная около 260 °C, соответствует плавлению и началу сублимационного процесса, который достигает максимума при температуре около 330 °C. Протяженность области температуры сублимации очень важна для поведения интумесцентных систем и должна совмещаться насколько возможно ближе к температурой разложения ПФА. По завершении сублимации базовая линия сдвигается в сторону положительного (экзотермического) теплового потока. Авторы полагают, что этот эффект снижения удельной теплоты образца достигается вследствие уменьшения его массы. Надо сказать, что такое предположение не безосновательно, но и не доказано в данном случае.

Результаты, полученные авторами в опытах в воздухе и азоте, идентичны, поэтому реакция окисления не представляется им важным эффектом в термическом разложении пентаэритрита. Но это важное предположение не соответствует утверждениям других авторов — А. Тэйлора и Ф. Сэйла [69].

Ф. Лабушан [46] привел ТГ- и ДСК-кривые для пентаэритрита. Видно, что полное испарение в воздухе происходит в диапазоне 240–320 °C и сопро-

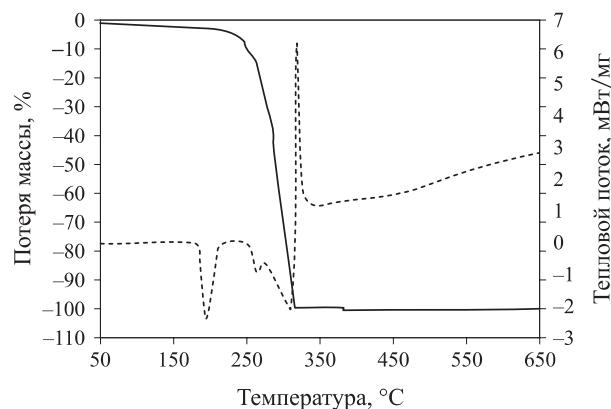


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая (сплошная линия) и дифференциальная калориметрическая кривая (пунктир) пентаэритрита [46]

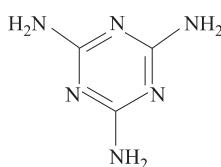
вождается интенсивным поглощением тепла в диапазонах 180–210 и 260–320 °С (рис. 3).

Меламин

Среди многочисленных вспенивающих агентов отметим меламин, как широко используемый продукт. Меламин (1,3,5-триамино-2,4,6-триазин) представляет собой бесцветные кристаллы плотностью 1,573 г/см³. Температура плавления $t_{пл}$ и разложения составляет 354 °С. Температура самовозгорания составляет 658 °С. Меламин практически нерастворим в холодной воде (3,0 г/л) и большинстве органических растворителей. Раствор меламина в воде имеет pH = 8,4÷8,9. Меламин — основание, с кислотами образует соли ($C_3H_6N_6 \cdot HCl$ и др.), разлагающиеся при нагревании. Получают меламин из дициандиамида ($NH_2-CN)_2$ при температуре 180–500 °С и давлении 4–20 МН/м² (40–200 кгс/см²).

Термическое разложение меламина рассмотрено в работе Л. Коста и Г. Камино [21].

С. Пажелла и соавторы [62] изучали термические явления при отжиге меламина в воздухе и азоте методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Основной сублимационный пик меламина начинается при 330 °С и завершается при 380 °С с очень четким пиком. Второй, меньший, пик появляется немедленно после этого. Авторы отмечают, что для меламина ожидаема сублимация, а также разложение в газовой фазе и полимеризация в этой области температур с выходом поперечно-сшитых углерод-азотных полимеров подобно тому, как это происходит в мелеме или мелоне. Температура начала сублимации очень близка к температурам, полученным для ПФА и пентаэритрита, и в целом превращения для этих веществ развиваются в близких температурных областях. Этот факт означает наличие оптимальных условий превращения для комбинации этих трех активных компонентов в интумесцентных реакциях. В этом исследовании авторы также не нашли различий между явлениями в воздушной и азотной среде.



2. ТЕРМОХИМИЯ СМЕСЕЙ КОМПОНЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПФА

2.1. Основные компоненты смесей на основе ПФА

Вспенивающиеся составы для огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония включают набор компонентов, взаимодействие между которыми в ходе нагрева и обеспечивает совокупность огнезащитных свойств. Подробно основы химии вспенивающихся систем на основе фосфатов изложены в большом обзоре Х. Вандерсала [73]. Здесь же он представил основные группы компонентов, отличающиеся функцией в смеси (композиции), и рассмотрел основные соединения, обычно включаемые в состав вспенивающихся систем:

Неорганические кислоты или их источник

(1) Кислоты: фосфорная, серная, борная.

(2) Соли аммония: фосфат аммония (моно- и ди-), полифосфат аммония, сульфат аммония, галогениды аммония.

(3) Амины/амиды фосфата: фосфат мочевины, фосфат гуанидилмочевины, фосфат меламина, полифосфориламид, амина сульфат, органоfosфорные соединения (трикрезилфосфат, алкилфосфат, трихлорэтилфосфат).

Богатые углеродом углеводородные соединения

Крахмал, декстрин, сorbitol, пентаэритрит, фенолы, триэтиленгликоль, метилолмеламин.

Органические амины или амиды

Мочевина, бутилмочевина, дициандиамид, меламин, глицин, казеин, полиамидная смола.

Галогенсодержащие соединения

Хлорированный парафин, хлорированный каучук, парахлорометаксилол, тетрахлорофталевая смола, пентахлорофенилглицериловый эфир.

Х. Вандерсал подчеркивает также двойную функциональность многих из используемых соединений. Так, например, меламинфосфат играет роль амина и источника кислоты. В настоящее время этот сорокалетней давности перечень компонентов расширился в несколько раз, притом что классификационный подход во многом сохранился.

Важным для обеспечения оптимальных характеристик пенококса является понимание того, каким образом перечисленные соединения реагируют друг с другом. Поскольку многие из реакций перечисленных соединений качественно подобны, мы сочли возможным далее рассмотреть вопросы химических взаимодействий между основными компонентами огнезащитной фазы на примере наиболее представительной группы ингредиентов, в которую чаще всего включают полифосфат аммония, пентаэритрит и меламин, как уже было сказано выше. Галогенсодержащие соединения также, безусловно, представляют интерес, но в последнее время к ним прибегают все реже, поэтому мы сочли возможным их не рассматривать. Однако дополнительно к перечисленным компонентам огнезащитной фазы рассматриваются вопросы взаимодействия компонентов огнезащитной фазы с высокомолекулярным углеводородом, играющим роль пленкообразователя и “строительного” материала для пенококса, и с

наполнителями, выполняющими также несколько функций в огнезащитных вспенивающихся композициях, в частности роль зародышеобразователя пенококса.

Далее в главе рассмотрены литературные данные, касающиеся химических аспектов взаимодействия компонентов в различных сочетаниях.

2.2. Система ПФА – пентаэритрит

Х. Вандерсал [73] подробно описывает результаты изучения методом термогравиметрии влияния концентрации компонентов в смеси дипентаэритрит – полифосфат аммония (от 1:0,5 до 1:11) на температурную зависимость массы остаточного кокса. Показано, что начальная температура разложения фосфатированного полиола уменьшается обратно пропорционально количеству кислоты, образующейся при разложении ПФА. Малая потеря массы имеет место для смеси при температурах в диапазоне 400–600 °C в отличие от полной потери массы дипентаэритрита в этом же диапазоне. Точки перегиба на термогравиметрических кривых располагаются в области 300–370 °C. Анализ остатка при температуре 500 °C показывает, что максимальное сохранение углерода имеет место при молярном соотношении компонентов 1:1 (табл. 3). Вес озоленной массы убывает быстро при температурах выше 600 °C. При этих же температурах начинает испаряться фосфор (в виде P₄O₁₀).

Х. Вандерсал в качестве основных процессов по ходу увеличения температуры отмечает:

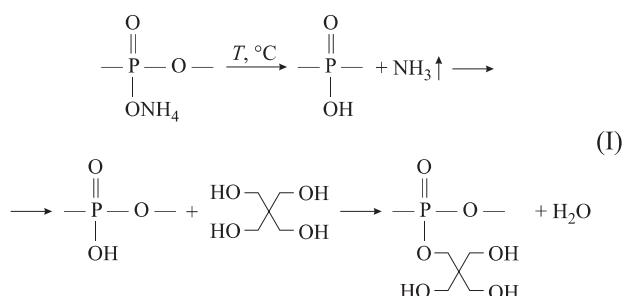
- начало разложения полифосфата при температуре 215 °C;
- этерификацию полиола с выделением низкомолекулярных продуктов (воды и др.);
- начало затвердевания углеродно-фосфорной пены при температуре порядка 360 °C.

Г. Камино с соавторами [13], изучая смесь ПФА – пентаэритрит (соотношение 1:1), методом термогравиметрии показали, что существует сильное вза-

имодействие между этими веществами. Оно начинается при температуре 125 °C, которая на 75 °C ниже температуры разложения смеси при аддитивном эффекте. Масса же остатка при нагреве смеси до температуры выше 300 °C намного превышает остаток, рассчитанный по аддитивной схеме на основе данных, полученных для индивидуальных компонентов. Они пришли к выводу, что термические превращения в смеси ПФА – пентаэритрит мало зависят от давления в отличие от индивидуальных продуктов. Скорость выделения продуктов разложения (амиака и воды) достигает максимума на двух этапах нагрева: приблизительно при температурах 280 и 370 °C. Авторы сообщают, что в смеси ПФА – пентаэритрит вспенивающий эффект имеет место начиная с температуры порядка 300 °C. При увеличении концентрации ПФА в смеси с пентаэритритом до соотношения 3:1 скорость газообразования обнаруживает те же два максимума при тех же температурах (270 и 370 °C), но скорость на первом максимуме убывает, а на втором — возрастает.

В отсутствие ясности в вопросе о механизме обугливания были продолжены исследования структурных превращений в этой бинарной смеси. Относительно реакции между кислотой и полигидроксисоединением, приводящей к обугливанию, на этот момент существует две гипотезы. Первая базируется на каталитическом дегидратирующем действии кислоты, во второй упор делается на образование эфира. В стремлении разрешить дилемму Г. Камино с соавторами предпринимают очередное исследование [14], в котором им удается показать, что нагрев смеси ПФА – пентаэритрит приводит к образованию эфира с выделением амиака и воды при одновременном частичном разрушении высокомолекулярной цепной структуры ПФА. Однако вопрос о возможном пути реакции с образованием эфира остается, как признают авторы, открытым.

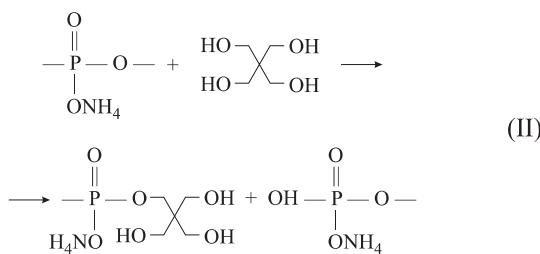
Первый возможный путь — это отщепление от ПФА амиака с последующей этерификацией и освобождением воды:



Второй путь — реакция фосфорилирования пентаэритрита (или спиртового гидролиза ПФА), при которой выделение амиака необязательно:

Таблица 3. Анализ высокотемпературного остатка [73]

Начальное молярное соотношение	Начальный состав, % масс.		Остаток при 500 °C, % масс.		Общий остаток при 720 °C, % масс.
	C:P	C-OH:P	C	P	
Дипентаэритрит: фосфат аммония					
1:0	—	—	47,3	0	1,6
1:0,5	20:1	12:1	40,9	5,1	12,8
1:1	10:1	6:1	35,9	8,8	36,6
1:6	1,67:1	1:1	16,4	22,1	14,3
1:11	0,9:1	0,55:1	10,6	25,6	7,7
					30,7
					7,5
					20,5
					20,0
					17,2
					9,6
					7,5



В случае реакции (I) выделение аммиака и воды необходимо для образования эфирной связи, но при этом цепная структура ПФА сохраняется. В случае реакции (II) образование эфира происходит с обрывом макроцепи ПФА, выделение аммиака и воды может происходить как побочный процесс. По-видимому, имеют место обе реакции, а определение доминирующей реакции требует новых исследований.

Следующий шаг исследования структурообразования в системе ПФА – пентаэритрит был предпринят Г. Камино с соавторами [18]. На примере смеси ПФА Exolit 263 и обычного коммерческого пентаэритрита (Montedison), подвергнутой термическому разложению в среде азота, методами ацидиметрического титрования кислотных групп и измерения их ЯМР-спектра показано, что эфирные группы образуются самыми первыми в результате спиртового гидролиза полифосфатных цепей. Дальнейший внутримолекулярный спиртовой гидролиз и (или) этерификация приводят к циклическим пентаэритритфосфатным структурам, встроенным в полифосфатные цепи, что, как полагают авторы, может приводить к увеличению жесткости полифосфатных макроцепей и сетчатых структур. Авторы далее высказывают предположение, что обугливание и вспенивание смесей зависят от жесткости структуры, формируемой в результате термического взаимодействия между ПФА и пентаэритритом. При этом они обращают внимание на два важных момента. Во-первых, жесткость образующейся структуры должна возрастать при увеличении соотношения ПЭР/ПФА. И, во-вторых, для эффективного вспенивания должна быть достигнута некая оптимальная жесткость структуры: при слишком “мягкой” структуре газ будет уходить из системы, а при слишком “жесткой” структуре не сможет “раздуть” ее должным образом.

Обстоятельное изучение процессов карбонизации и разбухания в смеси полифосфата аммония с пентаэритритом выполнили С. Бурбижо с соавторами [4]. Они изучали микроструктурные превращения смеси ПФА – ПЭР в соотношении 3:1 после отжига в течение 12 ч в интервале температур 190–560 °C. Изучение продуктов отжига методом рамановской микроспектроскопии и ЯМР-спектроскопии показало, что при температуре 190 °C существенные превращения отсутствуют. При выбранном температурном интервале роста температуры от-

Таблица 4. Химический анализ продуктов отжига при различной температуре смеси ПФА – пентаэритрит [4]

Температура, °C	Концентрация элементов, % ат./кг				
	C	H	N	O*	P
280	12	39	6	30	8
350	21	35	5	26	7
430	19	30	4	27	8
560	31	25	4	22	6

* Значение получено как разность.

жига значимые изменения зарегистрированы, начиная с температуры 280 °C. Из табл. 4 видно, что при повышении температуры отжига из всех регистрируемых элементов только один — углерод имеет явную тенденцию к увеличению концентрации. Устойчивую тенденцию к снижению концентрации показывают водород, кислород и азот, содержание фосфора также несколько снижается.

Авторы предложили следующую схему химических превращений в ходе карбонизации с ростом температуры от 280 до 560 °C:

- При 280 °C ПФА разлагается с образованием орто- и пирофосфатных участков и реагирует с ПЭР. Далее образуются небольшие ароматические молекулы (3–4 ядра) с ответвлениями в виде алкильных групп. Ароматические молекулы могут быть соединены фосфатными мостиками. Циклы могут содержать гетероатомы в виде азота. В отожженном продукте также присутствует фосфорная кислота (рис. 4).

- В диапазоне от 350 до 430 °C происходит полное разложение полифосфатных цепочек, пирофосфатные группы полностью переходят в ортофосфатные. Происходит формирование полиароматических молекул ($n \sim 10$) с последующей их конденсацией в виде параллельных слоев. Эти образования анизотропны. В этой массе присутствует свободная фосфорная кислота.

- При температуре 560 °C образуются большие полиароматические молекулы, укладывающиеся в слоистые образования. Эти образования анизотропны, по их краям и между слоями может присутствовать фосфорная кислота и происходить конденсация фосфатных групп в кристаллы P_4O_{10} — декаоксида тетрафосфора, бесцветного аморфного или кристаллического вещества (рис. 5).

В заключение этой публикации авторы предлагают интерпретацию динамических свойств формирующегося кокса посредством химических характеристик (молекулярных структур) системы на каждом из этапов превращений. Так, они полагают, что образующаяся при 280 °C структура должна иметь хорошие динамические свойства, легко адаптироваться к напряжениям в силу подвижности фос-

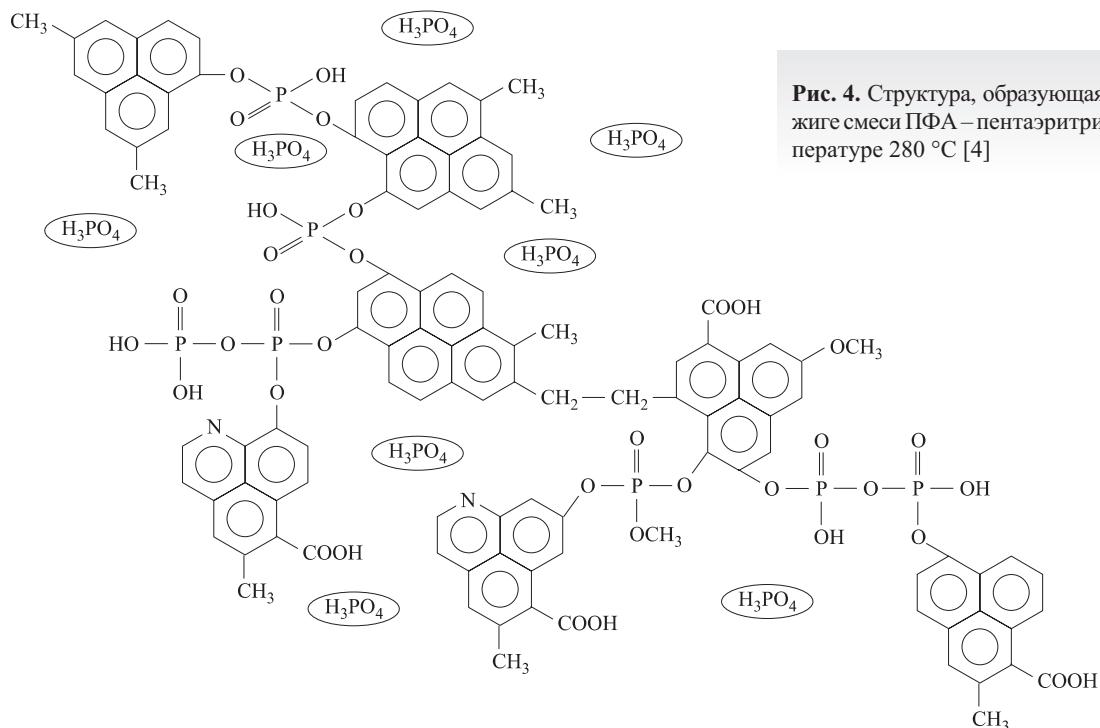


Рис. 4. Структура, образующаяся при отжиге смеси ПФА – пентаэритрит при температуре 280 °C [4]

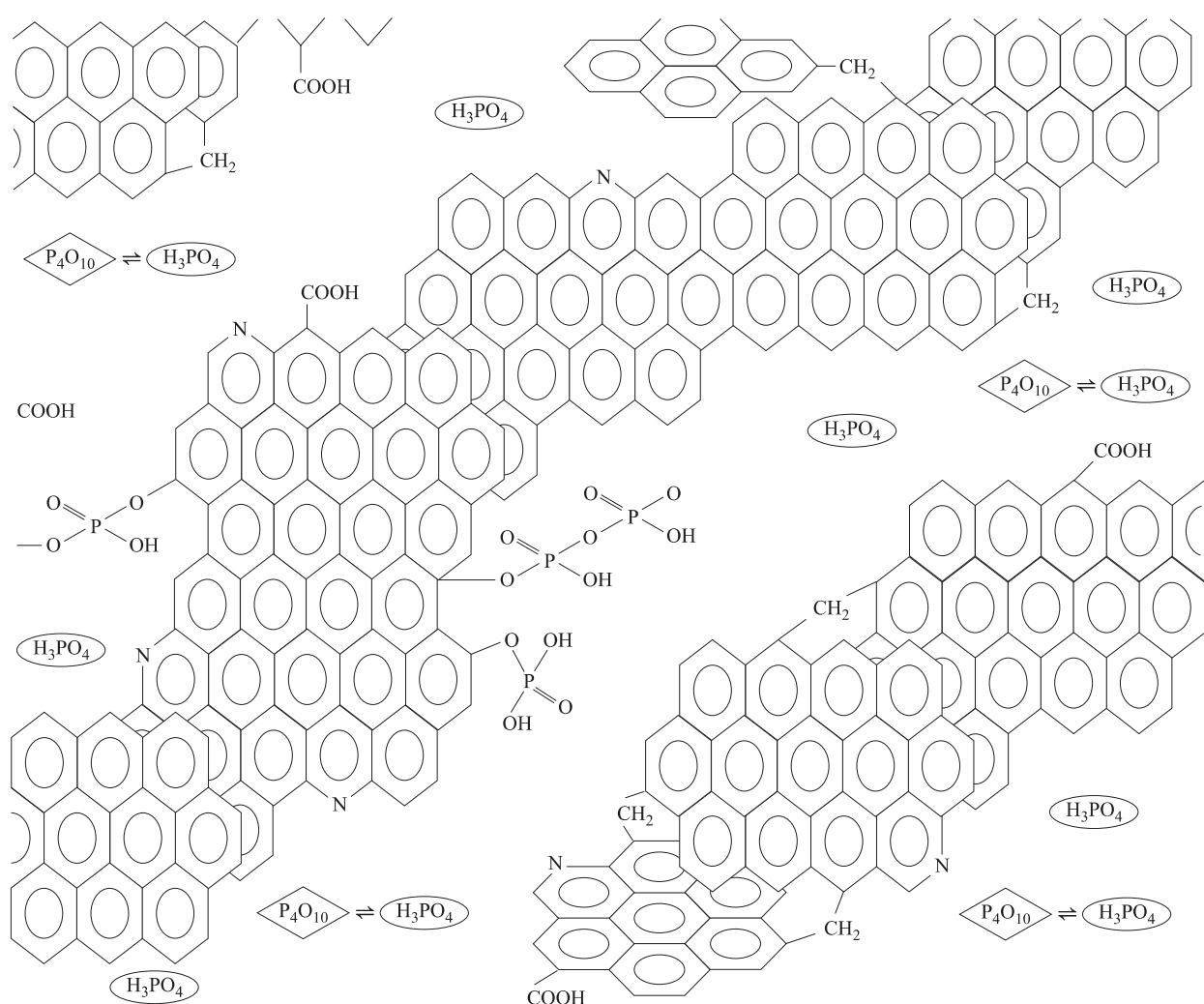


Рис. 5. Фосфоруглеродная структура, образующаяся при отжиге смеси ПФА – пентаэритрит при температуре 560 °C [4]

фатных связей, образующих мостики, связывающие малые полиароматические молекулы. С ростом температуры размеры полигидрофениловых слоев возрастают вследствие их конденсации, а количество фосфоруглеродных мостиков уменьшается в силу разрушения связей $-P-O-C-$ при нагреве, что должно приводить к резкому увеличению кажущейся вязкости и утрате коксом гибкости. При дальнейшем повышении температуры развитие процесса конденсации полигидрофениловых молекул продолжается, и возникают мостичные метиленовые связи (предполагается, что они доминируют среди алифатических групп). Структура поэтому становится более жесткой, а адаптация к напряжениям затрудняется. Предполагается, что образование кристаллов декаоксида тетрафосфора сопровождается созданием концентрации напряжений вокруг кристаллов, что облегчает образование и распространение трещин.

В последующей работе [6] авторы обобщили картину превращений в системе ПФА – ПЭР, одновременно выделив три температурных диапазона превращений. В начале диапазона температур от 280 до 350 °C имеет место образование пористой углеродистой массы и ее разбухание. В среднем диапазоне температур от 350 до 430 °C происходит разложение углеродистой массы. И наконец, при более высоких температурах — 430–560 °C происходит образование новых углеродсодержащих продуктов.

Следует назвать также работу С. Пажелла с соавторами [62], в которой были изучены смеси ПФА – пентаэритрит в соотношении 1:1 методом ДСК. Авторы обращают внимание на характерный переход в кристаллической структуре пентаэритрита при 185 °C, где отрицательная энталпия ясно видна. Следующая реакция, начинающаяся при температуре 230 °C, сопровождается разложением ПФА с выделением амиака и воды, но тогда же происходят реакции сшивания “тяжелых” продуктов разложения. Авторы, ссылаясь на предыдущих исследователей, считают, что полифосфорные кислоты формируются, затем реагируют с пентаэритритом в реакции этерификации, а пентаэритрит фосфорилируется непосредственно с ПФА.

2.3. Система ПФА – пентаэритрит – мочевина

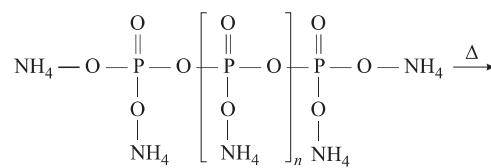
Результаты экспериментального изучения этой системы опубликовали в 1984 г. Г. Камино с соавторами [15]. Во-первых, они изучили поведение индивидуальной мочевины и показали, что термическое разложение мочевины имеет двухступенчатый характер с максимумами скорости потери массы при 230 и 350 °C, практически полным разложением (остаток не превышает 3 % масс.) при температуре порядка 400 °C. На первой ступени продуктами раз-

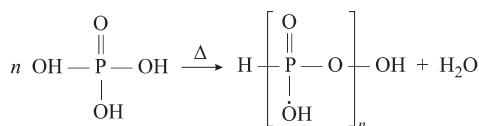
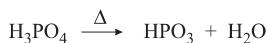
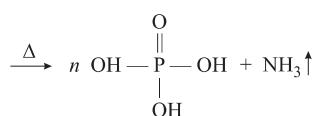
ложения являются диоксид углерода, амиак и вода, на второй — карбамилмочевина и цианамидные соединения. Во-вторых, они рассмотрели поведение смеси ПФА – пентаэритрит – мочевина (соотношение 3:1:1) и пришли к выводу, что мочевина, выделяя газообразные продукты до 70 % от своей исходной массы, не вносит существенного вклада во вспенивание разлагающейся тройной смеси, так как эти газы выделяются при слишком низкой температуре (большая часть при 175–300 °C, меньшая — при 300–400 °C). Вспенивание тройной смеси имеет место при температуре выше 375 °C, как и в отсутствие мочевины. В третьих, изучив поведение полипропилена в присутствии указанной трехкомпонентной огнезащитной фазы, они пришли к выводу, что предположения Х. Вандерсала [73] об эффективности мочевины в составе вспенивающихся огнезащитных покрытий не подтверждаются: мочевина ухудшает огнестойкость ПП и подавляет образование защитного слоя на поверхности ПП. На основании этих результатов авторы предостерегают от прямых аналогий между вспенивающими добавками для полимеров и огнезащитными покрытиями.

2.4. Система ПФА – пентаэритрит – меламин

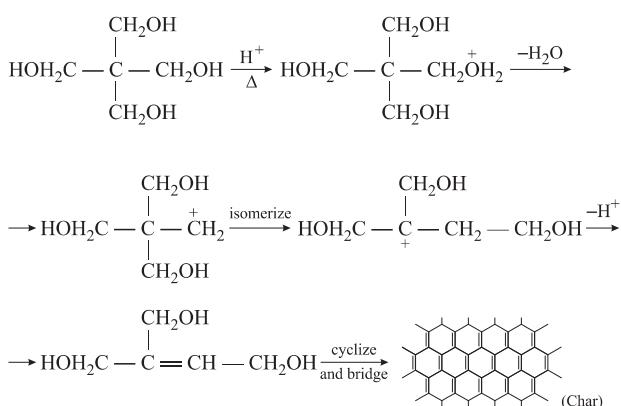
С. Пажелла с соавторами [62] изучали с помощью ДСК и термогравиметрии процессы при нагревании тройных смесей ПФА – пентаэритрит – меламин в соотношении 2:1:1. Они обращают внимание на эндопик, идентифицирующий пентаэритрит, явно отделенный от более поздних явлений. Следующий эндотермический пик подобен характерному нерегулярному по форме пику разложения чистого ПФА, но образуется раньше. В действительности эта температурная область (250–350 °C) точно соответствует наблюдаемой эндотермической реакции в бинарной смеси пентаэритрит – ПФА. После реакции потеря массы образца составляла 95 %. Несмотря на то что малый процент материала по массе остается, образуется значительный объем кокса. Различий в тепловых эффектах в воздухе и азоте авторы не обнаружили.

З. Вонг с соавторами [74] описывают основные реакции в тройной системе следующим образом. ПФА начинает интенсивно разлагаться при температуре порядка 260 °C, освобождая фосфорную кислоту, амиак и воду:





Пентаэритрит дегидратирует под действием кислоты; этерификация* происходит при температуре 320–360 °С:



Наконец, меламин начинает разлагаться при температуре 280–350 °С, образуя большое количество негорючих газов:



Он также способствует формированию углеподобного вспененного слоя.

Особенности поведения меламина в широком диапазоне его концентраций в фосфатаммоний/спиртовых составах в присутствии высокомолекулярного углеводорода и в его отсутствие описаны в работе С. Ненахова [105]. Показано, что, помимо общеизвестной функции газообразующего агента, меламин обеспечивает также “стефановский” характер движения эндотермического фронта превращений сквозь толщу покрытия; продуктами своего разложения непосредственно участвует в “строительстве” кокса и способствует развитию термоокисления в присутствии высокомолекулярного углеводорода. С ростом концентрации меламина в изученном диапазоне концентраций такие свойства составов, как коэффициент вспенивания, предельное время нагрева субстрата под вспенивающимися покрытиями, изменяются по s-образным кривым, т. е. можно выде-

лить две критические концентрации меламина. В диапазоне концентраций между этими критическими концентрациями имеет место значительное изменение свойств пенококса. Ниже первой критической концентрации изменение свойств очень мало. Выше второй критической концентрации меламина во вспенивающемуся, коксующемуся составе коэффициент вспенивания и теплосопротивление кокса переходят увеличиваться, что может быть связано с ростом дефектности пенококса и удалением из системы избыточных газообразных продуктов, которые не могут быть поглощены системой.

2.5. Система ПФА – пентаэритрит – минеральный наполнитель

Детальное изучение химического взаимодействия ПФА (Exolit 422) с тальком ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) в широком диапазоне температур (до 1000 °С) и составов (от индивидуального ПФА до смеси с 33 % талька) выполнили Г. Ф. Левчик, А. Ф. Селевич и др. [48]. Ими показано, что начинаяющий разлагаться при температуре 280 °С ПФА вступает во взаимодействие с тальком при температуре 360 °С, но до температуры примерно 560 °С это взаимодействие незначительно: согласно данным термогравиметрии масса остатка после термообработки изменяется почти аддитивно относительно составляющих смесь компонентов. Существенно картина изменяется при температуре порядка 560 °С: масса нелетучего остаточного продукта после термообработки смеси начинает превосходить нелетучий остаток индивидуальных компонентов после термообработки, что говорит об образовании стабильного продукта при высокотемпературном взаимодействии ПФА с тальком. С увеличением содержания талька в смеси возрастает количество нелетучего остатка, при содержании талька в смеси 33 % оно увеличивается на 50 %. При этом, как показывают авторы, химия окончательного продукта в значительной мере зависит от соотношения компонентов в исходной смеси. Они выделяют на основе рентгенографических исследований несколько путей возможных химических превращений и, соответственно, конечных продуктов взаимодействия и обращают внимание на то, что с ростом содержания ПФА в исходной смеси возрастает количество аморфных продуктов в нелетучем остатке. Среди конечных продуктов взаимодействия при 600 °С они зарегистрировали кристаллические продукты: $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$, SiP_2O_7 , $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$, а при отжиге около 1000 °С — только SiP_2O_7 и стеклообразные фосфаты магния и кремния.

Влияние алюмосиликатов кальция и натрия (цеолиты 4A, 13X, морденит и ZSM-5) на термическое разложение и коксование вспенивающейся системы на основе полифосфата аммония и пентаэритрита

* Этерификация (от греч. aither — эфир и лат. facio — делаю) — получение сложных эфиров из кислот и спиртов: $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \Leftrightarrow \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$. Реакция обратима. Гидролиз сложных эфиров называется омылением.

изучено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и термического гравиметрического анализа (TGA) в работе С. Дакуэн [28]. Показано, что скорость потери массы на третьей стадии разложения, соответствующей максимальной скорости разложения в системе ПФА – ПЭР, существенно снижается для всех систем с введенными цеолитами, в особенности для систем с 4A и 13X, где минимальная скорость потери массы составила соответственно 0,13 и 0,11 %/°C. Остаток в системах ПФА – ПЭР с 4A и 13X при 600 °C на 33–35 % превышал остаток в исходной системе ПФА – ПЭР. Авторы полагают, что цеолиты катализируют реакцию этерификации между ПФА и ПЭР при температуре ниже 250 °C и усиливают сшивание и коксование посредством SiO₂ и Al₂O₃, образующихся при разложении цеолитов при температуре выше 250 °C. При этом термическое разложение и процесс коксования в системах ПФА – ПЭР с цеолитами зависят от типа цеолита.

Л. Н. Вахитова с соавторами [85] изучали широкий набор инертных наполнителей в интумесцентных составах, таких как волластонит, стекловолокно рубленое, стекло измельченное, базальтовое волокно, муллитокремнеземная вата и муллитокремнеземная пыль. Работа была направлена на поиск экономичных способов модификации. На основании данных дифференциального термического анализа составов авторы констатируют, как и следовало ожидать, отсутствие влияния изученных наполнителей на фазовые превращения. Авторы сообщают, что покрытия, содержащие в составе рубленое стекло, разрушаются и отрываются от стальной основы. Странно, что разрушалось только это покрытие, поскольку использованная в работе методика НПБ 236 для определения предельного времени (так называемый контрольный метод — на стальных пластинах размером 600×600 мм) является очень жестким методом испытания, плохо коррелирующим с основным испытанием (на стальных колоннах). Авторы сообщают, что из всех изученных наполнителей лучшее поведение покрытий наблюдалось при использовании волокон базальта и муллитокремнезема.

В докладе Регины Насцименто [57] с соавторами из государственного университета Рио де Жанейро (Бразилия) рассмотрены результаты применения в качестве модификаторов различных полимерных огнезащитных систем неорганических мелкодисперсных (nanoструктурных) добавок на основе натуральной бразильской глины и модельных монтмориллонитовых глин — слоистых силикатов с различным межплоскостным расстоянием в кристаллах. Использовали следующие полимеры: полипропилен, сополимер полиэтилена с бутилакрилатом и сополимер этилена с метилакрилатом. Резуль-

таты экспериментальных исследований (термогравиметрия, предельный кислородный индекс, микроскопия, реологические измерения, измерение огнезащитных показателей по стандарту UL-94) показали положительное влияние добавок в сочетании со стандартной интумесцентной рецептурой, сопровождающееся синергизмом. Надо заметить, что стандартной интумесцентной рецептурой к полиэтиленовым материалам авторы называют смесь полифосфата аммония (Exolit 422) и пентаэритрита (от Sigma Aldrich) в соотношении 3:1, т. е. интумесцентная добавка не содержит меламина. Важным представляется результат изучения влияния структурных параметров наполнителей — глин. Очень хороший результат получен при использовании природной бразильской глины. Изучение различных модельных глин показало, что глины с размерами межплоскостного расстояния до 22 Å производят тот же самый синергетический эффект, что и природная глина (11,7 Å). Результаты показывают, что, когда межслойный интервал превышает 22 Å, глина начинает терять синергетический эффект. Результаты, полученные при исследовании композиций, содержащих отработанный катализатор (с установки крекинга нефти с флюидизированным катализатором), состоящий из внедренных в алюмосиликатную матрицу цеолитов (с размером полостей не более 12,5 Å), подтверждают эту модель и важность максимального размера пор для синергетического эффекта. К сожалению, в опубликованном материале авторы не высказывают даже предположения о природе процесса влияния изученных неорганических добавок, ограничиваясь констатацией существования верхнего предела влияния межплоскостного расстояния в кристаллатах наполнителя на огнезащитные свойства.

Исследования влияния наполнителей различной природы показали, что действие наполнителей в процессе формирования пенококса может заключаться в нуклеационном и эндотермическом эффектах, первый из которых обусловлен поверхностными свойствами наполнителя, второй — удельной теплотой и температурой разложения. Так, в работе С. Ненахова [105] выполнены электронно-микроскопические исследования структуры пенококса органоаммонийфосфатных композиций в присутствии наполнителей различной природы: оксидов, боратов, гидроксидов, графитов и др. Показано, что зародышеобразующее действие на кокс оказывают оксиды и бораты, а также гидроксиды с высокой температурой разложения. Терморасширяющийся графит в составе органоаммонийфосфатной композиции связывает коксу собственную структуру. Изученные силикаты (цеолит, этилсиликат) оказывали разрушающее действие на пену.

2.6. Система ПФА – полимер

Превращения в смеси ПФА – ПММА изучены Г. Камино с соавторами [11] на примере ПФА со степенью полимеризации более 100 (Phos-Chek Fire Retardant). Они показали, что в присутствии ПФА и продуктов его разложения (полифосфорной кислоты и др.) к обычной деполимеризации ПММА на мономеры добавляются реакции разложения, в ходе которых образуются высококипящие фрагменты цепей, метанол, диоксид углерода, диметиловый эфир, оксид углерода, углеводороды и кокс. В результате образования ангидрида может происходить внутримолекулярная циклизация, имеет место также отщепление эфирных групп.

С. Дакуэзн и др. [28] исследовали эффективность как огнезащитного ингибитора смеси полифосфата аммония с полиуретаном в матрице на основе сополимера этилена с винилацетатом. Показано, что термостойкость сополимера значительно возрастает в присутствии указанной огнезащитной добавки. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в присутствии указанной добавки на поверхности сополимера образуется защитный слой, содержащий соединения азота и соединения фосфора.

Как показали исследования С. Древеля с соавторами [26], бинарная смесь ПФА с акриловой смолой обладает вполне ощутимым вспениванием.

В обзоре Тройтша [72], посвященном методам огнезащиты пластиков с помощью огнезащитных ингибиторов и интумесцентных систем, рассмотрено взаимодействие полимера с соединениями фосфора. При термическом разложении ингибиторы на основе фосфора превращаются в фосфорную кислоту, которая в конденсированной фазе связывает воду из пиролизирующегося субстрата, обращая его тем самым в кокс. Предполагается, что в конденсированной фазе имеют место следующие процессы: нелетучие полимерные фосфорные кислоты ингибируют реакции пиролиза полимера, обеспечивая одновременное создание углеподобного слоя и стеклообразного покрытия; явно выраженная карбонизация (коксование) активируется некоторыми соединениями, такими как фосфины, которые образуются дополнительно к фосфорной кислоте в зоне пиролиза. Фосфины снижают количество CO и CO₂ и благоприятствуют образованию углерода. Они, возможно, также подавляют возгорание твердой фазы, поскольку эта реакция вызывается путем окисления углерода до образования CO и CO₂. Показано также, что фосфорсодержащие ингибиторы эффективны и в газовой фазе.

Известно, что полиароматические углеводороды образуются в процессах сгорания углеводородов (нефтепродуктов, угля, дерева, мусора, пищи, таба-

ка), и чем ниже температура сжигания, тем больше образуется полиароматических углеводородов. При комнатной температуре все полиароматические углеводороды — твердые кристаллические вещества. Температура их плавления составляет около 200 °C и выше, а давление насыщенных паров очень мало. При охлаждении эти вещества конденсируются и образуют твердый осадок.

2.7. Система ПФА – пентаэритрит – полимер

Влияние полимеров на поведение огнестойких смесей ПФА – ПЭР было предметом изучения многих работ.

Обстоятельный обзор патентов опубликовал в 1970 г. Дж. Лион [49], проанализировавший около 6000 патентов об известных на тот момент замедлителях горения применительно к самым разнообразным полимерам. Из замедлителей горения рассмотрены соединения фосфора с различной степенью окисления фосфора: от +5 (фосфаты) до -3 (фосфины); фосфоргалогенные смеси, фосфоразотные смеси. Основные положения обзора заключаются в следующем:

- индивидуальный фосфор как замедлитель горения очень эффективен в уретанах и целлюлозе, малоэффективен в эпоксидных и фенольных полимерах и других полимерах, имеющих гетерогенные боковые цепочки;
- соединения фосфора являются источниками кислоты, а кислоты играют ключевую роль во вспенивающихся материалах: они принимают участие в формировании кокса и ингибирования реакций горения;
- в азотсодержащих полимерах требуется малое количество фосфора; в некоторых случаях совместное действие фосфора с азотом имеет синергетический эффект;
- в сочетании фосфора с галогенами возможны разные эффекты: смеси хлора и фосфора действуют аддитивно; смеси брома и фосфора дают эффект синергизма. Причины синергизма обсуждаются, но на этот вопрос пока не удается найти ответа;
- эффективность соединений фосфора не сильно зависит от степени окисления. Так, в полиуретанах элементарный (красный) фосфор, фосфонат, фосфит и фосфат действуют одинаково эффективно;
- эффективными соединениями фосфора следует считать соединения, которые при нагревании разлагаются до кислот. Кислоты играют ключевую роль в образовании кокса и ингибировании реакций горения. Некоторые из реакций разложения фосфорсодержащих соединений имеют

- эндотермический характер, т. е. они отнимают тепло у системы;
- образование кокса в полимерах с гидроксильными группами (целлюлоза, полиуретан, полиэфиры) сильно облегчается в присутствии кислот. Многие другие кислоты также являются эффективными ингибиторами горения, например серная, сульфаминовая, борная. Менее эффективны в твердой фазе азотная, гидрохлорная и гидробромная кислоты;
 - наибольшая по сравнению с другими кислотами эффективность фосфорной кислоты связана с ее низкой летучестью, сильной кислотностью ($\text{pH} \sim 0,5$) и высокой реакционной способностью;
 - алкоголиз полимерных связей протекает быстрее, чем этерификация. Именно алкоголиз полимерной кислоты через образование эфира обеспечивает реакцию обугливания;
 - продуктом пиролиза целлюлозы является левоглюказан;
 - соли металлов как замедлители горения неэффективны.

Г. Камино с соавторами [14], изучая смесь ПФА – пентаэритрит – полипропилен (ПП) (30 % огнезащитной фазы; ПФА:ПЭР = 3:1), пришли к выводу, что полипропилен не оказывает существенного влияния на превращения в огнезащитной фазе ПФА – пентаэритрит. Огнезащитная фаза, в свою очередь, снижает воспламеняемость ПП, как предполагают авторы за счет уменьшения образования горючих продуктов при его разложении и возникновения на поверхности полипропилена защитного обугленного слоя. Однако позже было установлено, что эффективность огнезащитных смесей заметно повышают полиолефины [18, 24] и очень сильно — этиленбутилацрилатный малеиновый ангидрид [5].

Высокотемпературное поведение полимера — сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) в сочетании со вспенивающей добавкой описали А. Маршал с соавторами [52]. Они изучали смесь полимер – вспенивающая добавка в соотношении (% масс.) 70:30. Состав вспенивающей добавки варьировали из пяти различных компонентов (пентаэритрит, циклодекстрин, полифосфат аммония, диаммониума пирофосфат и борат цинка), скомбинировав их в четыре различных рецептуры. Было показано (на основе определения кислородного индекса), что в системе СЭВА – диаммониума пирофосфат – пентаэритрит существует явно выраженный синергетический эффект при соотношении диаммониума пирофосфат – пентаэритрит, равном 3:1, тогда как в системе СЭВА – полифосфат аммония – циклодекстрин варьирование состава в смеси полифосфат аммония – циклодекстрин практически не сказалось на величине кислородного индекса. В ра-

Таблица 5. Температурные области превращений в различных системах диаммониума пирофосфат – пентаэритрит (A) и полифосфат аммония – циклодекстрин (B) [52]

Темпера- тура, °C	Основные процессы	
	в системе A	в системе B
50–90	–	Дегидратация
150–220	Взаимодействие между огнезащитными добавками	–
220–245	–	Взаимодействие между огнезащитными добавками
245–270	Карбонизация вспенивающейся массы	Карбонизация массы без вспенивания
270–350	–	–
350–550	Стабильное состояние вспененной карбонизованной массы	–
> 550	Разложение карбонизованной массы	–

боте были идентифицированы температурные области превращений для двух разных систем добавок к СЭВА (табл. 5).

Выполненный авторами с помощью различных методов (ИК-спектроскопия, рентгенография, электронный парамагнитный резонанс и т. п.) анализ химического состава продуктов карбонизации показал в термообработанной системе СЭВА – диаммониума пирофосфат – пентаэритрит наличие углеводородных продуктов с делокализованными этиленовыми связями, ароматических структур, алкильных групп, связанных с ароматическими группами. Развитие полиароматических структур связывают с деалкилированием и конденсацией этиленовых групп. В карбонизированном продукте на основе системы СЭВА – полифосфат аммония – циклодекстрин обнаружены ароматические частицы и алкильные группы. На основании данных рентгеновской дифракции в первой системе регистрируется образование турбостратного углерода при температурах обработки выше 280 °C, во второй — такие образования не зафиксированы. В термообработанной первой системе зарегистрированы –P–O–C– –группы. В термообработанной второй системе обнаружен гидролиз и разложение полифосфата аммония и не зарегистрированы фосфоруглеродные связи.

С. Бурбижо с соавторами [6] предприняли изучение процессов карбонизации и разбухания углеродистой массы, добавив к классическим компонентам огнезащитной фазы (ПФА и ПЭР) тройной этиленовый сополимер с бутилацрилатом и малеиновым ангидридом в соотношении огнезащитная фаза : полимер, равном 70:30 % масс., при соотношении ПФА : ПЭР = 3:1. Исследование продуктов, отожженных в диапазоне температур 280–560 °C,

методами ЯМР- и ИК-спектроскопии привело авторов к выводу о том, что полимер взаимодействует с огнезащитной фазой, т. е. участвует в образовании пористой коксовой массы. Так, в частности, они обнаружили, что с ростом температуры соотношение между фосфором и углеродом в огнезащитной фазе изменяется в сторону уменьшения, а в огнезащитной фазе с добавлением полимера — в сторону увеличения, что свидетельствует о стабилизации фосфорных соединений в коксовой массе в присутствии полимера. Соотношение в огнезащитной фазе между азотом и фосфором с ростом температуры в конечном продукте снижается (за счет образования и выделения аммиака), тогда как в присутствии полимера это соотношение остается постоянным, что свидетельствует об образовании стабильных азотсодержащих соединений.

На молекулярном уровне в продуктах отжига огнезащитной фазы с полимером выявлено наличие в структуре ароматических связей ($=\text{CH}-$), алифатических групп ($-\text{CH}_2-$), фосфоруглеродных ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$) и фосфоруглеродных связей. Наличие в продуктах превращений этиленовых связей при всех изученных температурах заставляет предположить, что обычно подвергающиеся термоокислительной деструкции этиленовые макроцепи при температуре ниже 200 °C стабилизируются компонентами огнезащитной фазы (конечно, имеются в виду фрагменты неразложившегося полимера). При температурах 280–350 °C регистрируются концевые группы цепочек $-\text{CH}_3$, при температурах 430 и 560 °C они исчезают, по-видимому, вследствие окисления до кетонных групп и гидроперекисей, которые, в свою очередь, вступают в реакцию с кислыми фосфатными соединениями с образованием фосфоруглеродных структур и (или) ароматических соединений. Ароматические группы небольшого размера (типа бензола, нафтилина, антрацена) появляются уже при 280 °C, с ростом температуры появляются и разрастаются полиароматические образования. Орто- и пирофосфатные группы, образующиеся в результате гидролиза, наблюдаются начиная с температуры 280 °C. Полифосфатные цепочки, наблюдаемые при температуре 280 °C, разлагаются при более высоких температурах. В смеси огнезащитной фазы с полимером не наблюдается образования P_4O_{10} , видимо потому, что образующаяся при разложении полимера вода сдвигает химическое равновесие между H_3PO_4 и P_4O_{10} в сторону образования кислоты. Таким образом, в смеси огнезащитной фазы с полимером, так же как и в огнезащитной фазе, образуются полиароматические участки, но в отличие от индивидуальной огнезащитной фазы в смеси образуются небольшие этиленовые цепочки, стабилизированные фосфоруглеродными эфирами и свя-

зывающие полиароматические участки, обеспечивая тем самым увеличение вязкости в ходе формирования и большую гибкость сформированной коксовой массы.

В заключение работы авторы излагают краткую схему химических превращений: сначала (при 280 °C) возникают ароматические участки, соединенные фосфоруглеродными мостиками; далее, с ростом температуры, происходит рост полиароматических участков (за счет конденсации ароматических групп), при этом количество фосфоруглеродных цепочек уменьшается в результате разрушения связей $\text{P}-\text{O}-\text{C}$. Таким образом, *создание сплошной непрерывной массы* требует уменьшения разрушения связей $\text{P}-\text{O}-\text{C}$, увеличения протяженности ароматических участков и сохранения этиленовых цепочек.

Здесь же уместно упомянуть о работе С. Жирау, С. Бурбиго и др. [35], где описано действие диаммонийфосфата (ДАФ), закапсулированного в полиуретановую оболочку, на огнезащитные свойства покрытия на хлопчатобумажной ткани. Напомним, что техника капсулирования таких продуктов, как фосфаты, в полимерные оболочки связана со стремлением уменьшить их взаимодействие с водой в процессе эксплуатации. Авторы выполнили методами термогравиметрии и калориметрии сравнительные исследования огнезащитных покрытий на основе полиуретан (ПУ) – полиол – диаммонийфосфат и полиуретан – полиол – капсулированный диаммонийфосфат, а также исследования покрытия чистого полиуретана на хлопчатобумажной ткани. Калориметрические исследования показали, что покрытия с чистым ДАФ и капсулированным ДАФ обеспечивают существенный огнезащитный эффект относительно чистого полиуретана. Но в сравнении с капсулированным чистым ДАФ больше повышает огневое сопротивление. Термическое разложение хлопчатобумажной ткани, покрытой ПУ, содержащим чистый и капсулированный ДАФ, замедляется при высокой температуре, нежели просто с ПУ-покрытием. Но в противоположность рецептурам с чистым ДАФ рецептуры с капсулированным ДАФ фактически не показали увеличения термической стабильности.

2.8. Другие продукты в составе огнезащитной фазы

Основные используемые в составе огнезащитной фазы дополнительно к полифосфату аммония соединения — это пентаэритрит и меламин, где каждое соединение играет свою основную и дополнительные функции. Действие соединений, входящих в состав огнезащитной фазы красок для металлов, активно изучается также в составе пластиков, древесины и других горючих материалов (антиок-

сиданты, ретарданты, интумесцентные добавки). В работе Г. Ф. Левчика [103] сообщается о всестороннем (термогравиметрия, ДСК, кислородный индекс) изучении влияния пентабората аммония (ПБА) на горение и термическое разложение полиамида. Результаты даны в сравнении с полифосфатом аммония примерно в таком же интервале концентраций (до 30 % масс.). Ранее было показано, что ПБА является эффективным антиоксидантом для полиуретанов [56].

Дж. Вильямс [87] сообщает, что при сочетании фосфора с галогеном наблюдается эффект синергизма, если при горении происходит образование и разложение галогенводородов. В такой системе фосфор не только способствует повышению выхода кокса, но и приводит к образованию различных галогенидов и оксигалогенидов фосфора, которые являются менее летучими продуктами по сравнению с галогенводородами и обладают более высокой жизнеспособностью при действии пламени.

Квантово-химическими расчетами показано [98], что присутствие переходного металла облегчает выход протона из ароматического кольца, вследствие чего металл может стимулировать дегидрополиконденсацию ароматических углеводородов. Экспериментально авторами [98] установлено, что из поливинилового спирта в расплавах полифосфорной кислоты или в растворе поливанадиевой кислоты, включающей Сr или Mo, формируются тубулярные (трубчатые) наноструктуры и ламелярные образования. Правда, принятый ими метод препарирования твердой массы после реакции (отмывание в воде, растворителях, экстракция, сушка и УЗ-диспергирование), предшествующий электронно-микроскопическим исследованиям, может дать представление только об отдельных структурных элементах ввиду разрушения надмолекулярной структуры в процессе препарирования. С точки зрения рассматриваемой проблемы важность данного результата состоит в том, что формирующиеся в коксе структуры образуются из достаточно гибких молекулярных фрагментов.

С. Дакуэзн с соавторами [29] установили, что огнезащитная эффективность вспенивающегося покрытия на основе термореактивной смолы и ПФА увеличивается почти в три раза при добавлении борной кислоты. Причем, как сообщают авторы, покрытие только на основе смолы и ПФА и покрытие на основе смолы и борной кислоты имеют при высокой температуре низкую адгезию и отслаиваются от защищаемой стальной поверхности, тогда как покрытие на основе бинарной смеси ПФА и борной кислоты не отслаивается от стальной плиты во всем изученном температурном диапазоне (темпер-

атура на обратной стороне стальной плиты составляла 20–600 °C).

С. Г. Шуклин с соавторами [120–122] изучали изменение массы, температурные переходы, изменение химического строения поверхности и объема при нагреве до 800 °C эпоксидной композиции (ЭД-20 + ПЭПА), содержащей полифосфат аммония и модифицированной различными добавками: боратом кальция, диоксидом марганца и продуктом дегидрополиконденсации фенантрена, содержащего или хром, или никель. Авторы, интерпретируя данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для образцов с ПФА, полагают, что полифосфорная кислота (продукт разложения ПФА) стимулирует образование графитоподобного углеродного слоя на внутренней поверхности пенных пузырьков, а на поверхности образцов в ходе пиролиза имеет место увеличение концентрации фосфорсодержащих и углеродных продуктов. Введение в композицию никельсодержащих фенантренов увеличивает концентрацию углерод-углеродных и углерод-металлических группировок почти в три раза, что сопровождается заметным ростом теплопроводности. Степень вспучивания композиции с диоксидом марганца возрастает в 16 раз, правда, пенококсы с повышенным содержанием диоксида марганца претерпевают значительную усадку. Авторы считают, что как структурообразователи вспененного кокса наиболее эффективны борат кальция и металлысодержащие фенантрены (тубулены).

Что касается так называемых нанокомпозитов, содержащих, например, тубулены (углеродные нанотрубки), то надо отметить, что интерес к таким композициям имеется. Обстоятельное исследование накомпозиции полипропилен – углеродные нанотрубки предприняли Такаши Кашиваги с соавторами [41]. Они изучили тепловые свойства и воспламеняемость смесей ПП – углеродные нанотрубки при варьировании содержания нанотрубок от 0,5 до 4 % масс. Дисперсия была охарактеризована с помощью СЭМ и оптической микроскопии. Авторы показали, что в присутствии нанодобавок (до 2 % масс.) время задержки радиационного воспламенения снижается относительно чистых полипропиленовых образцов, что объясняется увеличением лучевого коэффициента поглощения в присутствии углеродных нанотрубок в полипропиленовом материале. Было показано существенное сокращение пиковой скорости тепловыделения. Самое большое сокращение было получено при содержании нанотрубок 1 % масс. Из сравнения скоростей тепловыделения нанокомпозиции и композиции, наполненной порошком обычной газовой сажи, авторы делают вывод о влиянии на воспламеняемость размеров и формы углеродных частиц. Теплопроводность нанокомпозитов

с увеличением содержания нанодобавок возрастает. Влияние нанотрубок на скорость тепловыделения нанокомпозитами несущественно. Авторы считают, что пламезамедляющее поведение было достигнуто за счет формирования относительно однородного, сшитого флокулярного слоя, покрывающего полностью поверхность без каких-либо трещин или пропусков. Слой, отражая часть падающей энергии, замедляет тем самым скорость пиролиза.

2.9. Термохимия огнезащитных вспенивающихся систем

В изложенных выше разделах обзора на базе существующих публикаций рассмотрен химизм взаимодействия между различными компонентами огнезащитных вспенивающихся систем, т. е. реакции и продукты этих взаимодействий. В большей части публикаций можно найти описание тепловых эффектов реакций и теплоты фазовых переходов, что относится уже к химической термодинамике или термохимии.

Но задачи термохимии включают также и установление взаимосвязей тепловых эффектов с различными физико-химическими параметрами. Эти задачи еще ждут своих исследователей. Первая попытка аналитического описания была предпринята, по-видимому, в 1974 г. К. Кларком с соавторами [20]. В этой работе с целью создания инструмента прогнозирования времени реакции была экспериментально изучена термохимия поведения типичного используемого в NASA покрытия в пламени авиационного топлива и предпринята попытка описания этого поведения с помощью существующей компьютерной программы (Aeroterm Charring Material Thermal Response and Ablation). Расчетная программа была модифицирована применительно к взбухающим материалам и основана на уравнении теплопроводности:

$$C_p(T)\rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (1)$$

где C_p — удельная теплоемкость;

ρ — плотность;

y — координата вспенивания;

λ — коэффициент теплопроводности;

T — температура.

Полученное авторами [20] соотношение учитывает расширение объема системы в результате вспенивания; скорость разложения и тепло, выделяющееся в результате химических реакций; тепло, поглощаемое при выделении газообразных продуктов деструкции, и, наконец, тепло, поглощаемое при их нагревании. Окончательное выражение (см. также работу Калиостро и др. [10]) имеет вид:

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_y = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{k}{E_f} \frac{\partial T}{\partial y} \right)_t - \bar{h} \frac{\partial \rho}{\partial t} \Big|_y + \\ + \frac{\dot{m}}{A} \frac{\partial h_g}{\partial t} \Big|_t + h_g \frac{\partial \rho}{\partial t} \Big|_y, \quad (2)$$

где $\bar{h} = (\rho_p h_p - \rho_c h_c) / (\rho_p - \rho_c)$;

индексы p и c относят плотность ρ и энтальпию h к полимеру и коксу соответственно;

\dot{m} — скорость разложения в координате вспенивания y и на границе непродеструктировавшего материала, отстоящей от поверхности на рас-

$$\text{стоянии } y_b; \dot{m} = \int_y^{y_b} A \frac{\partial \rho}{\partial t} \Big|_y dy;$$

C_{ps} и ρ_s — теплоемкость и плотность твердой фазы;

E_f — коэффициент вспенивания;

A — площадь поперечного сечения;

k и k/E_f — теплопроводность твердой фазы и вспененного слоя соответственно;

h_g — температуропроводность газообразных продуктов.

Авторы изучали модельную систему, состоящую из трех компонентов. Для системы была определена температура тыльной стороны образца при одностороннем нагреве, а для индивидуальных компонентов выполнен термогравиметрический анализ и рассчитаны кинетические параметры разложения. Показано, что экспериментальные данные и расчетные данные, полученные на основе экспериментальных же данных, совпадают с точностью порядка 20 %. Авторы связывают такое большое расхождение с невозможностью получения воспроизводимых данных о свойствах образца (теплопроводность кокса и др.), но, по-видимому, основной вклад в расхождение экспериментальной и расчетной термограмм обусловлен тем, что модель не учитывает собственно химического взаимодействия между компонентами. Как неоднократно показывали эксперименты, данные термогравиметрического анализа для системы из двух компонентов в случае их взаимодействия отличны от аддитивной схемы сложения данных для индивидуальных компонентов.

В книге Г. Гладышева, Ю. Ершова и О. Шустовой [90] на основании обобщения ряда работ различных авторов рассмотрены проблемы кинетики разложения высокомолекулярных соединений при повышении температуры, т. е. фактически проблемы описания данных термического гравиметрического анализа. В основе подхода лежат три предложения. Согласно первому разложение вещества может быть описано простой схемой:



где P — разлагающийся продукт;

V — летучие продукты;

S — твердые продукты.

Второе предположение касается скорости потери массы в изотермических условиях:

$$\frac{dW}{dt} = -W_0 K F\left(\frac{W}{W_0}\right), \quad (4)$$

где W_0 и W — соответственно начальная и текущая (остаточная) масса;

K — множитель, учитывающий влияние температуры;

$F(W/W_0)$ — функция, зависящая от относительной остаточной массы (можно трактовать как степень конверсии); эту функцию часто представляют как показательную, т. е. принимают $F(W/W_0) = (W/W_0)^n$;

n — положительное число, не обязательно целое.

Третье предположение заключается в том, что множитель K (часто отождествляемый с эффективной константой скорости) можно описать соотношением Аррениуса:

$$K = A \cdot \exp(-E/RT), \quad (5)$$

где A — не зависящий от температуры предэкспоненциальный множитель;

E — не зависящая от температуры энергия активации разложения;

R — газовая постоянная;

T — температура.

В конечном счете выражение для скорости потери массы можно описать соотношением

$$\frac{dW}{dt} = -W_0 A e^{-E/RT} \left(\frac{W}{W_0}\right)^n, \quad (6)$$

где n — положительное число (не обязательно целое); в терминах традиционной химической кинетики обычно интерпретируется как порядок реакции.

В принципе это уравнение — обычное уравнение химической кинетики (например, [116]) с очевидным физическим смыслом констант. Его можно применить для описания экспериментальных кривых термогравиметрического анализа. Авторы книги [90] считают, что константы A , E и n вполне могут быть использованы для сопоставления экспериментальных данных, но предостерегают от конкретных физических интерпретаций. По-видимому, это не означает отсутствие у данных давно взятых на вооружение констант физического смысла, а обусловлено их зависимостью от скорости нагрева, непостоянством в широком температурном интервале, когда изменяются режимы протекания реакций. Например, в значительном температурном диапазоне энергия активации E некоего процесса может существенно изменяться [119]. В широком температур-

ном диапазоне протекают различные реакции, отличающиеся энергией активации, и кинетическими константами, и порядком.

Определение эффективной энергии активации E_{ϕ} проще всего выполнить [90], прибегая к испытаниям в изотермическом режиме при температурах T_1 и T_2 . На основании уравнения Аррениуса

$$E_{\phi} = 4,57 \lg \frac{dW_1/dt}{dW_2/dt} \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad (7)$$

где dW_1 и dW_2 — скорость изменения массы при температурах соответственно T_1 и T_2 .

Очевидно, что определенная таким образом энергия активации может достаточно точно характеризовать превращения в диапазоне температур от T_1 до T_2 , и тем точнее, чем уже этот температурный интервал. Но распространять такой двухтемпературный способ на весь температурный интервал термогравиметрических исследований некорректно, потому что в обычном для термогравиметрических испытаний интервале температур от 20 до 800 °C в многокомпонентных огнезащитных композициях характер процессов существенно изменяется. Впрочем, если выполнить изотермические измерения во всем обычном интервале температур с определенным шагом, то можно охарактеризовать изменение энергии активации с ростом температуры.

Применительно к расчету энергии активации на основании данных, полученных в динамическом температурном режиме, предложено несколько способов. Полученные по этим способам результаты могут сильно отличаться. Авторы работы [90] предлагают, например, уравнение в виде, удобном для обработки экспериментальных термогравиметрических данных:

$$\ln \ln \frac{W_0 - W_c}{W_T - W_c} = \frac{E(T - T_s)}{RT_s^2}, \quad (8)$$

где W_0 , W_T и W_c — исходная (на данном участке ТГ-кривой) масса, масса образца при температуре T и масса в конце линейного участка ТГ-кривой соответственно;

T_s — температура, при которой скорость процесса максимальна (точка перегиба ТГ-кривой).

По полученным в термогравиметрическом эксперименте данным строят график зависимости $\ln \ln [(W_0 - W_c)/(W_T - W_c)]$ от $(T - T_s)$, далее по тангенсу угла наклона полученной прямой рассчитывают эффективное значение энергии активации $E_{\phi} = \operatorname{tg} \alpha \cdot RT_s^2$. Далее авторы предлагают преобразовать уравнение (8) к виду

$$W_T = W_c + (W_0 - W_c) \exp[-E(T - T_s)/(RT_s)], \quad (9)$$

которое позволяет легко рассчитать и построить теоретическую кривую с использованием рассчитан-

ных кинетических параметров, но они предупреждают, что начальный участок теоретической кривой термогравиметрического анализа (ТГА) плохо согласуется с экспериментальными данными. К этому можно добавить, что корректнее для уточнения значения эффективной энергии активации применять уравнение (9) к отдельным линейным участкам кривой ТГА.

В 1997 г. первый в отечественной литературе обзор по математическому моделированию вспучивающихся полимерных систем опубликовали И. С. Решетников, А. В. Антонов и Н. А. Халтуринский [108]. В этом подробном обзоре рассмотрены вопросы стационарного горения, теплофизические, физические и кинетические модели. Авторы начинают обзор с рассмотрения эмпирических подходов, в которых те или иные экспериментально найденные характеристики (чаще всего кислородный индекс) описаны как функция состава в виде полиномов. Авторы отмечают, что такие подходы облегчают задачу оптимизации составов, но очень трудоемки. И мы бы добавили, что данные регрессивные зависимости не отягощены физическим смыслом. При описании массовой скорости горения U авторы упоминают общее соотношение, использованное Р. М. Асеевой и Г. Е. Заиковым [82], полученное из уравнения теплового баланса:

$$U = \frac{Q_f}{C_p(T_s - T_0) + Q_l}, \quad (10)$$

где Q_f и Q_l — плотность теплового потока от пламени и тепло, затрачиваемое на газификацию, соответственно;

C_p — эффективная теплоемкость полимера в диапазоне значений температур — от температуры поверхности T_s до начальной температуры T_0 .

Далее предлагается уточнять и детализировать это соотношение рассмотрением самостоятельных вкладов разложения, пиролиза, зажигания, образования кокса и представлением теплового потока в виде уравнения Стефана — Больцмана для теплового потока. Впрочем, авторы обзора сомневаются в практической ценности таких многопараметрических соотношений (поэтому мы здесь их и не приводим). Как сообщают авторы обзора, К. М. Гибов [89] получил для скорости горения уравнение, основанное на предположении о лимитирующей роли коксово-го слоя в процессах деструкции посредством ограничения диффузии продуктов деструкции сквозь пористый коксовый слой:

$$U = \frac{\lambda}{(\delta - x)C_p} \ln \frac{T_{s2} - T_{s1}}{T - T_{s1}}, \quad (11)$$

где λ — эффективная теплопроводность кокса;
 δ — толщина коксового слоя;

x — высота подъема жидких продуктов в коксе;
 T , T_{s1} и T_{s2} — температура газификации жидких продуктов деструкции, температура поверхности кокса и полимера соответственно.

Еще менее изучены вопросы химической кинетики — закономерности протекания реакций во времени, температурная и концентрационная зависимости кинетических констант, порядки реакций. Это не позволяет обрисовать полную картину механизмов химических реакций. На этом фоне существуют ставшие едва ли не традиционными, но далеко не бесспорные положения, например о роли ПФА в огнезащитных составах как о катализаторе. Если считать доказанным существование в окончательном продукте фосфорорганических эфиров и учитывать, что ПФА — основной по количеству и по функции компонент органофосфатных композиций, который непосредственно участвует в структуре пенококса, то “кatalитический” подход просто затушевывает суть дела.

С. Пажелла с соавторами [62] вообще считают, что компоненты в огнезащитных составах взаимодействуют более сложным образом, нежели это предусматривает стандартная классификация (источник кислоты, газовый компонент, источник углерода), и призывают к тщательному анализу и взвешенной интерпретации получаемых результатов. Химические реакции, имеющие место в ходе интумесценции, очень сложны, понятны лишь частично, включая и разложение полимеров. Более того, любой компонент краски, так же как и условия испытаний, может сильно влиять на интумесценцию. По этой причине очень сложно оптимизировать композиции краски, принимая во внимание бинарные или тройные смеси.

2.10. Критерии выбора основных компонентов

Этот раздел обзора во многом заимствован из содер жательного обзора Х. Вандерсала [73], в котором приведены актуальные по сей день обобщения на основе анализа химических аспектов проблемы вспенивающихся составов на фосфатной основе.

Источник кислоты

Прежде всего, кислота должна быть способна де гидратировать углеродсодержащий полиол. Освобождение кислоты из ее источников должно происходить при относительно низких температурах, в частности ниже температуры разложения углеродсодержащего полиола. Относительная эффективность компаундов с данной кислотой зависит, конечно, от кислотности. Например, ПФА более эффективен, нежели другие известные кислотные источники: он содержит примерно 32 % фосфора. Другие извест-

ные источники фосфора (моноаммонийфосфат — 26,9 %; меламинфосфат — 14,2 %; фосфат мочевины — 19,6 % и др.) уступают ПФА. Кроме того, например, меламинфосфат можно использовать только совместно с органическими растворителями или маслами, но не в водных системах, так как в них он образует гели [72]. Фосфорная кислота в огнезащитном применении более эффективна, чем серная и азотная. Несомненное отличие этих кислот заключается в их точке кипения. Азотная кислота легко летуча при температурном воздействии, температура кипения серной кислоты более высока, но давление паров фосфорной кислоты очень мало, особенно при температурах ниже 600 °C. Низкокипящие кислоты покидают систему при низкой температуре и поэтому неэффективны. Использование органофосфорных продуктов целесообразно, если органические участки встраиваются в структуру пенококса, а их освобождающиеся радикалы, конечно, менее полезны.

Источник углерода

Источники углерода обычно выбирают среди различных гидроксилсодержащих углеводородов; наиболее часто используются крахмал и многоатомные спирты. Используются также фенолы. Эффективность потенциальных углеродных источников зависит от содержания в них углерода и количества реакционноспособных гидроксильных групп. Количество углерода определяет массу золы, которая может быть получена, тогда как содержание гидроксильных групп определяет скорость дегидратации, а значит, и скорость образования пены. Эти два свойства потенциального материала являются, в общем, обратно пропорциональными, т. е. чем выше содержание углерода, тем меньше количество реакционноактивных центров. Группа пентаэритрита наиболее эффективна среди других веществ: так, по содержанию углерода пентаэритрит достигает 44 %, дипентаэритрит — 50 %, трипентаэритрит — 53 %. Смолистые связующие могут ингибировать вспенивание, поэтому их содержание должно поддерживаться на минимальном уровне. Обнаружено, что степень окисления алкидных смол оказывает обратно пропорциональную зависимость между высотой пены и огнезащитной эффективностью. Вандерсал [73] действительно приводит данные, свидетельствующие о том, что с увеличением степени окисления огнезащитная эффективность улучшается примерно в три раза, при этом вспенивание снижается в пять раз. Заметим, что это утверждение об улучшении огнезащитной эффективности при резком снижении величины вспенивания неожиданно.

Таблица 6. Температура разложения типичных вспенивающих соединений

Материал	Газообразный продукт	Температура разложения, °C
Меламин	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	300
Гуанидин	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	160
Глицин	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	~233
Мочевина	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	~130
Хлорпарафин	HCl, CO ₂ , H ₂ O	160–350

Вспенивающие агенты

Вспенивающие агенты должны разлагаться при надлежащей температуре и выделять достаточно большое количество газа. “Надлежащая” температура зависит от системы, в которой используется агент. Некоторые из наиболее известных вспенивающих агентов представлены в табл. 6.

Построение систем

Большинство используемых компонентов играют, по меньшей мере, две функции в системе. Например, пентаэритрит — это источник углерода и газообразных продуктов, участвующих во вспенивании. Аналогично хлорированный парафин, будучи по основной функции поставщиком газа, дает также углерод, который входит в пенококс.

В процессах вспенивания несколько определенных реакций должны протекать примерно синхронно, но в надлежащей последовательности. Кислая соль, разлагаясь, должна образовать дегидратированную кислоту, которая, в свою очередь, должна реагировать с углеродсодержащим полиолом. Азотсодержащий компаунд способствует этой реакции. Далее, углеродсодержащий эфир должен начать карбонизоваться синхронно с выделением газа из газообразующего агента. Если любая из этих реакций не произойдет в требуемое время, вспенивания не будет. Таким образом, температуры, при которых реакции имеют место, чрезвычайно важны. Например, хотяmonoатомный фосфат аммония и полифосфат аммония вполне подобны, ортофосфат аммония имеет существенно более низкую температуру разложения, поэтому он хорош для дегидратации крахмала. Полифосфат аммония с более высокой термической стабильностью не будет освобождать кислоту до тех пор, пока не произойдет разложение крахмала. Скорее образуется довольно большое количество горючих смол, поэтому будет иметь место малая интумесценция. Когда используется полифосфат аммония, термически более стабильный, чем полиол, тогда предпочтительнее использовать дипентаэритрит. Одним словом, температура разложения каждого из реагентов очень важна.

2.11. Краткие выводы

Представленное в главе сводное изложение результатов, полученных рядом авторов, позволяет резюмировать основные положения по химии вспенивающихся фосфатных систем.

1. Взаимодействие полифосфата аммония с низкомолекулярными углеводородами (полиолы, фенолы, гликоли, крахмал, уретаны т. д.) при нагревании до 600 °C происходит в три этапа при температурах: (I) 280–350 °C; (II) 350–560 °C и (III) 560 °C и выше. На первых двух этапах в результате дегидратирующего действия кислоты (из разлагающегося ПФА) на органическое соединение и (или) спиртового гидролиза ПФА выделяются вода и аммиак; твердый остаток обугливается — образуются небольшие ароматические молекулы (3–4 ядра) с алкильными ответвлениями и гетероатомами азота. Ароматические молекулы могут быть соединены фосфатными мостиками. Варьирование концентрации компонентов в смеси ПФА – пентаэритрит от соотношения 50:50 до 75:25 % масс. не влияет на температурные интервалы реакций, но изменяет количество продуктов реакции в этих интервалах концентраций. Во второй температурной области происходит полное разложение полифосфатных цепочек, полиароматические молекулы вырастают до 10 ядер, начинается их конденсация. Эффект вспенивания имеет место начиная с температуры 300 °C, но интенсивно протекает в бинарной смеси начиная с температуры 375 °C. В третьей температурной области полиароматические молекулы разрастаются и укладываются в слоистые образования. Между полиароматическими слоями могут оставаться молекулы фосфорной кислоты и кристаллы декаоксида тетрафосфора, препятствующие плотной упаковке слоев, т. е. ПФА в сочетании с низкомолекулярным углеводородом, например пентаэритритом, обеспечивают при нагревании получение пенококса. Однако вспенивание при этом остается незначительным, и, следовательно, теплоизоляционные свойства такого кокса невысоки.

2. Достижение высокого коэффициента вспенивания карбонизированной массы обеспечивают амины или амиды, разлагаясь при повышенной температуре на CO₂, NH₃ и H₂O. При этом важно, чтобы разложение вспенивающего агента происходило не ранее образования расплава фосфорароматических соединений. Так, мочевина, выделяющая летучие продукты до 70 % от исходной массы при температурах до 300 °C, не вносит существенного вклада во вспенивание тройной смеси ПФА – пентаэритрит – мочевина. И в отсутствие, и в присутствии мочевины основной вспенивающий эффект лежит вблизи температуры 375 °C. Можно полагать,

что важна не только температура разложения вспенивающего агента, но и его концентрация и равномерное распределение в системе. Очевидно, что существует некая оптимальная концентрация вспенивающего агента, ниже которой вспенивание будет низким, а выше — излишние летучие продукты будут покидать систему, разрушая пену.

3. Взаимодействие полифосфата аммония с высокомолекулярными углеводородами. Полимеры, выполняющие функцию связующего (пленкообразователя) во вспенивающихся огнезащитных составах, принимают самое активное участие в создании пенококса, как и низкомолекулярные углеводороды. С той лишь разницей, что для участия в “строительстве” пенококса они сначала должны быть фрагментированы в ходе термоокислительной и термической деструкции. По-видимому, большую роль играют процессы образования карбонильных соединений и гидропероксидов в процессе термоокислительной деструкции. К сожалению, в отсутствие систематических сравнительных исследований влияния природы полимеров (хотя бы на уровне алифатические/ароматические, термопласти/реактопласти) можно говорить лишь о том, что специфика разных полимеров в образовании пенококса, безусловно, существует и связана, главным образом, с природой полимера, а также с природой и концентрацией ингибитора. Можно полагать, что такие характеристики, как молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение внутри одного полимерномологического ряда, по-видимому, мало сказываются на кинетических константах деструкции. Но, кроме специфики, безусловно, существуют и общие закономерности. Полимеры, содержащие гидроксильные группы, существенно облегчают создание пенококса. Наличие азота в полимерах иногда дает синергитический эффект, иногда он отсутствует. Фосфорные соединения оказывают сильное стабилизирующее действие на полимеры и продукты их начальной деструкции. При всех изученных температурах обнаруживаются этиленовые связи, хотя обычно этиленовые макроцепи подвергаются термоокислительной деструкции при температуре порядка 200 °C. Присутствие полимеров, в свою очередь, стабилизирует фосфорные соединения за счет увеличения концентрации фосфора в выходных продуктах и азотсодержащие соединения. В смесях с полимерами не наблюдается образования декаоксида тетрафосфора, по-видимому, в силу сдвига химического равновесия в сторону образования кислоты, а отсутствие в слоях полиароматического углерода кристаллов декаоксида тетрафосфора улучшает прочность полиароматических пакетов. Считается, что присутствие полиме-

ра обеспечивает, главным образом, образование этиленовых цепочек (стабилизированных фосфор-углеродными эфирами), связывающих полиароматические участки, что обеспечивает увеличение вязкости в ходе формирования и большую гибкость сформированной коксовой массы. Можно полагать, что и алифатические полимеры участвуют в образовании циклических структур, но низкомолекулярный полиол легче “справляется” с этим. Полимеры ароматического характера, например эпоксиды, исходно имеют в своей структуре готовые “строительные” элементы. Таким образом, с точки зрения химии для создания сплошной непрерывной массы исходные компоненты смеси, включая полимер, должны обеспечить достаточное количество —Р—O—C—связей, наличие протяженных ароматических участков и достаточную концентрацию связывающих их этиленовых цепочек.

4. Неорганические соединения, например оксиды Mg, Si и др., способны при высоких температурах (порядка 550 °С и выше) взаимодействовать с продуктами разложения ПФА, в результате чего может существенно (до 50 %) возрасти содержание нелетучего остаточного продукта. Химия окончательного продукта в значительной мере зависит от соотношения компонентов в исходной системе. В нелетучем остатке возможно образование как аморфных, так и кристаллических продуктов, участие которых в “строительстве” пенококса может сопровождаться разным направлением в изменении свойств, за исключением несомненного увеличения нелетучего остатка. Основной же функцией минеральных наполнителей во вспенивающихся огнезащитных составах является облегчение зародышеобразования парогазовой дисперсной фазы. Понятно, что чем лучше диспергирован наполнитель и чем равномернее распределен по объему расплава, тем будут “комфортнее” условия для зародышеобразования, а значит, пена будет более регулярной и гомогенной (в смысле отсутствия больших полостей — разрывов сплошной пены).

5. Галогенсодержащие соединения в сочетании с фосфорсодержащими обеспечивают синергизм в выходе кокса, по-видимому, за счет более высокой жизнеспособности при действии пламени. Для этого обычно используют хлорпарафин и хлорированные смолы.

И наконец, можно сделать заключение общего характера о том, что к числу основных свойств кислот следует добавить их собственную огнестойкость и ингибирующее действие по отношению к углеводородам.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СМЕСИ КОМПОНЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПФА ПРИ НАГРЕВАНИИ

3.1. Последовательность превращений и состояний при формировании пенококса

Огнезащитные системы на основе ПФА в ходе нагрева, наряду с многообразными химическими реакциями, появлением в результате реакций новых продуктов, претерпевают разнообразные физические превращения. Результат химических реакций — образование кокса, состоящего в основном из двух продуктов: полиароматических соединений и фосфор-кислород-углеродных соединений. Результат физических превращений — вспенивание расплава формирующегося кокса и твердение пены, т. е. пенококс формируется как продукт совместно протекающих химических и физических процессов. Коэффициент вспенивания можно рассматривать как функцию процессов превращения. Возникающие структуры определяют комплекс эксплуатационных свойств: теплопроводность, теплоемкость, механические свойства, стабильность пенококса.

Х. Вандерсал [73] выделяет следующие физические состояния реакционной массы в ходе роста температуры, по мере развития химических и физических превращений:

размягчение пленки — 190 °С;
образование расплава — 245 °С;
начало образования черной вспененной структуры и газовых пузырьков — 310 °С;
желатинизация (гелеобразование) и последующее твердение вспененной массы.

Собственно превращения он излагает в такой последовательности:

1) неорганическая кислота и способные к этерификации полиолы освобождаются в интервале температур 150–215 °С; в результате их взаимодействия получается продукт — кислый этерифицированный полиол при температурах чуть выше температуры образования кислоты. Амиды, возможно, катализируют эту реакцию, и она завершается при более низкой температуре, нежели в их отсутствие;

2) эти смеси должны плавиться до или во время этерификации. Полиол (высокомолекулярный спирт) разлагается через дегидратацию, в результате чего образуется углеродно-неорганическое соединение (например, углерод-фосфор);

3) образующиеся в этих реакциях пары воды и негорючие газы являются причиной взбухания и вспенивания карбонизующейся массы;

4) по мере завершения реакций имеет место желатинизация (гелеобразование) и окончательное отвердение.

Выделим из имеющейся физико-химической картины, представленной Х. Вандерсалом, чисто фи-

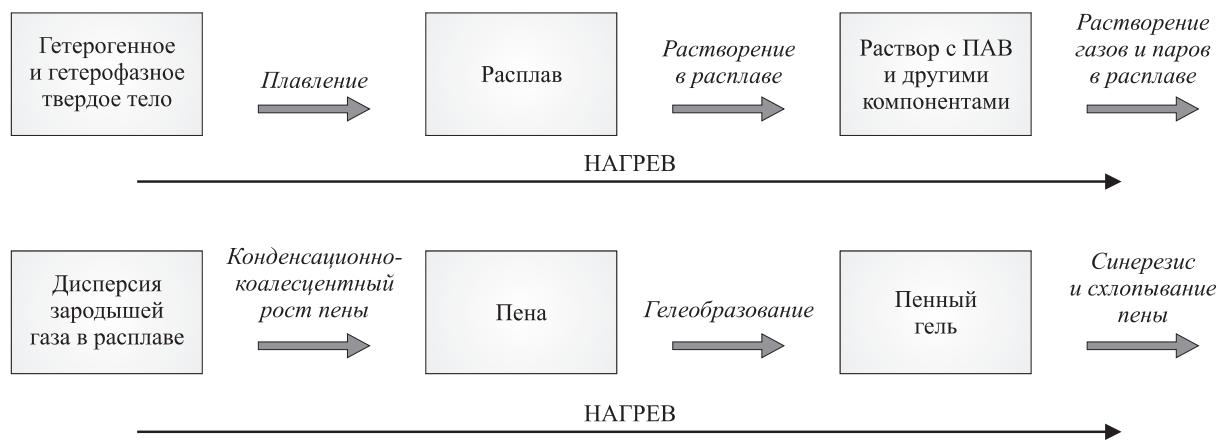


Рис. 6. Схема последовательности физических превращений при пенообразовании

зические явления. Последовательность процессов превращения и состояний в фосфатной композиции можно представить в виде следующей схемы (рис. 6). Состояния обозначены на схеме прямоугольниками, переходные процессы — стрелками. Некоторые превращения могут протекать параллельно; здесь они (как и состояния) выделены в отдельные последовательные стадии только для наглядности.

В исходном состоянии при комнатной температуре огнезащитные композиции представляют собой твердые гетерогенные зернистые системы с размерами частиц примерно 10 мкм. Частицы расположены друг относительно друга случайным образом. Полимерное связующее (пленкообразователь) обволакивает тонким слоем большую часть твердых частиц, но тоже не представляет собой непрерывной фазы, во всяком случае в системах, сформированных на основе водных дисперсий и при характерном для этих систем соотношении компонентов. В системах на основе органических растворителей и экструдированных термопластичных системах пленкообразователь может образовывать непрерывную фазу, т. е. быть дисперсионной средой. Система в гетерогенном состоянии в принципе могла бы оставаться химически инертной сколь угодно долго, однако, как показали испытания в атмосферных условиях [39], покрытия стареют довольно быстро с утратой огнезащитных свойств.

При нагревании превращения должны начаться с перехода твердой системы в расплавленное состояние. В расплав компоненты могут переходить постепенно — один за другим или в узком температурном интервале. Можно полагать, что термопластичные полимерные пленкообразующие компоненты (термостабилизированные в плане деструкции полифосфатом аммония) плавятся в первую очередь, термореактивные — размягчаются. Затем могут плавиться компоненты огнезащитной фазы. Формирование пены возможно только в текучих, но

не твердых системах. Расплав должен сформироваться в таком количестве и таким образом, чтобы образовать непрерывную фазу (дисперсионную среду). Образование газа в твердой системе неизбежно будет сопровождаться его уходом из системы в окружающую среду: в пористой системе — через поры, в сплошной — за счет образования разрывов.

Следующий важный процесс, начинающийся при повышенной температуре, — это диффузия в образующийся расплав компонентов (растворимых компонентов твердых частиц и ПАВ, если они содержатся в системе) и образование раствора. Система при этом в целом будет оставаться коллоидной, поскольку в ней будут присутствовать твердые частицы и образующиеся мицеллы дифильных веществ. Диффузионное выравнивание концентраций (образование раствора) должно протекать достаточно быстро, поскольку при высоких температурах (например, 300 °C) коэффициенты диффузии достигнут достаточно больших значений (например, $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$), поэтому время диффузии в пределах неоднородностей в композиционном материале (~50 мкм) будет достаточно мало. Образующиеся газы и пары (CO , CO_2 , H_2O , NH_3) должны образовывать раствор вплоть до концентраций насыщения.

При наличии определенных параметров у жидкой фазы (поверхностное натяжение, вязкость расплава), а также и у растворенного газа или пара (пересыщение, т. е. превышение предела растворимости в данной среде) в ней начнется фазовый переход — образование газовых зародышей. В отсутствие надлежащих условий пузырьки будут уходить из объема на поверхность и покидать систему (кипение). Отдельные фазовые образования — пузырьки — далее должны увеличиваться в объеме, при этом толщина прослоек жидкой фазы будет уменьшаться. Увеличение объема газовых образований возможно двумя способами: во-первых, за счет диффузии газа из окружающей жидкой фазы (при нали-

ции пересыщения); во-вторых, за счет коалесценции газовых пузырьков. Пленка жидкой фазы в процессе вспенивания должна утончаться и, по-видимому, именно на этом этапе должна претерпеть важнейшие химические превращения, чтобы прошел процесс гелеобразования и упрочнения вспененной массы.

Катрин Батлер [8, 9] в многочисленных моделях, обсчитываемых при помощи компьютеров, проводила оценку вкладов во вспенивание и теплопередачу (термическое сопротивление) различных параметров вспенивания. Она показала, что в зависимости от значений параметров скорость нуклеации может изменяться на 9 порядков величины. А в эволюции роста пузырьков важны кинетические характеристики процессов нуклеации, миграции, коалесценции и разрыва пузырьков под действием внутреннего давления.

Впрочем, имеются и другие взгляды на процесс вспенивания. Так, в работе Е. Н. Баженовой [83], посвященной математическому моделированию физико-химических процессов во вспучивающихся материалах, предполагается, что при нагреве системы эпоксидная смола – ПФА на границе частиц ПФА (газообразователя) и эпоксидного связующего образуются микротрешины вследствие различия коэффициентов теплового расширения газообразователя и эпоксидного связующего. Газообразные продукты деструкции газообразователя (пары воды и аммиак) заполняют микротрешины, далее с ростом температуры связующее размягчается, и тогда уже вокруг частицы газообразователя формируется зародыш пузыря. При дальнейшем повышении температуры образуется углерод, который оседает на стенки пузыря. Оптимальный диаметр частицы газообразователя определен автором по результатам расчетов равным 6 мкм.

Далее некоторые физические превращения ввиду их важности рассмотрены отдельно.

3.2. Нуклеация пузырьков пены

Современная теория выделяет в фазовых переходах две отдельные стадии. Первая из них по времени наступления — это стадия нуклеации. На ней образуется основное число устойчиво растущих зародышей новой стабильной фазы. Скорость нуклеации (число образовавшихся зародышей в единицу времени) в таких системах должна быть высока, поскольку метастабильное состояние обеспечивается разложением компонентов. Сама стадия нуклеации должна быть достаточно коротечной. Вторая стадия фазового перехода, наступающая по окончании стадии нуклеации, — это так называемая стадия коллапса. На этой стадии происходит дальнейший рост зародышей новой фазы при практически неиз-

менном их количестве. По завершении стадии коллапса и, собственно, фазового перехода наступает стадия оставльдовского созревания — роста больших частиц новой фазы за счет исчезновения малых.

В первые процесс зародышеобразования и дальнейшего роста пузырьков газовой фазы в пене был качественно рассмотрен в работе Х. Вандерсала [73], где процесс был представлен следующим образом: разложение газообразующего агента, далее достижение предела насыщения в растворе и последующее пересыщение и образование газовых пузырьков в расплавленной системе. При этом в системе в ходе дальнейшего нагревания постепенно происходят гелеобразование и коксование. В итоге образуется мультиячеистая твердая фаза с низкой теплопроводностью. Х. Вандерсал обращает внимание на то, что понимание коллоидных аспектов зарождения газовых пузырьков, их роста и стабильности весьма важно при разработке вспенивающихся интумесцентных покрытий.

Х. Шольц и Е. Сэвил [65] утверждают, что характеристики вспенивания улучшаются при добавлении в состав инертных наполняющих пигментов: боратов, гипса, диоксида титана, кремния, глины, слюды и т. д. Аналогичное утверждал и С. Кристянсон [19], контролировавший размеры вспененных ячеек в присутствии оксида цинка и китайской глины. Перечисленные наполнители, несомненно, являются зародышеобразователями при формировании газовых пузырьков, поэтому изучение влияния различных зародышеобразователей заслуживает самого серьезного внимания разработчиков огнезащитных вспенивающихся материалов.

В теории нуклеации различают гомогенный и гетерогенный механизмы [102]. В качестве гетерогенных центров или инородных частиц в пересыщенном растворе могут выступать ионы, капельки кислот, кристаллы солей, просто пыль, частички сажи и т. п. Гетерогенные центры (наполнители, пигменты), действительно, могут в рассматриваемом нами процессе значительно облегчить зародышеобразование новой фазы. Отсюда следует, что для обеспечения “равномерности” этого процесса по объему наполнитель должен быть мелко диспергирован и равномерно распределен по объему. Как пишет Дж. Кристиан [102, с. 627], скорость гомогенного зарождения пропорциональна объему системы, в то время как скорость гетерогенного зарождения пропорциональна площади поверхности примесных частиц, поэтому дисперсность и общее количество частиц эффективно воздействуют на скорость зарождения. По-видимому, для разнообразных по составу огнезащитных композиций могут быть свои оптимальные по природе, концентрации и размерам химически инертные наполнители.

Согласно классической теории зарождения для зародыша сферической формы радиусом r изменение термодинамического потенциала ΔG складывается [94] из изменения объемной (ΔG_v), поверхностной (ΔG_s) и упругой (ΔG_e) энергий:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_e = \\ &= -\frac{4}{3} \pi r^3 g_v + 4\pi r^2 \gamma_s + \frac{4}{3} \pi r^3 \varepsilon_v,\end{aligned}\quad (12)$$

где g_v , γ_s и ε_v — соответственно изменение термодинамического потенциала фазы выделения относительно матрицы, поверхностная энергия и удельная упругая энергия.

Случай, когда $g_v < 0$, соответствует однофазному устойчивому состоянию, при котором выделение частиц новой фазы невыгодно, поскольку все три члена в приведенном выше уравнении больше нуля. Зависимость ΔG от радиуса частицы выделения при $g_v > 0$ и $\varepsilon_v = 0$ имеет вид кривой с максимумом (кривая 3 на рис. 7). Максимум определяет критический размер зародыша r_k , при превышении которого становится энергетически выгодным рост частицы фазы выделения. Увеличение термодинамического потенциала вследствие роста площади межфазной границы показано кривой 1. Понижение термодинамического потенциала за счет образования более стабильной по сравнению с матрицей фазы иллюстрирует кривая 2.

Зародыш фазы выделения с критическим размером, определяемый суммарной кривой 3 на рис. 7, находится в неустойчивом равновесии с окружающей матрицей: уменьшение и увеличение его размера энергетически выгодно. Радиус критического зародыша легко найти из условия максимума ΔG :

$$r_k = \frac{2\gamma_s}{g_v - \varepsilon_v}. \quad (13)$$

Если изменение термодинамического потенциала фазы выделения относительно матрицы выразить через степень пересыщения C/C^* (здесь C и C^* — концентрация растворенного вещества и равновесная концентрация вещества в растворе соот-

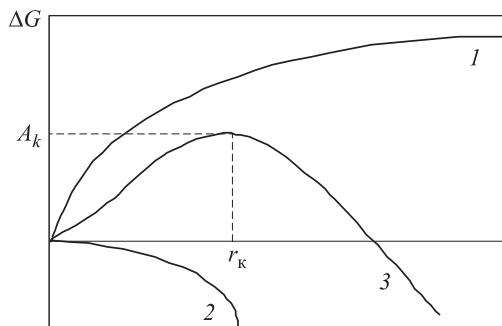


Рис. 7. Схема изменения термодинамического потенциала ΔG в зависимости от размера частицы фазы выделения

ветственно), то последнее соотношение можно представить в виде:

$$r_k = \frac{2\gamma_s M}{\rho R T \ln(C/C^*) - \varepsilon_v}, \quad (14)$$

где M — молекулярная масса твердой фазы;

ρ — плотность.

Величина энергетического барьера составит соответственно

$$A_k = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3(g_v - \varepsilon_v)^2}. \quad (15)$$

Из уравнений (14) и (15) видно, что критический радиус и энергетический барьер растут с увеличением поверхностной энергии и упругой энергии, т. е. они стабилизируют однофазное состояние. Напротив, уменьшение поверхностной энергии и упругой энергии влечет за собой уменьшение критического размера зародыша и энергетического барьера. Рост степени пересыщения растворенного вещества в растворе также снижает размер критического зародыша. В пределе барьер полностью исчезает, когда поверхностная энергия очень мала, превращение при этом становится гомогенным.

Из классической теории гомогенной нуклеации следует, что скорость нуклеации при температуре T в общем виде может быть описана соотношением [42]:

$$N = f C \exp(-A_k/kT), \quad (16)$$

где N — скорость нуклеации;

f — частотный фактор;

C — концентрация газа в системе;

A_k — энергия активации поддержания пузырькового зародыша;

k и T — постоянная Больцмана и абсолютная температура соответственно.

Энергию активации и частотный фактор часто записывают в виде:

$$A_k = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3(P_b - P_a)^2}; \quad (17)$$

$$f = \left(\frac{2\gamma_s}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

где P_b и P_a — давление соответственно в пузырьке и расплаве; часто принимают равным давлению газа в окружающей среде, т. е. атмосферному давлению;

m — масса моля газа.

Характеристики процесса нуклеации рассмотрены во многих работах. Так, например, в работе А. Чернова с соавторами [118] рассматривается задача о кинетике зарождения пузырьков в газонасыщенной жидкости с учетом того, что в процессе диффузионного роста пузырьков пересыщение газа

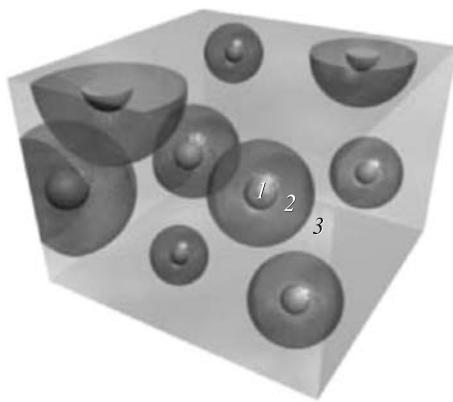


Рис. 8. Схема зарождения пузырьков в газонасыщенном расплаве [118]: 1 — пузырек; 2 — диффузионный слой; 3 — область нуклеации

уменьшается, в результате чего нуклеация прекращается. Предложенная модель позволила найти число пузырьков и их распределение по размерам (в качестве газонасыщенной жидкости рассматривался магматический расплав с растворенной в нем водой). Авторы, рассматривая гомогенное зарождение, показывают, что вокруг пузырька формируется диффузионный пограничный слой (рис. 8), и можно считать, что в связи с сильной зависимостью частоты нуклеации от пересыщения зарождение пузырьков в основном происходит вне диффузионной области.

Расчеты выполнены авторами при близких к рассматриваемым здесь условиям: начальная массовая концентрация воды превышает 3 %, плотность $\rho = 2300 \text{ кг}/\text{м}^3$, коэффициент диффузии $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, постоянная Генри $K_H = 4,33 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1/2}$, поверхностное натяжение $\sigma = 0,076 \text{ Дж}/\text{м}^2$, температура 1150 К. Расчетная зависимость числа образующихся пузырьков от начального пересыщения (при мгновенной декомпрессии) показывает, что гомогенная нуклеация начинает проявляться при $\Delta P \geq 80 \text{ МПа}$, при этом число зародышей составляет порядка $N_b = 10^6 \text{ м}^{-3}$. С ростом пересыщения число пузырьков растет. При расчете гетерогенного зарождения предполагалось, что в расплаве имеется один сорт примесных частиц размером примерно 0,1 мкм, число которых составляет 10^{12} м^{-3} , а угол смачивания $\phi = 3\pi/4$. В этом случае уже при давлении $\Delta P = 70 \text{ МПа}$ число зародышей $N_b > 10^{11} \text{ м}^{-3}$. Это число возрастает также с пересыщением, но медленнее, нежели при гомогенном зарождении. Начиная с пересыщения $\Delta P \approx 70 \text{ МПа}$ гомогенное зарождение преобладает над гетерогенным. Средний радиус пузырька при окончании нуклеации достигает примерно 6 мкм. Средний размер, до которого дорастают в конечном счете пузырьки, составляет примерно 80 мкм. Нуклеацию пузырьков газа по сравнению со временем их роста можно считать мгновенной.

Можно также полагать, что наполнители могут служить зародышами новой фазы при переходе жидкой фазы (золя) в гель.

3.3. Конденсационно-коалесцентный рост пены

Конденсационный механизм образования дисперсной системы связывают с зарождением новой фазы (или новых фаз) в пересыщенной метастабильной исходной фазе. Для возникновения дисперсной системы необходимо, чтобы число зародышей новой фазы было достаточно большим, а скорость их роста не слишком велика. Кроме того, требуется наличие факторов, ограничивающих возможности чрезмерного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Переход первоначально стабильной гомогенной системы в метастабильное состояние может произойти в результате изменения термодинамических параметров состояния (давления, температуры, состава).

Коалесценция (от лат. coalesce — срастаюсь, соединяюсь) — слияние капель или пузырьков при их соприкосновении внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности какого-либо тела. Коалесценция сопровождается укрупнением капель (пузырьков) и обусловлена действием сил межмолекулярного притяжения. Это самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии системы. Эмульсии и пены в результате коалесценции могут перестать существовать как дисперсные системы и полностью разделиться на две макрофазы: жидкость — жидкость или жидкость — газ.

В изложении представлений о росте пузырьков мы будем в основном опираться на обстоятельную работу Джанлога Йю, Дж. Лукаса и др. [79] о развитии коксовых структур в ходе быстрого нагрева тонкодисперсного угля. Статья содержит достаточно детальный литературный обзор, физическую модель и результаты моделирования, а также сравнение модельных предсказаний с литературными и собственными экспериментальными данными. Наличие корреляций между расчетными и экспериментальными данными свидетельствует о реальности модели и плодотворности подхода. Очевидно, что существуют специфические особенности роста пузырьков в угле при его переходе в кокс при нагреве и роста пузырьков в коксующихся материалах на основе полифосфата аммония. Однако можно полагать, что имеется и много общих черт в связи с тем, что, например, водно-дисперсионные вспенивающиеся материалы, по сути, тоже представляют собой мелкозернистые дисперсии компонентов и содержат большое количество пор. Кроме близости материалов, подход Джанлога Йю и др. основан на физических представлениях, которые имеют общий характер.

Джанлог Йю и др. [79] делят эволюцию структуры угля при нагреве на три стадии:

I — предпластиическая стадия, когда температура ниже температуры плавления, вязкость выше критической;

II — пластическая, когда температура системы находится между температурой плавления и температурой отверждения, вязкость равна или ниже критической;

III — отверждение, когда температура выше температуры отверждения, вязкость намного выше критической.

На предпластиической стадии имеет место расширение пор. Освобождение испаряющихся веществ из частицы происходит путем гидродинамического течения через поры. Скорость улетучивания может быть описана с помощью перколяционной модели, развитой Грантом, Флетчером и др. [31].

Пластическая стадия является ключевой в развитии коксовой структуры. Авторы не рассматривают процесс зарождения (нуклеации) пор, а отмечают только, что поры могут возникать как на существующих макродефектах, так и в результате флюктуаций. Они принимают, что физические и химические свойства целой частицы однообразны; в целом частица прогревается равномерно; пузырьки имеют сферическую форму, равномерное пространственное распределение по объему коксового расплава и одинаковый размер в течение всей пластической стадии.

Начальная плотность пузырьков оценивается примерно как 10^{13} 1/g угля [60]. Пузырьки растут за счет образования летучих веществ в ходе разложения угля и диффузии летучих веществ в пузырьки. Пузырьки могут также коалесцировать. Однако применительно к углем показано, что скорость коалесценции ничтожна: по меньшей мере в 6; 8 и 10 раз меньше скорости разрушения, если размер пузырьков составляет соответственно 20; 2 и 0,2 мкм.

Когда пузырьки разрушаются на поверхности частицы, газ из этих пузырьков освобождается. Это равносильно выходу летучих продуктов, как это предсказывает перколяционная модель для каждого этапа. Рост этих пузырьков и определяет разбухание частиц. В то же время начальная физическая структура частицы изменяется в различной степени. Непосредственная диффузия летучих веществ к поверхности частицы также принимается во внимание. Внутри расплавленной угольной частицы механизм переноса летучих веществ включает диффузию легких газов и легких продуктов разложения к поверхности частицы и конвективный перенос пузырьков [68]. Окончательная структура кокса зависит от того, когда угольная частица начнет снова отверждаться. В зависимости от свойств угля могут

разиться: плотный кокс, пенная структура или ценоносферический кокс.

Изменение числа пузырьков в частице во времени описывается как функция их исходного числа n_b и скорости изменения числа пузырьков за счет их разрушения на поверхности частицы. Это может быть описано как

$$\frac{dn_b}{dt} = -E_b n_b. \quad (19)$$

Скорость освобождения пузырьков была вычислена из скорости роста:

$$E_b = \frac{3(R_p - r_b)^2}{R_{p0}^3} \frac{dr_b}{dt}, \quad (20)$$

где R_p — радиус частицы;

r_b — радиус пузырька;

R_{p0} — начальный радиус угольной частицы.

Скорость роста пузырьков (dr_b/dt) должна быть описана через баланс сил и включать внутреннее давление P_b в пузырьке, обусловленное выделением летучих веществ, поверхностное натяжение σ , давление в окружающей среде P_0 и вязкость μ :

$$\frac{dr_b}{dt} = \frac{r_b}{4\mu} \left(P_b - P_0 - \frac{2\sigma}{r_b} \right). \quad (21)$$

Очевидно, что низкая вязкость или высокий выход летучих продуктов (высокое внутреннее давление в пузырьке) приводят к повышению скорости роста пузырьков, а высокое внешнее давление и поверхностное натяжение ограничивают скорость их роста. Когда напряжение в стенке пузырька достигает критической величины, пузырек разрушается и летучие вещества освобождаются.

Авторы рассматривают ситуацию, когда непосредственную диффузию летучих веществ к поверхности можно считать пренебрежимо малой. Тогда уравнение баланса массы должно учесть образование летучего материала в частице (включая жидкые смолы и легкие газы) и количество летучего вещества, выбрасываемого из разрушающихся пузырьков на поверхности частиц на каждом этапе:

$$Dn_m M_v = R_t W_{p0} dt, \quad (22)$$

где n_m — молярная масса вещества внутри пузырька, $\text{кг}/(\text{г}\cdot\text{моль})$;

M_v — средняя молекулярная масса летучих веществ, $\text{кг}/\text{моль}$;

R_t — скорость потери летучих продуктов;

W_{p0} — начальная масса угольной частицы.

Количество летучего вещества внутри каждого пузырька можно записать как:

$$P_b \frac{4\pi r_b^3}{3} = n_m RT. \quad (23)$$

Степень разбухания (R_p/R_{p0}) можно записать в виде:

$$\frac{R_p}{R_{p0}} = \left[\frac{n_b \frac{4\pi}{3} r_b^3 + \frac{(1 - y_v)W_{p0}}{\rho_0}}{\frac{4\pi}{3} R_{p0}^3} \right]^{1/3}, \quad (24)$$

где y_v — количество летучих продуктов, % масс.; ρ_0 — истинная плотность угля, кг/м³.

Пористость ϵ можно вычислить из соотношения

$$\epsilon = n_b \frac{4\pi}{3} r_b^3 / \left[n_b \frac{4\pi}{3} r_b^3 + \frac{(1 - y_v)W_{p0}}{\rho_0} \right]. \quad (25)$$

Простой способ расчета скорости роста пузырька предложен П. Эпштейном и М. Плессе [30], рассмотревшими диффузионную модель роста пузырька из пересыщенного раствора. Окончательное выражение для скорости роста радиуса пузырька (dR/dt) имеет вид:

$$\frac{dR}{dt} = DS \left(\frac{P_0}{P_c} - 1 \right) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} \right], \quad (26)$$

где D — коэффициент диффузии газа;

S — растворимость газа;

P_0 — начальное давление пересыщения;

P_c — минимальное критическое давление, необходимое для вздутия пузырька.

Конечно, эта модель не слишком реалистична, поскольку не учитывает вязкостного сопротивления расплава расширению пузырька.

Для вычисления вязкости угля Соломон и др. [67] предложили эмпирическую модель с вытекающим из нее соотношением:

$$\mu = C \exp(E_\mu/RT) \exp\left(\frac{k_E \Phi_s}{1 - \Phi_s/\Phi_c}\right), \quad (27)$$

где C — константа;

E_μ — энергия активации вязкого течения;

k_E — константа;

Φ_s — содержание расплава в угольной частице;

Φ_c — критическое содержание расплава.

В цитируемой выше работе Джанлог Йю, Дж. Лукас и др. [79] вычисляли вязкость по содержанию расплава Φ_m :

$$\mu = \frac{1 \cdot 10^{-11} \exp(45 \cdot 10^{-3}/(RT))}{(1 - \Phi_m)^{-1/2} - 1}, \quad (28)$$

где $T = T$ при $T < 723$ К (450 °C); $T = 723$ К при $T > 723$ К.

Минимальная вязкость в течение пластической стадии составляла примерно 10³ Па·с.

Поверхностное натяжение жидкости σ уменьшается при повышении температуры. Существуют

разные способы оценки поверхностного натяжения [64]. Поверхностное натяжение расплавленного угля в течение нагревания почти не изучено, хотя некоторые исследования были проведены с использованием расплавов углеводородов. В настоящей модели поверхностное натяжение было оценено на основе следующего соотношения:

$$\sigma = \sigma_0 P_0^{S_p} [1 - (T/T_c)]^{11/9} (1 - \varphi_m)^n. \quad (29)$$

Здесь можно видеть, что σ есть функция температуры и давления. Несомненно, высокое поверхностное натяжение уменьшает скорость роста пузырьков и их разрушения. Но оно дает возможность расплавленной угольной частице запирать газы внутри пузырьков, в результате чего имеет место высокая степень разбухания и большое количество пузырьков в коксе. В соответствии с уравнением (29) поверхностное натяжение возрастает с повышением давления. Это объясняет, почему повышение давления усиливает степень разбухания угля и благоприятствует образованию пенококса.

Диффузионная способность летучих веществ в расплаве — важный показатель в течении пластической стадии, определяющий скорость роста пузырьков. Эффективный коэффициент диффузии летучих веществ в поры жидкого материала может быть оценен с помощью соотношения, которое предложили Р. Гупта с соавторами [37] на основе модели Рэлея:

$$\frac{D_e}{D_l} = \frac{[(2 + R_d)/(1 - R_d)] - 2s_{shl}}{[(2 + R_d)/(1 - R_d)] + 2s_{shl}}. \quad (30)$$

Для вычислений использовали следующие данные: темп нагрева 16 000 К/с, давление 0,1 МПа, температура 1573 К, размер частиц 70 мкм. Расчетные кривые показывают, что выход общего количества летучих веществ и смол уменьшается, если плотность исходного угля возрастает, в особенности выход смол.

Вязкость ($\approx 10^{13}$ Па·с) заметно снижается начиная с температуры примерно 450 К (180 °C) и вплоть до температуры примерно 750 К (480 °C), достигая при этом величины примерно 10⁴ Па·с. Далее с ростом температуры вязкость уменьшается незначительно, достигая при температуре 1050 К (780 °C) второго локального минимума — около 10³ Па·с. Вязкость начинает резко возрастать при температуре примерно 1120 К (850 °C). При увеличении плотности угля частицы размягчаются при более высокой температуре и имеют меньшую степень разбухания. Эти результаты показывают, что модель чувствительна к свойствам углей. И степень разбухания, и структура коксов изменяются существенно, когда свойства углей варьируются. С уве-

личением плотности угля минимальная вязкость возрастает с $1,8 \cdot 10^3$ Па·с для легких фракций до $1,7 \cdot 10^4$ Па·с — для более плотных. Степень окончательного разбухания уменьшается с 1,66 для легчайших фракций до 1,00 — для тяжелых, между тем как пористость кокса уменьшается с 89,9 до 31,9 %. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным.

Модельные прогнозы для различных скоростей нагрева и давлений показывают, что условия нагрева играют важную роль при дегазации, влияя на выход летучих продуктов, термопластические свойства, разбухание и структуру кокса. При повышении скорости нагрева увеличиваются разбухание и пористость, а также выход смол и общий выход летучих веществ. Важные изменения в разбухании и структуре кокса имеют место, когда изменяется давление. Оптимум давления 0,1 МПа был предсказан моделью для максимального разбухания и пористости. Модельные прогнозы подтверждают, что высокое давление благоприятствует образованию пенной структуры.

Экспериментальные исследования влияния внешнего давления на поведение вспенивающегося материала, выполненные Г. Н. Исаковым [95], показали, что с ростом внешнего давления выше атмосферного (максимально превышающего атмосферное на 0,13 МПа) потери массы не зависят от давления, а коэффициент вспенивания существенно снижается с его ростом (в 1,4 раза при изменении давления на 0,1 МПа), плотность же, наоборот, возрастает. Для описания зависимости скорости вспучивания (dh/dt) Г. Н. Исаков предложил соотношение

$$\frac{dh}{dt} = k(h_{\lim} - h)^n \frac{dT}{dt} \exp\left(-\frac{E + \gamma_c P_0}{RT}\right), \quad (31)$$

где k и n — константы;

E — энергия активации;

P_0 и γ_c — внешнее давление и коэффициент сжатия (структурно-чувствительный коэффициент);

h и h_{\lim} — толщина образца и предельная толщина.

Для материала СГК-1 автором получены следующие значения макрокинетических параметров: $E = 86$ кДж/моль; $k = 9 \cdot 10^2$ с⁻¹; $\gamma_c = 0,44$ Дж/(моль·Па) при $n = 1$.

3.4. Структура и свойства пены

Пены — это ячеисто-пленочные дисперсные системы, образованные множеством пузырьков газа, разделенных сравнительно тонкими пленками жидкости. Если пузырьки находятся на поверхности жидкости или в малой концентрации в объеме жидкости, то они имеют сферическую форму (рис. 9).

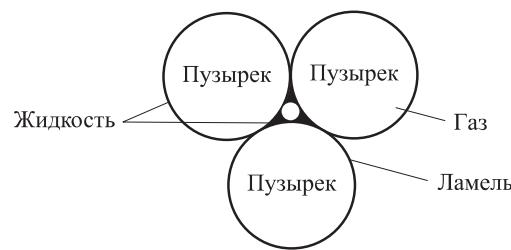


Рис. 9. Типичная структура сферической пены [63]

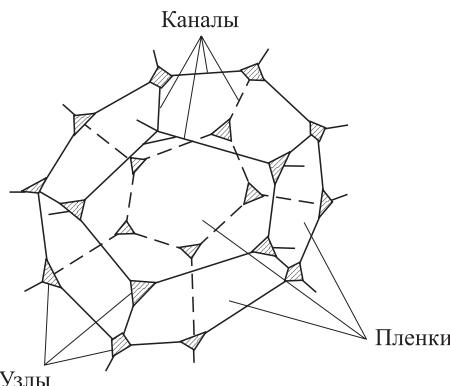


Рис. 10. Схема ячейки высокократной пены

Пленки (ламели) отделяют друг от друга газовые включения.

При возрастании объема пузырьков и их числа в единице объема они соприкасаются, форма их искается и ячейки принимают многогранную форму (рис. 10), часто близкую к форме пентагональных додекаэдров, разделенных тонкими жидкими пленками. В отличие от эмульсий пены представляют собой структурированные системы, и можно считать, что их каркас обладает упругостью. Чистые жидкости при не очень высокой вязкости не образуют пены. Для образования пены необходимы малые добавки пенообразователей — веществ, понижающих поверхностное натяжение. Пенообразователи делят на две группы. Первая — вещества, обладающие поверхностной активностью и обеспечивающие малую и среднюю устойчивость пены; они дают зависимость устойчивости пены от концентрации с острым максимумом, лежащим в области малых концентраций до насыщения адсорбционного слоя. Вторая группа — поверхностно-активные полуколлоиды, образующие на поверхности пленок структурированные адсорбционные слои с повышенной структурной вязкостью (прочностью, своеобразным отверждением); такие вещества обеспечивают долгосрочную устойчивость пены и непрерывный рост устойчивости от концентрации. И еще: анионактивные ПАВ эффективнее неионогенных. В предельном случае получаются отверженные пены в результате процессов поликонденсации или полимеризации.

Пены характеризуются:

- 1) вспениваемостью — скоростью образования пены, выражаемой объемом пены (в мл), которая образуется в единицу времени;
- 2) кратностью, или коэффициентом вспенивания — отношением объема пены к объему жидкости в виде пленок; кратность может достигать нескольких сотен единиц;
- 3) дисперсностью — средним размером пузырьков и средней толщиной пленок пены или площадью поверхности раздела газ – раствор в единице объема;
- 4) плотностью;
- 5) устойчивостью — временем самопроизвольного разрушения пены в результате коалесценции;
- 6) скоростью утончения пленок пены — скоростью вытекания жидкости из пленок пены (синерезиса).

Пены с тонкими пленками между ячейками, или так называемые “сухие” пены, могут быть весьма устойчивыми. Пленки образуются, например, в результате конденсационных процессов, например при выделении газа из пересыщенных растворов [117].

В. К. Тихомиров [115] так описывает особенности пен с разным соотношением объемов газовой и жидкой (пленочной) фаз. Низкократные пены (кратность 2–6) получают введением небольшого количества пенообразователя. Они характеризуются сферической формой пор, отсутствием жесткого структурного каркаса и текучестью, обусловленными наличием свободной, не перешедшей в адсорбционные слои, жидкой фазы. Истечение последней определяет нестабильность этих пен после приготовления. При кратности пены 4 объем газовой фазы составляет около 75 %, что соответствует теоретическому пределу упаковки соприкасающихся сферических ячеек одинакового размера. Следовательно, структура пены с кратностью менее 4 при любом размере пузырьков образуется из сферических ячеек, разделенных жидкими прослойками. Пены с кратностью выше 4 характеризуются полифракционной сферической структурой, возрастающим количеством соприкасающихся ячеек по мере роста кратности. Теоретическому пределу плотной упаковки такой структуры соответствует объем ячеек около 83 % и кратность, равная 6. Некоторые материалы, фиксируя такую структуру, после отверждения приобретают открытую пористость за счет образования точечных дырок в зоне соприкосновения сферических пузырьков пены.

Ячейки пены принимают сферическую форму в том случае, если объем газовой фазы превышает объем жидкости не более чем в 10–20 раз. По-видимому, это может иметь место на ранних стадиях сильно вспенивающихся огнезащитных материалов или на последних стадиях у материалов средней эф-

фективности (характерное значение коэффициента вспенивания $k \sim 35$). В таких пенах пленки пузырьков имеют относительно большую толщину. Чем меньше соотношение объемов газовой и жидкой фаз, тем больше толщина пленки. Пены с такой кратностью имеют объем газовой фазы 89–93 % и уже могут служить основой для получения легких ($150\text{--}250 \text{ кг}/\text{м}^3$) теплоизоляционных материалов. Однако увеличение воздушной фазы в пенах с кратностью выше 6 приводит к постепенному ухудшению их механических свойств за счет перестройки структуры в плотную и жесткую упаковку частично деформированных сферических пузырьков со множеством тончайших пленок увеличенной площади в зонах соприкосновения пор. Например, в пенах кратность, равная 9, считается критической: для них характерна пониженная подвижность, а ограниченный объем жидкой фазы и наличие тончайших контактных пленок определяют повышенную склонность этих пен к нерегулируемому разрушению.

Высокократные пены (кратностью 15 и более) представляют собой пространственную ячеисто-пленочную структуру, состоящую из пор в виде многогранников, связанных между собой в общий каркас разделительными тонкими пленками. В отличие от низкократных пен в них практически отсутствует жидкая фаза. Они имеют жесткое строение и проявляют стабильность за счет отсутствия синерезиса в определенном промежутке времени.

Проблема геометрии реальных трехмерных пен (жидких и твердых) детально была рассмотрена еще А. Адамсоном [80]. Согласно классической теории Кельвина [70] полное заполнение пространства возможно усеченными октаэдрами (многогранники, образованные шестью квадратами и восемью шестиугольниками). Однако Е. Матцке [53] в резком контрасте с классической теорией Кельвина показал на основе оптических экспериментальных исследований, что пятиугольные грани наиболее распространены и что пены обнаруживают топологический беспорядок, даже когда все ячейки имеют подобный объем. В пенах Матцке ячеек с четырехугольными гранями было не более 10 %.

Недавно к проблеме геометрии трехмерных пен вернулись А. Крайник с соавторами [45]. Они рассмотрели процесс развития случайной монодисперсной пены с помощью численного моделирования и показали, что пятиугольные додекаэдры Матцке выгодны с энергетической точки зрения.

Если объем газовой фазы превышает объем жидкости в десятки и сотни раз, то ячейки приобретают форму многогранников, грани которых представляют собой очень тонкие жидкые пленки. Шарообразные ячейки в процессе старения изменяют форму до полиздрической в результате стремления к боль-

шой равновесности. Полиэдрические ячейки также могут быть многообразны даже у одного и того же состава. Замечено, что в ходе старения пузырьки последовательно принимают форму параллелепипеда, треугольной призмы, тетраэдра независимо от начального состояния. Поверхность граней ячеек пены может быть плоской только в случае пятиугольных многогранников. У других форм многогранников грани не имеют кривизны лишь при условии равенства давлений в отдельных пузырьках.

Наполнители могут существенно повлиять на вспениваемость и в некоторых случаях на кратность, но не в состоянии повлиять на устойчивость пены.

Пена, как и любая дисперсная система, вследствие избытка поверхностной энергии является агрегативно неустойчивой системой. Слияние двух пузырьков в один приводит систему в более равновесное состояние, поэтому этот процесс должен иметь место.

Саморазрушение пены происходит в результате истечения жидкости, диффузии газа между пузырьками и разрыва индивидуальных пленок внутри пены. Преобладание того или иного из этих процессов при разрушении пены зависит от многих факторов. В очень стабильных пенах, по крайней мере в первые 10–20 мин, разрыва пленок не происходит. В пенах высокой кратности (“сухих”), а также пенах, образованных из вязких жидкостей, процесс истечения затруднен, и распад обусловлен в основном диффузией газа. Пены с относительно толстыми жидкими прослойками, содержащими значительные количества жидкости, в первую очередь разрушаются в результате истечения жидкости, которое приводит к быстрому утончению пленок, лишь после этого в них начинают преобладать диффузия газа и разрыв пленок.

По истечении периода существования пены пленки достигают критической толщины, при которой они становятся хрупкими и подверженными разрывам при относительно слабом механическом воздействии, которое ранее они могли бы выдержать. Причиной разрыва пленок могут оказаться вибрация, перепад температуры, воздушные потоки, попадание частиц пыли и т. д. Увеличение содержания в пенообразующем растворе ПАВ замедляет скорость истечения жидкости из пены на всех участках, что, в свою очередь, повышает структурно-механические свойства пленок.

Как сообщает Х. Вандерсал [73, с. 128], первые микроскопические исследования вспененного кокса, полученного из нескольких коммерческих вспенивающихся систем, выполнил Дж. Эллард. Структуры были в основном вполне подобны. Пена состояла из закрытых ячеек диаметром от 20 до 50 мкм, стенки ячеек имели толщину порядка 6–8 мкм.

Систематические структурные исследования вспененного кокса огнезащитных материалов в литературе отсутствуют. Имеющиеся отдельные публикации, как правило, затрагивают частные системы, поэтому приводимые там рассуждения как о теплопроводности, так и о деформационно-прочностных свойствах пены нуждаются в проверке. Хотя, конечно, и такие данные представляют интерес. Так, З. Вонг и соавторы [74] сообщают об электронно-микроскопических исследованиях системы полимер – ПФА – пентаэритрит – меламин с добавками наночастиц дважды гидроксилированного Mg-Al (продукт Fumeida Chemical Co., China). Они показали, что в отсутствие наночастиц размер пузырьков пены составляет 40–200 мкм, а в их присутствии уменьшается до 10–30 мкм. Толщина стенок в модифицированном наночастицами составе достигает 2–3 мкм. Они также отмечают две разные стадии отжига: на ранней формируется пузырковая пена, на поздней — слой приобретает чешуйчатый характер. Они считают, что хорошие теплоизоляционные свойства обеспечивает кокс с сотоподобной структурой с размером ячеек не более 50 мкм.

Общие соображения о структуре пены можно найти в литературе по вспененным пластикам. Так, Р. Деанин [22] наиболее важное отличие в структуре пен видит в характере ячеек. Ячейки могут быть либо закрытыми (каждый пузырек отделен от других тонкой стенкой), либо открытыми (все ячейки взаимосвязаны, и газ или жидкость легко перетекает между ними). Пены с закрытыми ячейками предпочтительнее там, где требуется жесткость и тепловое сопротивление. Пены с открытыми ячейками оптимальны для губчатых материалов — мягких и гибких.

Важное свойство пен — плотность. Для теплоизоляции подходят очень низкоплотные пены с плотностью 1 lb/ft³ (16,2 кг/м³) и менее. В пенных материалах различают так называемые жидкие и твердые пены [66]. В жидких пенах, в свою очередь, принято различать мокрые и сухие пены [75]. Мокрые пены — пены с высоким содержанием жидкой фракции, в которых пенные пузырьки (ячейки) имеют сферическую форму. При уменьшении доли жидкой фракции пена из мокрой переходит в сухую, а ячейки приобретают форму многогранников с дугообразными гранями. Каждые три грани сходятся в вершине под углом 120°. Твердые пены могут быть в 100 раз легче, чем эквивалентный твердый материал. Они образуются из жидких пен в два этапа. На первом этапе происходит формирование жидкой пены при вспенивании (образование газовых пузырьков) жидкой фазы. На втором этапе происходит отверждение вспененного материала вследствие охлаждения или химических реакций (в том

числе разложения). Элементарную часть твердой пены называют ячейкой. Поскольку твердая пена — это производная от жидкой пены, то форма ячеек твердой пены подобна форме пузырьков в жидкой пене. Поэтому в твердых пенах также можно выделить закрытоячеистые и открытаячеистые пены (рис. 11). На рис. 12 представлены электронно-микроскопические фотографии реальных закрытоячеистых и открытаячеистых пен [42].

Среди важных структурных элементов вспененного полимера, определяющих его свойства, Р. Денин выделяет состав пленкообразующей фазы, состав газа, плотность пены, соотношение открытых и закрытых ячеек, размеры ячеек, анизотропию. Так, механические свойства в значительной степени различаются в системах с закрытыми или открытими порами.

В закрытопористых пенах при их деформировании газ сжимается, так что он вносит вклад в жесткость и прочность. В открытапористых системах подвижность газа позволяет ему вытекать из системы при ее деформировании и возвращаться назад при прекращении деформации. Такая пена мягкая и гибкая и способна быстро восстанавливаться. В закрытоячеистых пенах ограничения конвекции способствуют термоизоляции. С другой стороны, газ в закрытоячеистых пенах усиливает термическое расширение, и сжатие (усадка) может быть ограничивающим фактором при использовании. Если газ в закрытых ячейках является негорючим, это может внести вклад в огнезащитные свойства вспененного материала. Он отмечает также, что большая часть свойств зависит от плотности: $P = KD^n$ (P — свойство; K и n — константы, зависящие от природы полимера и конкретного свойства; D — плотность). Напротив, ряд важных свойств становится обратной функцией плотности.

На основании комплексного исследования механизма разрушения полиздрических пен, полученных из растворов различных пенообразователей с различной высотой столба и дисперсностью, и анализа зависимостей энергий активации разрушения полиздрических пен от приложенного перепада давления и температуры показано [86], что пена разрушается лавинообразно в течение нескольких секунд при определенной температуре при достижении так называемого “критического” давления, которое соответствует максимальному равновесному капиллярному давлению. Разрушение пены инициируется разрывом пенных слоев в зоне максимального капиллярного давления.

Интересные исследования процессов формирования пены, ее течения и разрушения были проведены применительно к пористым средам [1, 81, 101].

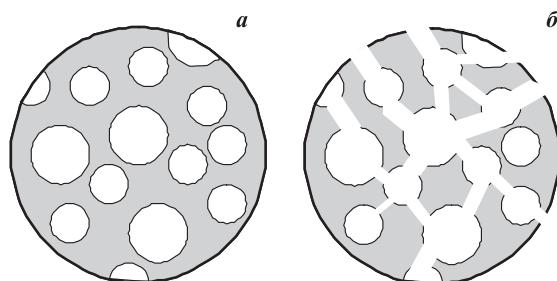


Рис. 11. Закрытоячеистая (a) и открытаячеистая (b) пены

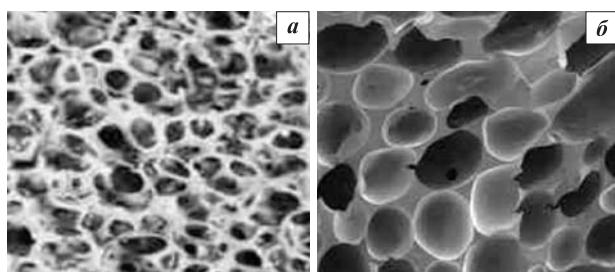


Рис. 12. Сравнительный вид открытаячеистой алюминиевой (a) и закрытоячеистой смоляной (b) пены [42]

Физические свойства пен представляют большой теоретический и практический интерес. Пьер Жиль де Женн при получении Нобелевской премии в 1991 г. выдвинул в своей речи на первый план “мягкие материалы”, говоря о полимерах, сурфактантах (ПАВ) и жидких кристаллах. Он даже заключил речь поэмы о мыльных пузырях [23]. В качестве примера работ, посвященных теоретическим и экспериментальным исследованиям свойств пен, помимо уже упомянутых выше, можно назвать работы В. Дренкана с соавторами [25].

3.5. Структура пенококса

К сожалению, в литературе практически отсутствуют представительные электронно-микроскопические исследования вспененных коксов на основе ПФА. По другим материалам имеются очень выразительные структурные картины, например в работе Джона Клетта с соавторами [43], посвященной структуре и свойствам углеродных пен. Есть все основания полагать, что во вспененных материалах при определенных степенях вспенивания образуются подобные структуры. Авторы выделяют в данной пенной структуре — пены со сферическими ячейками (рис. 13) следующие элементы: собственно ячейки, межячеенные сообщающиеся поры, спайки и стенки пор.

Поведение коэффициента теплопроводности вспученных составов, а именно зависимость коэффициента теплопроводности от объемной кратности, вспучиваемости и характеристик пор, темпе-

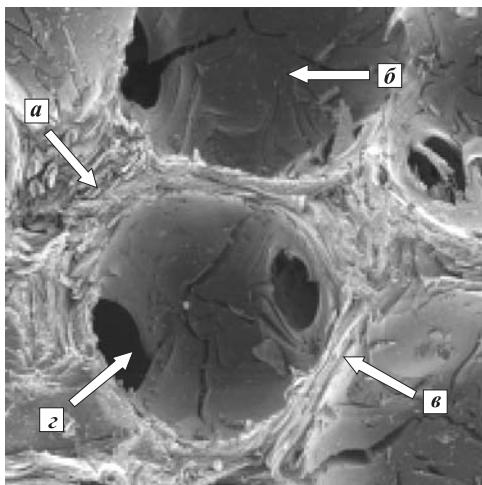


Рис. 13. Структура углеродной пены (на основе Mitsubishi ARA), карбонизованной при температуре 1000 °C [43]: а — спайки; б — ячейки; в — стенки пор; г — межячеечные сообщающиеся поры

туры и других факторов, изучали Т. Ю. Еремина с соавторами [93].

Авторы выполнили расчеты эффективного коэффициента теплопроводности для элементарной ячейки (ячеек) и затем путем суперпозиции нашли эффективный коэффициент теплопроводности структуры в целом, что справедливо для структур, не имеющих дальнего порядка. Расчеты были выполнены методом конечных элементов на трехмерных сетках, состоящих из $80 \times 50 \times 30$ узлов. В качестве элементарной ячейки пористой структуры был выбран прямоугольный параллелепипед. При расчете коэффициента эффективной теплопроводности учитывалась передача тепла через твердый коксовый каркас теплопроводностью и через ячейки пены (заполненные газом полости) излучением и конвекцией. Авторы показали, что эффективный коэффициент теплопроводности возрастает с ростом температуры нелинейно, что связано с нелинейным увеличением вклада лучистой составляющей в общий тепловой поток. Влияние степени черноты поверхности полости на величину эффективного коэффициента теплопроводности проявляется в наибольшей степени в области высоких температур, где изменение степени черноты на 20 % приводит к возрастанию значения эффективного коэффициента теплопроводности примерно на 10 %.

Принципиально важными для разработчиков огнезащитных составов представляются результаты исследования влияния коэффициента вспучивания. Авторами показано, что изменение коэффициента вспучивания в два раза изменяет в среднем примерно во столько же раз и величину эффективного коэффициента теплопроводности. Размеры полостей ячеек (пор) оказывают сильное влияние на огнезащитную эффективность состава. Так, при не-

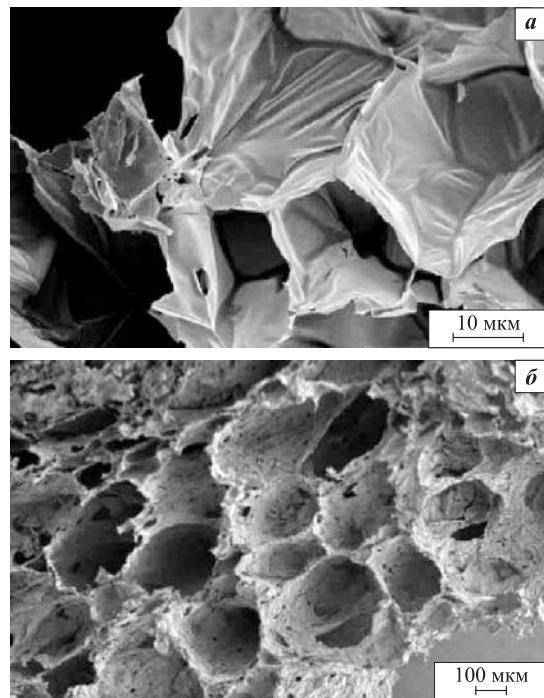


Рис. 14. Пенококс, полученный при пиролизе состава на основе глюконата кальция при температуре 200 °C (а) и 500 °C (б) [46]

изменных значениях остальных параметров более мелкоячеистая структура позволяет уменьшить в несколько раз величину эффективного коэффициента теплопроводности и, соответственно, повысить огнезащитные характеристики состава, особенно в области высоких температур.

В области низких и средних температур более эффективными с точки зрения огнестойкости являются полости, сплющенные в направлении распространения тепла. При такой ориентации полостей общее эффективное сечение твердого каркаса уменьшается, а значит, и теплоперенос через него становится несколько меньше. В области высоких температур, где растет вклад лучистой составляющей в общий тепловой поток, более эффективны полости, вытянутые в направлении теплового потока. Поскольку эффективное сечение газовых полостей уменьшается, становится меньше и лучистая составляющая теплового потока.

Ф. Лабушан [46] подробно исследовал структуру пенококсов, формирующихся при пиролизе глюконата кальция в интервале температур 200–800 °C. Пенные ячейки, сформированные при температуре до 500 °C, закрыты, имеют форму многогранников. При температуре пиролиза 500 °C и выше закрытоячеистая пена становится открытаяячеистой. Размеры ячеек пенококса, полученного при температуре 200 °C (рис. 14), составляют 20–40 мкм; при температуре 500 °C размер возрастает до 300–500 мкм. Толщина стенок ячеек находится в диапазоне 15–50 нм

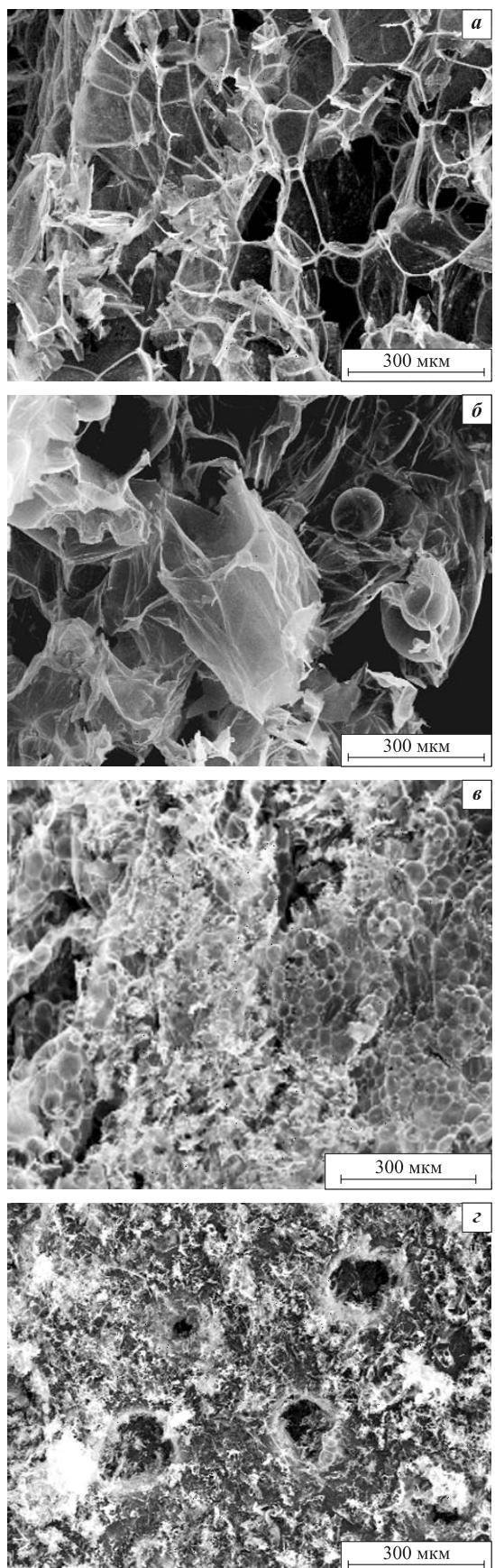


Рис. 15. Сканирующая электронная микроскопия пенококсов, сформированных из составов с различными наполнителями: диоксидом титана (а), боратом бария (б), гидроксидом магния (в), гидроксидом алюминия (г)

(200 °C) и, соответственно, 5–50 нм (500 °C). Автор подчеркивает, что остаток белого цвета, образующийся при температуре 800–1000 °C, согласно данным, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии, имеет открытую ячеистую структуру, а стенки ячеек становятся зернистыми и очень грубыми.

Результаты электронно-микроскопических исследований структуры вспененных коксов, полученных из составов, содержащих наполнители разной природы, представлены в работе С. Ненахова [105]. Составы содержали полифосфат аммония – пентатитропит – меламин и сополимер винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты. Диоксид титана способствует образованию полиэдрической пены, ячейки которой состоят из граней и ребер. При этом достижимы достаточно большие размеры ячеек пены — до 400 мкм и характерно широкое распределение ячеек пены по размерам (см. рис. 15, а). Некоторые очень тонкие грани (ламели) имеют вид плоскостей, сфер, цилиндров (к сожалению, не все ламели сохранились при препарировании образца, но ребра ячеек практически не разрушены). Кокс, вспененный в присутствии боратов, обнаруживает и сферические, и полиэдрические пузырьки (см. рис. 15, б). Гидроксид магния способствует формированию мелкоячеистой пены, состоящей из сферических ячеек размерами до 40 мкм, и с узким распределением по размерам (см. рис. 15, в). И наконец, на рис. 15, г представлен пенококс, сформировавшийся в присутствии гидроксида алюминия. В этом случае пенные пузырьки как таковые отсутствуют, и можно говорить о непрерывной низкоплотной матрице, состоящей из осколков ламелей и усов и содержащей полости (размером порядка 150 мкм в количестве около 5 штук на 1 мм²), которые и вносят основной вклад в объем вспененного кокса.

3.6. Термодинамика превращений

Математическую модель описания различных физических процессов во вспенивающихся системах предложили Х. Андерсон с соавторами [2]. Данная модель построена с учетом поглощаемой и освобождающейся энергии и учитывает изменение массы в ходе нагревания вспенивающейся системы, а увеличение объема системы (вспенивание) рассматривается как функция потери массы.

Уравнение сохранения массы представлено в виде:

$$\frac{dp}{dt} + \rho (\frac{dv}{dx}) = -\dot{\Gamma}_g, \quad (32)$$

где ρ — плотность твердой фазы;

v — скорость расширения реакционной зоны;

x и t — соответственно координата и время реакции;

$\dot{\Gamma}_g$ — скорость дегазации летучих продуктов.

Уравнение сохранения энергии:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} k \frac{\partial T}{\partial x} - (h_g - h) \dot{\Gamma}_g - v \rho C_p \frac{\partial T}{\partial x} - \rho \dot{q}_{chem}, \quad (33)$$

где C_p — удельная теплоемкость;

T — температура;

k — коэффициент теплопроводности;

h и h_g — удельная энтальпия соответственно твердой и газообразной фаз;

\dot{q}_{chem} — интенсивность тепла химических реакций, отнесенная к единице массы. Знак минус при \dot{q}_{chem} означает учет экзотермических реакций.

Левая часть уравнения (33) представляет собой поглощенную энергию, тогда как правая часть — соответственно общее количество энергии теплопроводности в твердом теле; тепло, поглощенное газовой фазой; тепло, поглощенное в ходе процессов расширения, и, наконец, тепло, освобождающееся в химических реакциях.

Связь между коэффициентом расширения (вспенивания) и количеством дегазирующего вещества авторы (без объяснений, видимо исходя из соображений размерности) предлагают описать формальным соотношением:

$$E_f = 1 + [(E_f)_{max} - 1] \left(\frac{m_0 - m}{m_0 - m_c} \right)^n, \quad (34)$$

где E_f — текущее значение коэффициента вспенивания;

$(E_f)_{max}$ — максимальное значение коэффициента вспенивания;

m , m_0 и m_c — соответственно текущая, начальная масса и масса кокса.

Предполагается, что показатель степени n может принимать значения от нуля до значений, несколько превосходящих единицу. По мнению авторов, при начале вспенивания одновременно с началом дегазации значение n может лежать в пределах от 0 до 1, и уже малое количество выделяющихся газов сопровождается значительным расширением; при $n = 1$ расширение происходит в линейной зависимости от количества дегазирующих продуктов. Если расширение объема происходит только после существенной дегазации, то это соответствует показателю степени больше единицы.

Для описания скорости изменения массы остатка при нагревании образца авторы получили соотношение:

$$\dot{\Gamma}_g = \frac{\rho_0}{E_f} \frac{d(m/m_0)}{dT} \frac{dT}{dt}. \quad (35)$$

Температуру поверхности покрытия в ходе нагревания авторы оценивают соотношением, полученным путем решения теплового уравнения для проникающего теплового потока в полубесконечном твердом теле:

$$T = T_0 + \frac{2 \dot{q}}{k} \sqrt{\alpha t / \pi}, \quad (36)$$

где T_0 — начальная температура поверхности покрытия;

\dot{q} — тепловой поток;

α и k — коэффициенты соответственно температуропроводности и теплопроводности.

Для типичного теплового потока (~ 3 кал/(см·с)) и типичных значений коэффициентов α и k время достижения поверхностью покрытия температуры 800 °C составит порядка 1 с.

Авторы также получили аналитическое выражение, описывающее изменение массы при нагреве. Интересно, что для этого они воспользовались не подходом Аррениуса, а представлением в виде ряда Фурье. Конечное выражение для потери массы имеет вид:

$$\Delta m = \frac{\alpha_0 T}{2} + \frac{T_{max}}{\pi} \sum_{n=1}^N \frac{\alpha_n}{n} \sin\left(\frac{n \pi T}{T_{max}}\right), \quad (37)$$

где α_0 и α_n — коэффициенты Фурье соответственно для первого и n -го членов ряда (всего авторы использовали $n = 31$ член).

Коэффициенты Фурье были найдены на основе экспериментальных данных термогравиметрии путем численного интегрирования. Показано, что экспериментальную термогравиметрическую зависимость удается описать достаточно хорошо. Проблема только в том, что полученное соотношение является формальным и не отягощено физическим смыслом.

Авторы, сравнив расчетные зависимости, где использованы значения, полученные в экспериментах, с собственно экспериментальными данными, указывают на их хорошее соответствие. Вместе с тем они подчеркивают, что модель нуждается в дальнейшем усовершенствовании. Так, например, коэффициент расширения должен быть не только функцией потери массы, но и функцией скорости потери массы, температуры.

Обзор литературы по математическому описанию процесса горения вспенивающихся систем опубликовали в 1997 г. И. С. Решетников с соавторами [108]. В обзоре рассмотрены основные модельные представления горения вспенивающихся систем.

3.7. Краткие выводы

В ходе нагрева и сопутствующих ему химических реакций смеси на основе ПФА, точнее продукты химических реакций, претерпевают разнообразные физические превращения, которые определяют вспененную структуру кокса. Последовательность физических превращений может быть представлена следующим образом.

1. Плавление большей части компонентов смеси продуктов их реакций (за исключением остающихся в твердом состоянии минеральных наполнителей) и снижение вязкости с образованием непрерывной жидкой среды с сохранением достаточно высокой (для жидкой среды) вязкости.

2. Растворение образующихся газов и паров в расплаве, а также растворение в нем веществ, способных играть роль поверхностно-активных веществ. В их отсутствие время жизни жидкой пены будет очень коротким.

3. Образование дисперсии зародышей газа и паров в пересыщенном расплаве-растворе на минеральных частицах как на зародышах, диспергированных в расплаве.

4. Конденсационный рост ячеек пены шаровой и полимерической формы.

5. Переход пены из состояния золя в гель.

6. Синерезис пены.

Очевидно, что при формировании вспененного кокса все эти превращения должны протекать в изложенной последовательности, а их температурно-временные границы также должны составлять единый ряд последовательных, не перекрывающих друг друга стадий. Подчеркнем также, что, кроме рассмотренных в гл. 2 компонентов, принципиальное значение для формирования вспененного кокса имеют минеральные наполнители как зародышебразователи, т. е. их природа, количество в единице объема и дисперсность. Не менее важны стабилизаторы пены — вещества, способные играть роль поверхностно-активных веществ в пленках и ребрах ячеек, формируемых из расплава полиароматических и фосфор-кислород-углеродных соединений. Либо образующиеся пленки ячеек должны очень быстро переходить из жидкого в твердое состояние. Можно полагать, что для получения однородной пены важна однородность распределения основного газообразующего агента в объеме, а для обеспечения устойчивого роста пены, по-видимому, существует оптимум газообразующего агента. При избыточном газообразовании, если поверхностные вспененные слои уже перешли в твердое состояние, вполне возможно разрушение поверхностных слоев с последующим распространением разрушения вглубь пенококса.

4. МАКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ВО ВСПЕНИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЯХ

4.1. Качественные представления о динамике распространения превращений по толщине покрытия

В предыдущих разделах обзора рассмотрены химические и физические превращения в органо-фосфатных системах, происходящие с повышением температуры в некоем объеме, в молчаливом предположении об изотропии температуры по объему. В действительности, т. е. в реальных покрытиях, превращения протекают в условиях одномерных тепловых потоков и, следовательно, температурных градиентов. Как движется в таких условиях тепловой поток? Как и с какой скоростью при наличии температурных градиентов происходят превращения? Как перемещается по объему зона превращений? Какой процесс лимитирует движение теплового потока, можно ли и как замедлить его движение? Все эти вопросы являются предметом изучения макрокинетики [84, 116].

Из общих соображений понятно, что скорость распространения фронта вспенивания сквозь толщу покрытия, лимитирующая распространение теплового фронта, и низкая теплопроводность вспененного материала представляют собой основные источники термического сопротивления покрытия.

Попытку количественного описания теплопереноса во вспенивающихся системах первыми предприняли Х. Андерсон и Д. Уотерс [2]. Они обратили внимание на то, что при изучении сечений реальных покрытий (при последовательном частичном вспенивании) обнаруживаются зоны (области), заметно отличающиеся цветом. Зоны имеют четкие границы, которые могут быть обусловлены температурами, при которых либо начинаются, либо завершаются некие физические процессы. Исключая собственно коксовую протяженную зону, эти зоны являются относительно тонкими в сравнении с исходной толщиной покрытия. Аналитическая модель развития процесса вспенивания основана на двух предположениях:

- 1) увеличение объема системы в ходе вспенивания есть непрерывная функция потери массы за счет газовыделения;

- 2) переход во вспененное состояние происходит в бесконечно тонкой зоне фронта.

Они обратили внимание на то, что термограмма нагрева субстрата под вспенивающимся покрытием является функцией теплового потока, падающего на внешнюю поверхность покрытия, а также функцией химических и физических превращений в покрытии.

При этом они исходили из описанной выше (гл. 3) последовательности физических процессов:

- а) плавление углеродно-неорганических продуктов разложения и их взаимодействие;
- б) вспенивание расплавленной массы в ходе выделения негорючих газов и паров;
- в) гелеобразование и твердение вспененной массы.

Они обратили также внимание на необходимость температурного и временного согласования этих процессов и их характеристик, например вязкости. При низкой вязкости расплава он будет течь и сформируются крупные ячейки, что неэффективно с точки зрения теплоизоляции и делает кокс хрупким. При высокой вязкости расплава вспенивающее действие газов и паров должно снижаться. Если отвердение кокса начнется ранее процесса вспенивания, то первый процесс ингибитирует второй. По сути дела, речь идет о том, чтобы тонкие зоны (фронты) указанных превращений были разделены в пространстве, но перемещались в толще покрытия синхронно.

С начала 80-х годов прошлого века математические модели вспучивающихся (вспенивающихся) покрытий разрабатывались в работах В. Л. Страхова с соавторами [110]. В последние годы В. Л. Страхов, А. Н. Гарашенко, В. П. Рудзинский и др. [111–114] значительно детализировали и усовершенствовали математическую модель процессов во вспучивающихся огнезащитных материалах. Предложенная ими модель учитывает основные физико-химические процессы во вспучивающихся материалах при нагревании при минимальном количестве эмпирических постоянных. Как сообщают авторы, “результаты численного анализа хорошо соответствуют экспериментальным значениям температур на границе вспучивающейся материала – защищаемая конструкция.

На основе математической модели авторы разработали методику расчета с применением электронно-вычислительной техники [88] параметров огнезащиты строительных конструкций. Методика основана на численном решении уравнения нестационарной теплопроводности и показала хорошее соответствие с экспериментальными данными, полученными на водосодержащих системах, т. е. с учетом испарения, конденсации и переноса массы водяного пара. Применение на практике разработанной методики обеспечивает определение требуемых толщин огнезащиты с учетом конкретных особенностей конструктивного исполнения рассматриваемых элементов и условий их работы при пожаре. Методика позволила построить nomogramмы и таблицы для оперативного определения требуемых толщин покрытия в интересах инженерной практики.

4.2. Фронтальная модель

В данном разделе изложены представления, развитые Х. Андерсоном, Дж. Дзюком, В. Маловым и Дж. Букмайстером в 1985 г. [3] и детализированные ими в следующих работах [7]. Они постулировали, что все основные химические и физические превращения протекают в достаточно тонком слое покрытия — фронте при постоянной температуре T^* . Этот фронт во времени смещается по направлению теплового потока от внешней поверхности покрытия к границе раздела покрытие – металл, оставляя за собой вспененный кокс. Время прохождения фронта через толщину покрытия определяет протяженность соответствующего участка на термограмме нагрева металлического субстрата под огнезащитным покрытием.

Схема фронтальной одномерной модели вспенивания представлена на рис. 16. Фронт вспенивания в виде очень тонкого слоя делит покрытие на две части. С правой стороны фронта находится слой пенококса, внешняя поверхность которого движется с некоторой скоростью, с левой стороны — слой исходного материала, температура здесь недостаточна для начала процесса вспенивания и скорость превращений равна нулю.

В общем виде фронтальная модель содержит три различные зоны (фазы):

- fazu исходного материала плотностью ρ_0 и с коэффициентом теплопроводности k_0 , предварительно нагреваемого от T_0 до T^* с убывающей протяженностью в ходе нагрева;
- fazu вспенивающегося материала с постоянной поперек фронта температурой T^* ;
- пенококс плотностью ρ_f и с коэффициентом теплопроводности k_f , расширяющийся во времени. В зоне фронта условия изменяются скачком:
- скорость: $\delta u = u_f - u_0 = u_f - 0 = u_f$;
- коэффициент теплопроводности: $\delta k = k_f - k_0$;
- температура: $\delta T = T_f - T = T^* - T^* = 0$;
- тепловой поток: $\delta \dot{q} = \rho_0 \dot{h} (Q - C_p T^*) (m_f / m_0 - 1)$;
- плотность: $\delta \rho = \rho_f - \rho_0$.

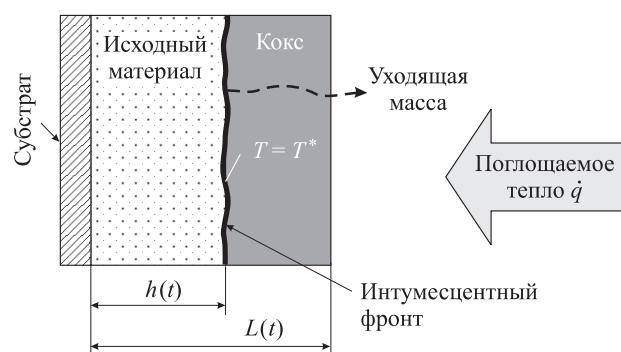


Рис. 16. Схема фронтальной модели вспенивания [3]

Здесь Q представляет собой энергию, поглощаемую в эндотермической реакции. Последний член в уравнении, описывающем скачок теплового потока, представляет собой скачок массы поперек фронта или потерю массы вследствие улетучивания газообразных соединений. Физический смысл этого уравнения заключается в том, что тепло, поглощенное в зоне фронта, есть результат потери массы и улетучивания газообразных соединений.

Уравнение теплопереноса применимо к обеим областям (хотя конвективный член не присутствует в области левее фронта, так как скорость здесь равна нулю):

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} k \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (38)$$

где ρ , C_p и k — плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности соответственно.

Опуская промежуточные выкладки, приведем основные результаты. Но прежде следует сказать о работе А. А. Коптелова, Ю. В. Зеленева и В. И. Хромова [99], которые, не называя модель фронтальной, фактически используют ее. Авторы записывают (также в одномерном виде) уравнение теплопроводности для системы с учетом двух внутренних источников, один из которых определяет поглощение или выделение тепла в процессе разложения (т. е. на фронте), а другой учитывает унос тепла уходящими из пенококса газами:

$$(C_p)_i \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q + C_g G \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (39)$$

Здесь использованы такие же обозначения параметров, как и в уравнении (38): Q — скорость поглощения (выделения) тепла в единице объема; c_g и G — соответственно теплоемкость и расход газообразных продуктов разложения, уходящих через поры. Индекс i обозначает необходимость учета вклада в теплофизические характеристики пористого кокса и газообразных продуктов разложения, т. е. теплопроводность и теплоемкость предложено описывать соотношениями:

$$k_i = k_T (1 - \Theta) + k_g \Theta; \quad (40)$$

$$(\rho C)_i = (\rho C)_0 (1 - \Theta), \quad (41)$$

где Θ — пористость материала; $\Theta = 1 - \rho_T / \rho_0$; индексы T , g и 0 относят параметры соответственно к твердому остатку разлагающегося материала, газообразным продуктам разложения и исходному состоянию.

Тепловой эффект связывают с изменением плотности соотношением

$$Q = \Delta H (\partial \rho / \partial \tau). \quad (42)$$

Здесь ΔH — тепловой эффект термического разложения, а изменение плотности во времени пред-

лагается описывать приближенным соотношением вида

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = b \frac{d\rho}{dT} = -Z(\rho - \rho_k) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (43)$$

где Z — предэкспоненциальный множитель; b — скорость нагрева материала; $b = dT/d\tau$; E — энергия активации процесса разложения.

Фаза предварительного нагрева

В фазе предварительного нагрева повышение температуры происходит благодаря теплопроводности до тех пор, пока поверхность не достигнет температуры T^* . На протяжении этой фазы температура с внутренней стороны покрытия (на границе покрытия с субстратом $x = 0$) должна возрастать линейно во времени [3]:

$$\frac{T}{T^*} \approx \frac{E}{\alpha} \tau + \frac{T_0}{T^*} - \frac{E}{6}, \quad (44)$$

где

$$\alpha = \frac{\rho_0 k_f}{\rho_f k_0}; \quad \tau = \frac{tk_f}{\rho_f C_p d^2}; \quad E = \frac{\dot{q}_0 d}{k_0 T^*}, \quad (45)$$

где \dot{q}_0 — тепловой поток к поверхности;

k_0 и k_f — коэффициенты теплопроводности соответственно исходного покрытия и вспененного кокса;

ρ_0 и ρ_f — плотность соответственно исходного покрытия и вспененного кокса;

C_p — удельная теплоемкость;

d — толщина исходного покрытия;

T^* — температура слоя превращений.

После преобразований несложно получить уравнение:

$$T = T_0 + \frac{\dot{q}_0 (t - t_0)}{\rho_0 C_p d}. \quad (46)$$

Видно, что температура субстрата должна линейно возрастать во времени (имеется в виду условие стационарного теплового потока) и температура субстрата обратно пропорциональна толщине исходного покрытия. Авторы оговаривают, что эта зависимость не учитывает времени прохождения теплового фронта до границы раздела металл — покрытие и времени установления равновесной температуры на внешней поверхности покрытия ввиду их малости. Соотношение (46) весьма удобно благодаря его простоте и достаточно наглядно свидетельствует о связи входящих в него характеристик. Коэффициент теплопроводности k_0 содержится в неявном виде в (46), поскольку $t_0 = d^2 \rho_0 C_p / (6k_0)$ — так называемое время “краткосрочного нагрева” (short times of heating), т. е. время достижения границы раздела металл — покрытие началом теплово-

го фронта. Правда, это соотношение никак не учитывает физических параметров (удельной теплоемкости, толщины, коэффициента теплопроводности) металлического субстрата, находящегося под покрытием.

Вспенивание начинается, когда температура поверхности покрытия достигает значения T^* . Время начала процесса вспенивания t_1 можно оценить исходя из следующего уравнения:

$$t_1 \approx \frac{\rho_0 C_p d}{\dot{q}_0} \left(T^* - T_0 - \frac{\dot{q}_0 d}{3k_0} \right). \quad (47)$$

Из уравнения (47) следует, что длительность первой фазы (начала вспенивания кокса) пропорциональна квадрату толщины исходного покрытия и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности k_0 .

Полновесные уравнения для описания фазы предварительного нагрева (для теплоизолирующих неинтумесцентных покрытий — во всем температурном диапазоне нагрева) уже содержатся в стандартах (см., например, NT FIRE 021–1985 [59]). Так, для вычисления скорости нагрева стальной колонны под теплоизолирующим покрытием предлагается упрощенное выражение:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{k}{d} \frac{F}{A} \frac{1}{\rho C} \frac{1}{1 + \mu/3} (T - T_s) - (e^{\mu/10} - 1) \frac{dT}{dt}, \quad (48)$$

или для коэффициента теплопередачи

$$\alpha = \frac{1}{R} = \frac{k}{d} = \left[\frac{dT_s}{dt} + (e^{\mu/10} - 1) \frac{dT}{dt} \right] \times \frac{A}{F} \rho C (1 + \mu/3) (T - T_s), \quad (49)$$

где A — площадь сечения стальной конструкции, м²;
 C — удельная теплоемкость стали, Дж/(кг·К);
 $C = 540$ Дж/(кг·К);
 d — толщина покрытия, м;
 F — внешний периметр покрытия, м;
 F/A — фактор сечения, м⁻¹;
 R — термическое сопротивление, м²·К/Вт;
 T — температура печи, К;
 T_s — температура стальной конструкции, К;
 t — время с момента начала процесса, с;
 α — коэффициент теплопереноса, Вт/(м²·К);
 k — теплопроводность, Вт/(м·К);
 ρ — плотность стали, кг/м³; $\rho = 7850$ кг/м³;
 μ — отношение теплоемкостей; $\mu = Q_i/Q$;
 Q_i — теплоемкость изоляции, Дж/(м·К);
 $Q_i = Fd C_i \rho_i$;
 C_i — удельная теплоемкость изоляции;
 ρ_i — плотность исходного покрытия, кг/м³;

Q — теплоемкость стальной конструкции, Дж/(м·К); $Q = Acp$.

Работоспособность предварительно вспененных покрытий на углеродной основе применительно к тепловой защите аэрокосмической техники рассмотрена, например, в работе М. Гружица с соавторами [36], где приведен обширный список публикаций по данному вопросу и собственные разработки, касающиеся оценки теплофизических и механических свойств вспененных углеродных материалов.

Фаза действия пенококса

С того момента как фронт с температурой T^* достигает границы раздела с субстратом, скорость нагревания определяется условиями теплопереноса в пенококсе. По аналогии с уравнением (46) температура на границе раздела покрытие – субстрат будет описываться соотношением

$$T \approx T^* + \frac{\dot{q}_0 (t - t_2)}{\rho_f C_p D}, \quad (50)$$

где t_2 — время достижения фронтом субстрата;
 D — толщина вспененного покрытия.

Задавшись некой предельной температурой из уравнения (10), можно определить время достижения пенококсом этой предельной температуры: $T = T_{\text{пред}}$. Очевидно, что уравнения (46) и (50) подобны, разница только в членах $\rho_f D$ и $\rho_0 d$. Авторы, рассматривая характеристики одной из изученных ими борсадержащих рецептур NASA, полагают, что скорость нагрева после вспенивания должна быть больше, чем до вспенивания. По-видимому, это утверждение справедливо только для составов покрытий с малыми коэффициентами вспенивания порядка 5.

Фаза вспенивания

Представление эффекта расширения (вспенивания) через движение в противоположные стороны внешней границы вспенивающегося покрытия и фронта вспенивания позволило авторам получить простое соотношение для коэффициента вспенивания σ :

$$\sigma = D/d = \rho_0 m_f / (\rho_f m_0). \quad (51)$$

Уравнение (51) связывает коэффициент вспенивания с остаточной массой и плотностью пенококса: чем больше остаточная масса и меньше плотность пенококса, тем больше коэффициент вспенивания.

Авторы приводят полную расчетную термограмму нагрева стального субстрата под огнезащитным покрытием в координатах (рис. 17):

$$\frac{T - T_0}{T^* - T_0} = \frac{tk_f}{\rho_f C_p d^2}.$$

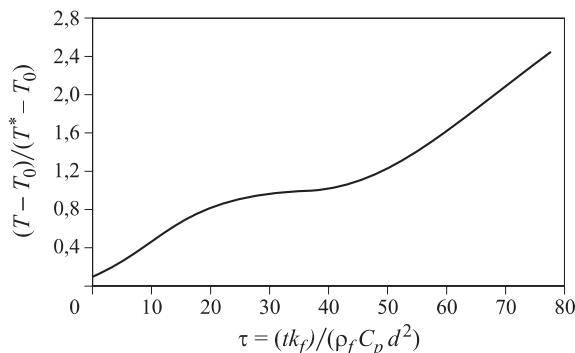


Рис. 17. Термограмма нагрева субстрата на основе модельного предсказания [3]

И далее они подробно обсуждают физические подробности процесса движения фронта к субстрату в связи с представленной термограммой. Действительно, на кривой на рис. 17 видны все три фазы нагрева стального субстрата: участок 1 — до вспенивания; участок 2 — плато; участок 3 — после вспенивания. К сожалению, авторы, рассматривая термограмму, не указывают ни аналитическую базу (уравнение), ни использованные значения параметров.

Позднее Дж. Букмайстер и др. [7] подробно описали физическую модель, а также процедуру получения решений и свели аналитические решения к безразмерной форме. При построении математического описания они использовали подход Стефана, приняв, что наружная поверхность фиксирована и движется относительно нее только внутренний фронт вспенивания, что значительно облегчает возможности численного анализа.

Рассмотрению задач типа Стефана, т. е. математического моделирования процессов тепло- и массопереноса с фазовыми переходами, в настоящее время посвящено достаточно большое количество литературы, например [92, 107]. В современных публикациях, связанных с задачами Стефана, основное развитие при исследовании тепловых процессов связывается с совершенствованием математических моделей и вычислительных схем. Одним из первых приближенных методов был метод конечных разностей, затем более популярным стал метод конечных элементов. К сожалению, наглядные аналитические выражения для стефановской задачи отсутствуют.

Скорость движения фронта термического разложения u при постоянной температуре T_p А. А. Коптелов с соавторами [99] описывают соотношением вида:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + C\rho u \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (53)$$

при граничном и начальном условиях:

$$T(x=0, \tau) = T_p; \quad T(x, \tau=0) = T_0. \quad (54)$$

Для температуры зоны неразложившегося материала они дают соотношение (при постоянных значениях коэффициента теплопроводности k , постоянных удельной теплопроводности C , плотности ρ и температуропроводности $\alpha = k/(C\rho)$):

$$T = T_0 + (T_p - T_0) \exp \left[-\frac{u(x - u\tau)}{\alpha} \right]. \quad (55)$$

В конечном счете взаимосвязь между скоростью движения фронта разложения и температурой разложения авторы дают в виде:

$$u^2 = -\frac{Z\alpha}{(T_p - T_0) \ln \omega} \int_{T_0}^{T_p} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dT, \quad (56)$$

где $\omega = (\rho - \rho_k)/(\rho_0 - \rho_k) = (m - m_k)/(m_0 - m_k)$;

m_0 , m и m_k — начальная, текущая и конечная массы образца, которые, как и E , Z и n , могут быть определены из термогравиметрических измерений.

Полученное приближение показывает, что скорость движения фронта обратно пропорциональна корню квадратному из температуры разложения. Поскольку скорость процесса разложения зависит от величины внешнего теплового потока, выделяемого (поглощаемого) тепла (энергии активации), то из данного соотношения очевидно, что в толстослойных покрытиях скорость движения фронта может изменяться.

4.3. Краткие выводы

Как справедливо замечает Дж. Букмайстер и др. [7], существуют два важных вопроса при разработке огнезащитных вспенивающихся материалов. Первый: какими свойствами материал должен обладать, чтобы его эксплуатационные характеристики были оптимальны? Второй: как эти свойства могут быть достигнуты? Второй вопрос — забота химика, который должен использовать эмпиризм, практический опыт и интуицию, чтобы на него ответить. Первый вопрос — из области механизмов процессов; здесь, безусловно, много значит эмпирическое знание, но несомненно, что математическое моделирование позволит обеспечить полное понимание физики явления, связи состава со свойствами материала и последних, в свою очередь, с эксплуатационными характеристиками.

Температурная зависимость нагрева во времени металлического субстрата под огнезащитным покрытием состоит, как известно, из трех участков. На 1-м происходит нагрев исходного покрытия с достаточно высоким коэффициентом теплопроводности в течение короткого времени вплоть до начала физико-химических превращений на внешней по-

верхности. На 2-м участке фронт физико-химических превращений движется с некоторой скоростью сквозь толщу покрытия; время его прохождения и определяет длину плато (2-го участка термограммы). На 3-м участке термограммы нагрев металлической подложки происходит через слой вспененного пенококса большой толщины с малой удельной теплоемкостью и низким коэффициентом теплопроводности от температуры превращений до предельной температуры.

С точки зрения математики задачи такого рода сводятся к описанию движения фронта фазового превращения в среде и относятся к так называемым задачам Стефана. В задачах такого рода используют два способа реализации фазового перехода. Согласно первому из них фазовый переход локализован на поверхности-фронте; согласно второму — фазовое превращение происходит на протяженной области в спектре температур. В рассмотренных выше работах для фронта фазового превращения принято приближение в виде бесконечно тонкого слоя.

В главе представлены уравнения, описывающие кинетику нагрева на 1-м и 2-м участках. В принципе описание поведения покрытий на этих участках относится к классическим задачам теплопроводности. Ценность выполненных работ в том, что в них решены задачи теплопроводности применительно к конкретным вспенивающимся системам на основе независимо измеренных параметров и показано хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных.

Сам по себе вывод о природе фронта превращений очень продуктивен, потому что завершает прежние дискуссии по проблеме низкоскоростной температурной проводимости и открывает новые возможности для получения научных и практических результатов. Вместе с тем разработанная аналитика достаточно сложна для обработки экспериментальных данных и пока еще не состоянии ответить на злободневные вопросы. Например, как влияет во всем практически достичимом диапазоне кратность пены на длину плато? Почему в случае покрытий на основе натрий-силикатных составов плато термограмм нагрева стальных подложек строго горизонтальное, а в случае органофосфатных составов происходит нагрев субстрата, хотя и с малой скоростью? По какому закону должна изменяться длина плато с увеличением толщины исходного покрытия? Являются ли достигнутые на сегодня показатели огнезащитной эффективности вспенивающихся покрытий физическим пределом для таких систем?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К сожалению, замечание Х. Вандерсала [73] о том, что фундаментальные исследования в области пенообразования кокса практически не публикуются, а исключение представляет лишь Monsanto Company, остается актуальным и 35 лет спустя. Тем не менее изложенный выше материал свидетельствует о том, что за последние 35 лет имело место накопление большого объема экспериментальных данных и не-безуспешное осмысление их с позиций современных представлений физической химии. Детальные выводы по существующим представлениям в физико-химии органофосфатаммонийных составов и сводки полученных результатов приведены выше в заключениях глав 2–4. Здесь мы перечислим вопросы, изучение которых представляется нам важным, прежде всего, с прикладной точки зрения.

1. Согласно литературным данным кратность вспенивания может составлять от нескольких до 200 единиц. Как зависит теплопроводность пенококса от кратности пенококса во всем ее возможном диапазоне? Если эта зависимость нелинейна, то какова оптимальная величина кратности пены? Если эта зависимость нелинейна, то в этом (и только в этом случае) есть резон для покрытий малой толщины использовать составы с высоким коэффициентом вспенивания, а для толстослойных покрытий более устойчивыми могут оказаться составы с малым коэффициентом вспенивания.

2. Каково оптимальное количество газообразующего агента, с учетом того что большая часть газообразных продуктов неизбежно рассеивается? Существуют ли оптимальные размеры ячеек пенококса с точки зрения теплопроводности и механической устойчивости вспененного кокса?

3. Самым малоизученным процессом в формировании пенококса на основе органофосфатаммонийных составов является отверждение коксовоячеистой структуры после вспенивания. Почему и как происходит гелеобразование и отверждение вспененного кокса? Каким образом можно регулировать этот процесс?

4. В описании движения фронта превращения и, соответственно, теплового фронта сквозь толщу покрытия актуальным остается описание скорости движения этого фронта и определение характеристик, контролирующих этот параметр.

Настоящий литературный обзор составлен в рамках проекта “Сравнительные исследования влияния природы компонентов вспенивающейся фазы и пленкообразователя на физико-химические превращения в огнезащитных вспенивающихся материалах” как внутренний отчет компании НПП “ТЕПЛОХИМ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alexandrov A. V., Nguyen Q. P., Zitha P. L. J., Currie P. K.* Network Modeling of Foam Flow in Porous Media // Proc. of 3th Euro Conference on Foams, Emulsions and Applications, 2000, Delft. — P. 144–151.
2. *Anderson Ch. E., Wauters D. K.* A thermodynamic heat transfer model for intumescence systems // Int. J. Engng. Sci. — 1984. — Vol. 22, No. 7. — P. 881–889.
3. *Charles E. Anderson, Jerome Dziuk, William A. Mallow, and John Buckmaster.* Intumescence Reaction Mechanisms // Journal of Fire Science. — 1985. — No. 3. — P. 161.
4. *Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R.* Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system // Carbon. — 1993. — Vol. 31, No. 8. — P. 1219–1294.
5. *Bourbigot S.* Doctoral dissertation. Lille // Carbon. — 1995. — Vol. 33, No. 3. — P. 283–1230.
6. *Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R.* Carbonization mechanisms resulting from intumescence. Part II. Association with an Ethylene Terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system // Carbon. — 1995. — Vol. 33, No. 3. — P. 283–294.
7. *Buckmaster J., Anderson Ch., Nachman A.* A model for Intumescence paints // Int. J. Engng. Sci. — 1986. — Vol. 24, No. 3. — P. 263–276.
8. *Butler K. M., Mulholland G. W.* Heat Transfer in an Intumescence Material Using a Three-Dimensional Lagrangian Model. National Institute of Standards and Technology (NIST) and Society of Fire Protection Engineers (SFPE) // International Conference on Fire Research and Engineering (ICFRE) : Proceedings / Lund D. P., Angell E. A. Editor(s). — September 10–15, 1995, Orlando, FL, SFPE, Boston, MA. — P. 261–266.
9. *Butler K. M.* A Numerical Model for Combustion of Bubbling Thermoplastic Materials in Microgravity. National Institute of Standards and Technology. NISTIR 6894. — 2002. — P. 60.
10. *Cagliostro D. E., Ricciello S. R., Clark K. J., Shimizu A. B.* Intumescence coating modeling // J. Fire and Flammability. — 1975. — Vol. 6. — P. 205–221.
11. *Camino G., Grassie N., McNeill I. C.* Influence of Fire Retardants, Ammonium Phosphate, on the Thermal Degradation of Poly(methyl Methacrylate) // Journal of Polymer Science. Pol. Chem. Ed. — 1978. — Vol. 16. — P. 95–106.
12. *Camino G., Grassie N., McNeill I. C.* // J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. — 1978. — Vol. 16. — P. 95.
13. *Camino G., Costa L., Trossarely L.* Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part I: Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures // Polym. Degrad. & Stab. — 1984. — Vol. 6. — P. 243–252.
14. *Camino G., Costa L., Trossarely L.* Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part II: Mechanism of Action in Polypropylene-Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures // Polym. Degrad. & Stab. — 1984. — Vol. 7. — P. 25–31.
15. *Camino G., Costa L., Trossarely L.* Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part III: Effect of Urea on Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol System // Polym. Degrad. & Stab. — 1984. — Vol. 7. — P. 221–229.
16. *Camino G., Costa L., Trossarely L., Costanzi F., Landini G.* Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part IV: Evidence of Ester Formation in Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures // Polym. Degrad. & Stab. — 1984. — Vol. 8. — P. 13–22.
17. *Camino G., Costa L., Trossarely L.* Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part V: Mechanism of Formation of Gaseous Products in the Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate // Polym. Degrad. & Stab. — 1985. — Vol. 12. — P. 203–211.
18. *Camino G., Costa L., Trossarely L., Costanzi F., Pagliari A.* Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part VI: Mechanism of Ester Formation in Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures // Polym. Degrad. & Stab. — 1985. — Vol. 12. — P. 213–228.
19. *Christianson C. J. U. S. 2,681,326 assigned to Sherwin-Williams Company (June 1954).*
20. *Clark K. J., Shimizu A. B., Suchsland K. E., Moyer C. B.* Analytical model of intumescence thermal protection system in a JP-5 fuel fire environment // Aerotherm Final Report No. 76–101, Aerotherm Division, Mountain View, California, 1974.
21. *Costa L., Camino G.* // J. Thermal Anal. — 1988. — Vol. 34. — P. 423.
22. *Deanin R. D.* Foamed Plastics // In: Applied Polymer Science. Second Edition, 1985. — P. 469–494.
23. *De Gennes P. G.* // Rev. Mod. Phys. — 1992. — Vol. 64. — P. 645–648.

24. Delobel R., Le Bras M., Ouassou N., Alistiqsa F. // J. Fire Sci. — 1991. — Vol. 8. — P. 85.
25. Drenckhan W., Hutzler S., Weaire D. Foam physics: the simplest example of soft condensed matter // MODERN TRENDS IN PHYSICS RESEARCH: First International Conference on Modern Trends in Physics Research; AIP Conference Proceedings, 2005. — Vol. 748. — P. 22–28.
26. Drevelle C., Duquesne S., Le Bras M., Lefebvre J., Delobel R. et al. Influence of Ammonium Polyphosphate on the mechanism of Thermal Degradation of an Acrylic Binder Resin // Journal of Applied Polymer Science. — 2004. — Vol. 94, No. 2. — P. 719–729.
27. Drevelle C., Lefebvre J., Duquesne S., Le Bras M., Poutch F., Vouters M., Magnies C. Thermal and Fire Behaviour of Ammonium Polyphosphate/acrylic Coated Cotton / PESFR Fabric // Polymer Degradation and Stability. — 2005. — Vol. 88. — P. 130–137.
28. Duquesne S., Le Bras M., Delobel R., Camino G., Gengembre L. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Ammonium Polyphosphate-Polyurethane System used as Fire-Retardant Additive in EVA // Journal of Fire Sciences. — 2003. — Vol. 21, No. 2. — P. 89–115.
29. Duquesne S., Bourbigot S., Delobel R. Mechanism of Fire Protection in Intumescence Coatings / Proceeding of II European Conference "Fire Retardant Coatings", Berlin, 2007.
30. Epstein P. S., Plessset M. S. On stability of gas bubbles in liquid-gas solutions // J. Chem. Phys. — 1950. — Vol. 18. — P. 1505–1509.
31. Fletcher T. H., Kerstein A. R., Pugmire R. J., Solum M., Grant D. M. A Chemical Percolation Model for Coal Devolatilization: Milestone Report, 1992. — P. 72.
32. Futterer T., Nagerl H. D., Gotzman K. New Intumescence Flame Retardants Based on APP and Phosphate Esters. Stamford, Connecticut: the 13th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, June 2002.
33. Futterer Th. New Developments in Intumescence Fire-Protection-Combinations for Thermoplastic // Proceeding II European Conference "Fire Retardant Coating II". — Berlin, 2007. — P. 69–101.
34. Gay-Lussac J. L. Note on Properties of Salts for Making Fabrics Incombustible // Ann. Chim. — 1821. — Vol. 2, No. 18. — P. 211–217.
35. Giraud St., Bourbigot S., Rochery M., Vroman I., Tighzert L., Delobel R. Microencapsulation of phosphate : application to flame retarded coated cotton // Polymer Degradation and Stability. — 2002. — Vol. 77. — P. 285–297.
36. Grujicic M., Zhao C. L., Biggers S. B., Kennedy J. M., Morgan D. R. Suitability of coal-derived carbon-based foam for use in thermal protection systems of common aero vehicles // Multidiscipline Modeling in Mat. and Str. — 2006. — Vol. XX, No. XX. — P. 1–26.
37. Gupta R., Wall T., Baxter L. // In: Proceedings of An Engineering Foundation Conference on Mineral Matter in Fuels, Hawaii, Kluwer Academic. — Plenum, New York, 1997. — P. 65.
38. Heuser E. // The Chemistry of Cellulose. — Willey, New York, 1944.
39. Jentzsch R., Mangelsdorf R. Aged Intumescence Coatings // Proceeding of II European Conference "Fire Retardant Coatings", Berlin, 2007.
40. Jones G. et al. U. S. 2,523,626 assigned to Albi Manufacturing Company, September 1950.
41. Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Groth K., Harris R., Butler K., Shields J., Kharchenko C., Douglas J. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites // Polymer. — 2004. — Vol. 45. — P. 4227–4239.
42. Kennel Elliot B. at al. Development of continuous solvent extraction processes for coal derived carbon products. — West Virginia University, Quarterly Report, 2006. — P. 113.
43. Klett J., Walls C., Burchell T. High thermal conductivity mesophase pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties // Proceedings of the 43rd International SAMPE Symposium, May 31 – June 4, Anaheim, California, SAMPE, 1998.
44. Khanna Y. P., Pearce E. M. Flammability of Polymers // In: Applied Polymer Sci. ACS symposium series. Second edition. Ed. Tess R. W. — Washington, 1985. — P. 305–319.
45. Kraynik A. M., Reinelt D. A., van Swol F. Structure of random monodisperse foam // PHYSICAL REVIEW E 67, 031403, 2003.
46. Labuschagne Fr. Metal catalysed intumescence of polyhydroxyl compounds // Doctoral Thesis. — University of Pretoria, 2004.
47. Lauring T. A. U. S. 2,594,937 assigned to Minnesota and Ontario Paper Company, April 1952.
48. Levchik G. F., Selevitch A. F., Levchik S. V., Lesniskovich A. I. Thermal behaviour of ammonium polyphosphate – inorganic compound mixtures. Part I: Talc // Thermochimica Acta. — 1994. — Vol. 239. — P. 41–49.

49. Lyons J. W. Mechanisms of Fire Retardation with Phosphorous Compounds: Some Speculations // *J. Fire and Flammability.* — 1970. — Vol. 1. — P. 302–311.
50. Lyons J. W. The Chemistry and Uses of Fire Retardants. — N. Y., 1970. — P. 455.
51. MacNair R. N., Stepler J. T. // *American Duestuff Rep.*, March 1970. — P. 27–36.
52. Marchal A., Delobel R., Le Bras M., Leroy J.-M., Price D. Effect of intumescence on polymer degradation // *Polymer Degrad. and Stabil.* — 1994. — Vol. 44. — P. 263–272.
53. Matzke E. B. // *Am. J. Botany.* — 1946. — Vol. 33. — P. 58.
54. Mauerer O. Properties of Organic Phosphorous Compounds and their Effects on Flame Retardance and Processing of Coatings // Proceeding of II European Conference “Fire Retardant Coatings”, Berlin, 2007.
55. McIntyre Craig R. History of Fire Retardant Wood // ASTM Standartization, June 2003.
56. Myers R. E., Dickens E. D., Evans E. L. // *J. of Fire Sci.* 1985. — Vol. 3. — P. 432–449.
57. Nascimento R. S., Ribeiro S. P. S., Marcondes C. Intumescence flame retardant polymeric materials // Proceedings of Conference “Fire Retardant Coatings III”, Berlin: Vincentz. — P. 87–97.
58. Nielson M. L., Arnold R. W. U. S. 2,680,077 assigned to Monsanto Company, June 1954.
59. Nord Test Method NT FIRE 021. Insulation of steel Structures: Fire Protection, 1985.
60. Oh M. S. // PhD thesis. — Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1985. — P. 445.
61. Olsen J. W., Bechle C. W. U. S. 2,442,706 assigned to Anaconda Wire and Cable, June 1948.
62. Pagella C., Raffaghello F., De Favery D. M. Differential scanning calorimetry of intumescent coatings // *Polymers Paint Colour Journal.* — 1998. — Vol. 188, No. 4402. — P. 16–18.
63. Psomas S. Properties of foam/sand mixtures for tunnelling applications: A thesis submitted for the degree of Master of Science to the University of Oxford, 2001.
64. Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, fourth ed. — McGraw-Hill, New York, 1987. — P. 741.
65. Scholz H. A., Savill E. E. U. S. 2,566,964 assigned to US Gypsum Company, September 1951.
66. Senses N. *Foam Structures: A Comparative Structural Efficiency Analysis Based on the Building Case “Watercube”*. — Vienna, 2007. — P. 91.
67. Solomon P. R., Best P. E., Yu Z. Z., Charpenay S. // *Energy.* — 1992. — Vol. 6. — P. 143.
68. Suuberg E. M. // In: *Chemistry of Coal Conversion* / R. H. Schlobert (Ed.). — Plenum, New York, 1985. — P. 67.
69. Taylor A. P., Sale F. R. // *Polymers Paint Colour Journal.* — 1992. — Vol. 182. — P. 122.
70. The Kelvin Problem: *Foam Structures of Minimal Surface Area*, edited by D. Weaire. — Taylor and Francis, London, 1996.
71. Tramm H., Clar C., Kuhnel P., Schuff W. US Pat. 2,106,938 assigned to Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Feb. 1938.
72. Troitzsch J. H. Methods for the fire protection of plastics and coatings by flame retardants and intumescence systems // *Progress in Organic Coatings.* — 1983. — Vol. 11. — P. 41–69.
73. Vandersall H. L. Intumescence Coating Systems. Their Development and Chemistry // *J. Fire and Flamm.* — 1971. — No. 2. — P. 97–140.
74. Wang Z., Han E., Ke W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating // *Progress in Organic Coatings.* — 2005. — Vol. 53. — P. 29–37.
75. Weaire D., Hutzler S. *The Physics of Foams*. — New York, USA: Oxford University Press, 1999.
76. Wilson I. V., Marotta R. U. S. 2,600,455 assigned to Monsanto Company, June 1952.
77. Weil E. D. Phosphorous flame retardant. *Encyclopedia of Chemical Technology* by Othmer K. 4th Ed. // *J. Wiley and Sons. New York.* — 1993. — Vol. 10. — P. 976–998.
78. Wilson I. V., Marotta R. U. S. 2,600,455 assigned to Monsanto Company, June 1952.
79. Yu J., Lucas J., Wall T., Liu G., Sheng Ch. Modeling the development of char structure during the rapid heating of pulverized coal // *Combustion and Flame.* — 2004. — Vol. 136. — P. 519–532.
80. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. под ред. З. М. Зорина. — М. : Изд-во “Мир”, 1979. — С. 568.
81. Амелькин С. В., Ахметов А. Т., Губайдуллин А. А., Шнайдер А. В. Некоторые особенности пенообразования в пористой среде // Нефтегазовое дело. — 2006. — С. 1–14.
82. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. — М. : Наука, 1981.
83. Баженова Е. Н. Математическое моделирование физико-химических процессов во вспучивающихся огнезащищенных полимерных материалах : автореф. канд. ... физ.-мат. наук. — Ижевск: Ижевский гос. техн. ун-т., 2002. — 23 с.

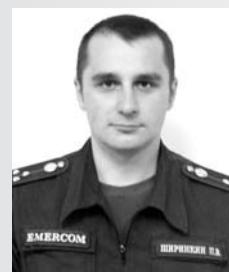
84. Берлин Ал. Ал. Макрокинетика // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 3. — С. 48–54.
85. Вахитова Л. Н., Калафат К. К., Лагушкин М. П., Фещенко П. А. Армирование вспученного слоя огнезащитных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2007. — № 7–8. — С. 81–85.
86. Вилкова Н. Г. Коллоидно-химические свойства полиэдрических пен и эмульсий : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М. : МГУ, 2006.
87. Вильямс Дж. Горючесть полимерных композиционных материалов // В кн. : Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. М. Ричардсона ; пер. с англ. П. Г. Бабаевского и др. — М. : Химия, 1980. — С. 336.
88. Гаращенко А. Н., Страхов В. Л., Рудзинский В. П., Казиев М. М. Методика расчетов толщин огнезащитных покрытий на основе минеральных вяжущих для строительных конструкций из металла (на примере покрытия СОТЕРМ-1М) // Пожаровзрывобезопасность. — 2005. — Т. 14, № 4. — С. 16–21.
89. Гибов К. М. Ингибирование процессов горения полимеров и создание огнезащитных вспенывающихся покрытий : дис. ... д-ра хим. наук. — Алма-Ата : ИХН АН КазССР, 1986.
90. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. — М. : Химия, 1979. — 272 с.
91. Гнедин Е. В., Гитина Р. М., Шулындина С. В. Исследование фосфорсодержащих вспучивающихся систем в качестве замедлителей горения полипропилена // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1991. — Т. 33. — С. 621–626.
92. Гусейнов Ш. Э. Метод сведения обобщенной задачи Стефана к нелинейному интегро-дифференциальному уравнению типа Вольтерра // Computer Modelling and New Technologies. — 2006. — Vol. 10, No. 2. — P. 57–67.
93. Еремина Т. Ю., Бессонов Н. М., Дьяченко П. В. К вопросу оценки коэффициента эффективной теплопроводности вспученных составов // Пожаровзрывобезопасность. — 2000. — Т. 9, № 3. — С. 15–17.
94. Жданов Г. С., Хунджуа А. Г. Лекции по физике твердого тела: принципы строения, реальная структура, фазовые превращения. — М. : Изд-во МГУ, 1988. — 231 с.
95. Исаков Г. Н. Некоторые вопросы исследования и прогнозирования свойств вспучивающихся материалов для систем тепло- и огнезащиты. 4-й Международный форум по тепло- и массо-переносу. — Минск : Изд-во ИТМО, 2000. — Т. 8. — С. 111–115.
96. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. — М. : Химия, 1976. — 158 с.
97. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. — М. : Химия, 1980. — 274 с.
98. Kodolov V. I., Kuznetsov A. P., Nikolaeva O. A., Shayakhetova E. Sh., Makarova L. G., Shabanova I. N., Khokhriakov N. V., Volkova E. G. Investigation of metal-carbon tubulenes by x-ray photo-electron spectroscopy and electron microscopy // Surface and Intersurface Analysis. — 2000. — Vol. 32. — P. 10–14.
99. Коптелов А. А., Зеленев Ю. В., Хромов В. И. Расчет необходимых толщин разлагающихся теплозащитных покрытий на основе полимеров // Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46, вып. 1. — С. 70–74.
100. Копылов В. В., Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А. и др. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Под ред. А. Н. Праведникова. — М. : Химия, 1986.
101. Корнев К. Г. Пены в пористых средах. — М. : Физматлит, 2001. — 192 с.
102. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Пер. с англ. Беленького А. Я. и Темкина Д. Е. ; под ред. Ройтбурда. — М. : Мир, 1978. — С. 806.
103. Левчик Г. Ф., Левчик С. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. Влияние пентaborата аммония на горение и термическое разложение полиамида 6. Вести АН Беларуси. Сер. хим. наук. № 3. — Минск, 1995. — С. 34–39.
104. Ленилина Р. Г., Смирнова Н. М. Термограммы неорганических фосфорных соединений. — Л. : Наука, 1984.
105. Ненахов С. А., Пименова В. П. Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. — 2009. — Т. 18, № 7. — С. 51–58.
106. Ненахов С. А., Пименова В. П. Влияние концентрации газообразующего агента на закономерности развития пенококса огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 3. — С. 14–26.

107. Павлов А. Р. Математическое моделирование процессов тепломассопереноса и температурных деформаций в строительных материалах при фазовых переходах. — Новосибирск : Наука, 2001. — С. 176.
108. Решетников И. С., Антонов А. В., Халтуринский Н. А. Математическое описание горения интумесцентных полимерных систем // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 6. — С. 48–67.
109. Рубан Л. В., Заиков Г. Е. Роль интумесценции в проблеме огнезащиты полимеров // Текстильная химия: электронный журнал. <http://www.textileclub.ru/index.php?option=articles&Itemid=3>.
110. Страхов В. Л., Чубаков Н. Г. Расчет температурных полей во вспучивающихся материалах // Инженерно-физический журнал. — 1983. — Т. 45, № 3. — С. 472.
111. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Рудзинский В. П. Математическое моделирование работы и определение комплекса характеристик вспучивающейся огнезащиты // Пожаровзрывобезопасность. — 1997. — Т. 6, № 3. — С. 21–30.
112. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Рудзинский В. П. Моделирование работы теплозащиты с учетом взаимосвязи физико-химических превращений со структурой и свойствами ее материала // Вопросы оборонной техники. — 1998. — Сер. 15, вып. 1. — С. 118.
113. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Кузнецов Г. В., Рудзинский В. П. Тепломассообмен в тепло- и огнезащите с учетом процессов термического разложения, испарения-конденсации, уноса массы и вспучивания-усадки // Матем. моделирование. — 2000. — Т. 12, № 5. — С. 107–113.
114. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Кузнецов Г. В., Рудзинский В. П. Математическое моделирование теплофизических и термохимических процессов при горении вспучивающихся огнезащитных покрытий // Физика горения и взрыва. — 2001. — № 2. — С. 43–47.
115. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М. : Химия, 1975.
116. Франк-Каменецкий Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — 4-е изд. — Долгопрудный : ИД "Интеллект", 2008. — 408 с.
117. Физический энциклопедический словарь. Т. 3. — М. : Советская энциклопедия, 1963. — 600 с.
118. Чернов А. А., Кедринский В. К., Давыдов М. Н. Спонтанное зарождение пузырьков в газонасыщенном расплаве при его мгновенной декомпрессии // Прикладная механика и техническая физика. — 2004. — Т. 45, № 2. — С. 162–168.
119. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. — М. : Химия, 1986. — 256 с.
120. Шуклин С. Г., Кодолов В. И. Влияние углерод-металлсодержащих тубулевов на структуру пенококсов // Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46, № 1. — С. 77–81.
121. Шуклин С. Г., Кодолов В. И., Клименко Е. Н. Вспучивающиеся покрытия и процессы, протекающие в них // Химические волокна. — 2004. — № 3. — С. 33–37.
122. Шуклин С. Г., Дирик А. А., Быстров С. Г., Кузнецов А. А., Кодолов В. И. Регулирование структуры пенококсов путем введения в огнезащитные вспучивающиеся покрытия углеродных металлсодержащихnanoструктур // Химические волокна. — 2004. — № 3. — С. 28–33.

Материал поступил в редакцию 3 июня 2010 г.
Электронный адрес авторов: nenakhov.st@list.ru.



А. А. Таранцев
д-р техн. наук, профессор, профессор
Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС
России, Заслуженный работник высшей
школы РФ, г. Санкт-Петербург, Россия



П. В. Ширинкин
старший преподаватель
Санкт-Петербургского
университета ГПС МЧС России,
г. Санкт-Петербург, Россия

УДК 614.84

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ К РЕШЕНИЮ ПОЖАРНО-ТАКТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Рассмотрены основные положения теории нечетких множеств и подходы к решению прикладных задач, в частности пожарно-тактических.

Ключевые слова: теория нечетких множеств; закон распределения; функция распределения; алгебраические действия; нечеткая величина; подвоз воды; тушение пожара.

Введение

Теория нечетких множеств (ТНМ) [1–3] нашла широкое применение в решении большого круга задач. Основной идеей ТНМ является описание нечеткой величины (НВ) x в виде функции принадлежности ($\Phi\pi$) μ_x . $\Phi\pi$ обладает следующими свойствами: она неотрицательна и лежит в пределах $\mu_x \in [0, 1]$.

В отличие от своего аналога в теории вероятности (ТВ) [4] — плотности распределения случайной величины, когда требуется наличие значительной выборки статистических данных и их соотнесение с известным законом распределения [5], $\Phi\pi$ для НВ строится с использованием экспертных методов [6].

К настоящему времени в ТНМ наиболее развит раздел, связанный с нечеткой логикой, и меньше раздел, посвященный алгебраическим действиям с НВ. Кроме того, в этом разделе относительно некоторых действий нет однозначности [3].

В то же время для пожарно-тактических задач [7, 8], в которых используются в основном алгебраические действия, актуальным является применение ТНМ, поскольку многие исходные данные обладают значительной долей нечеткости. Это и скорость движения пожарных автомобилей, и время обработки сообщения о пожаре, и продолжительность выполнения боевых действий по тушению пожаров.

В этой связи в данной работе будут рассмотрены примеры решения пожарно-тактических задач с использованием ТНМ.

1. Порядок построения $\Phi\pi$ для НВ по результатам алгебраических действий

В дальнейшем под алгебраическими действиями над НВ будем понимать функциональные преобразования и операции над парами НВ — сложение, вычитание, умножение, деление и возведение в степень.

В работах [2, 3] приведены примеры сложения и вычитания для НВ, заданных в виде треугольных $\Phi\pi$: $\mu_1(a_1, b_1, c_1)$ и $\mu_2(a_2, b_2, c_2)$.

В случае сложения предлагается попарно складывать левые, средние и правые значения: $\mu_y(a_y, b_y, c_y) = (a_1 + a_2, b_1 + b_2, c_1 + c_2)$; в случае вычитания: $\mu_y(a_1 - c_2, b_1 - b_2, c_1 - a_2)$. Этот достаточно упрощенный подход приемлем для операций сложения, вычитания и даже умножения: $\mu_y(a_1 a_2, b_1 b_2, c_1 c_2)$. Но в случае деления, если полагать $\mu_y(a_1/c_2, b_1/b_2, c_1/a_2)$, $\Phi\pi$ НВ x_2 , являющаяся знаменателем, не должна пересекать нулевого значения. Более того, близость к нулю какого-либо из параметров $\Phi\pi$ знаменателя может привести к некорректному результату.

Подобная ситуация может возникнуть и при функциональных преобразованиях, например, когда $y = 1/x$.

Для преодоления этих трудностей можно пойти по пути использования известных из теории вероятности подходов [4], применяемых при работе с плотностями распределения случайных величин. В частности, для сложения НВ можно использовать принцип композиции, предполагающий взятие двой-

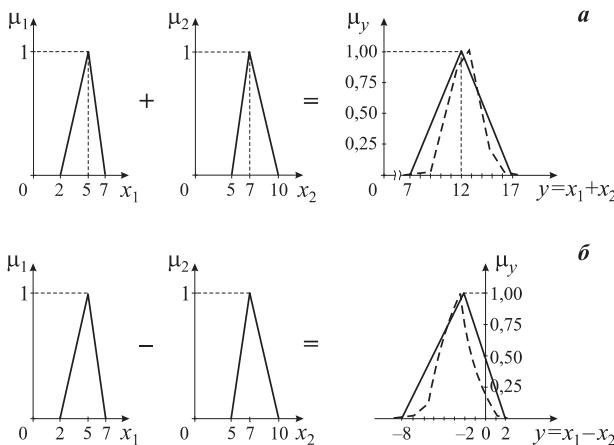


Рис. 1. Построение результирующих ФП при сложении (*а*) и вычитании (*б*) НВ, заданных треугольными ФП, по методу [3] (—) по уточненному подходу с использованием программы “nechet.exe” (---)

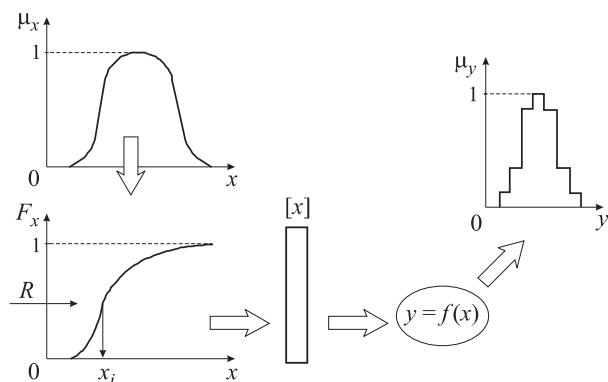


Рис. 2. Порядок нахождения результирующей ФП μ_y при функциональном преобразовании НВ x : F_x — интегральная ФП; R — датчик равномерно распределенных случайных чисел; $[x]$ — вектор смоделированных значений НВ x ; $y = f(x)$ — функциональное преобразование; μ_y — результирующая ФП в виде гистограммы или полигона

ного интеграла по областям задания двух слагаемых величин [4, 5].

На рис. 1 показан пример из [3], когда результирующая ФП получается сложением двух НВ, заданных треугольными ФП. Согласно [3] $\mu_y(7, 12, 17)$. Там же показана ФП, полученная путем композиции этих НВ [4].

Недостатком известных способов [4, 5] работы с НВ является их значительная трудоемкость, требующая большого объема аналитических вычислений. Особенно это ощущается, когда ФП задана ломаными линиями на нескольких интервалах (например, для треугольной ФП их два, для трапецидальной — три).

Выходом из этой ситуации может являться имитационное моделирование [9]. Схематически порядок получения результирующих ФП для функциональных преобразований НВ и алгебраических

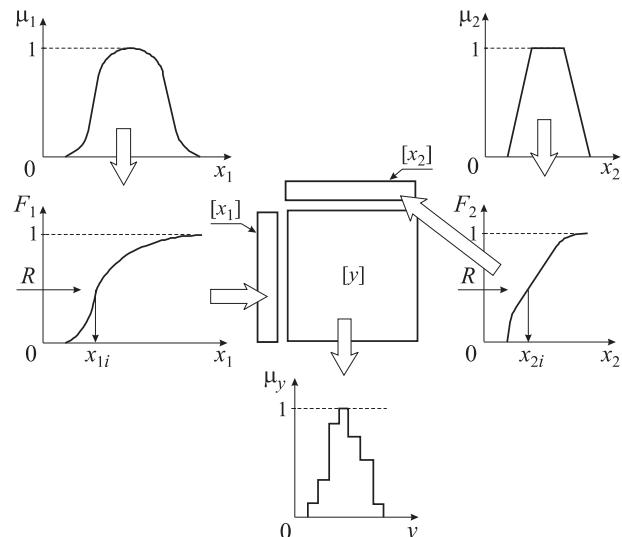


Рис. 3. Порядок нахождения результирующей ФП μ_y при алгебраических действиях с двумя НВ x_1 и x_2 : F_1 , F_2 — интегральные ФП НВ x_1 и x_2 ; R — датчик равномерно распределенных случайных чисел; $[x_1]$, $[x_2]$ — векторы смоделированных НВ x_1 и x_2 ; $[y]$ — матрица НВ y , полученной по алгебраическим действиям с НВ x_1 и x_2 ; μ_y — результирующая ФП в виде гистограммы или полигона

действий с ними в этом случае показан соответственно на рис. 2 и 3.

При этом предполагается использование интегральных ФП:

$$F = \frac{\int_{x_0}^{x_k} \mu(x) dx}{\int_{x_0}^{x_k} dx} \in [0; 1], \quad (1)$$

где x_0, x_k — границы области задания НВ;

$$\mu(x_0) = 0; \mu(x_k) = 1.$$

Особо следует отметить, что при построении результирующей ФП соблюдаются все правила, относящиеся к обычным алгебраическим действиям [10]. Например, при сложении трех НВ x_1, x_2, x_3 будет иметь место следующее:

$$\begin{cases} \mu_{12} = \mu_1 + \mu_2 = \mu_2 + \mu_1; & \mu_y = \mu_{12} + \mu_3 = \mu_3 + \mu_{12}; \\ \mu_{13} = \mu_1 + \mu_3 = \mu_3 + \mu_1; & \mu_y = \mu_{13} + \mu_2 = \mu_2 + \mu_{13}; \\ \mu_{23} = \mu_2 + \mu_3 = \mu_3 + \mu_2; & \mu_y = \mu_{23} + \mu_1 = \mu_1 + \mu_{23}. \end{cases} \quad (2)$$

Результирующие ФП при алгебраических действиях и функциональных преобразованиях получаются в виде гистограммы или полигона [4], которые, в свою очередь, могут использоваться в дальнейших вычислениях.

Для решения подобного вида задач разработана специальная компьютерная программа “nechet.exe”. Результаты построения результирующих ФП для сложения и вычитания двух треугольно заданных НВ $\mu_1(2, 5, 7)$ и $\mu_2(5, 7, 10)$ представлены на рис. 1.

2. Примеры решения пожарно-тактических задач с нечеткими величинами

2.1. Моделирование подвоза воды к месту пожара

Одной из серьезнейших проблем, возникающих при тушении пожаров, является неудовлетворительное водоснабжение, когда [7]:

- водоисточники на месте пожара отсутствуют полностью;
- нет достаточного количества воды в водоисточниках вблизи пожара;
- водоисточники расположены на значительном расстоянии от горящего объекта;
- нет возможности забора воды из имеющихся водоисточников.

Для решения той проблемы в ряде случаев организуется подвоз воды (рис. 4). При этом:

- 1) организуется работа пункта наполнения воды автоцистерн на водоисточнике;
- 2) организуется работа пункта расхода воды на тушение на месте пожара;
- 3) производится расчет требуемого количества автоцистерн для подвоза воды к месту пожара.

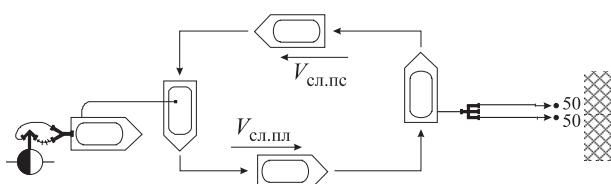


Рис. 4. Схема подвоза воды на тушение пожара ($V = 3,5 \text{ м}^3$, $L = 1 \text{ км}$)

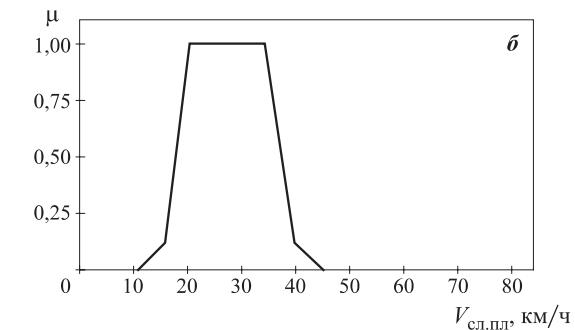
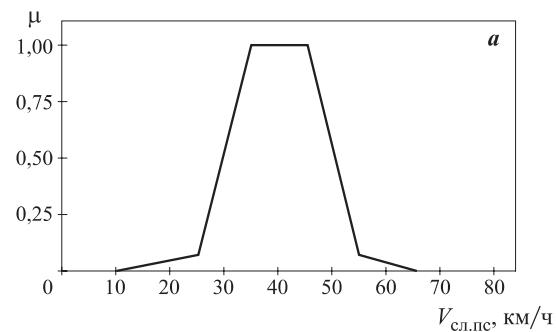


Рис. 5. Функции принадлежности для $V_{\text{сл.пс}}$ (а) и $V_{\text{сл.пл}}$ (б)

Длительность первого цикла подвоза согласно [8] может быть оценена по выражению

$$t_{\text{под}} = t_{\text{сл.пс}} + t_{\text{опр.з}} + t_{\text{зап}} + t_{\text{сл.пл}} + t_{\text{pac}}, \quad (3)$$

где $t_{\text{сл.пс}}$ — время следования автомобиля к пункту наполнения водой, мин;

$t_{\text{опр.з}}$ — время, необходимое для организации пункта наполнения водой, мин;

$t_{\text{зап}}$ — время заправки автомобиля, мин;

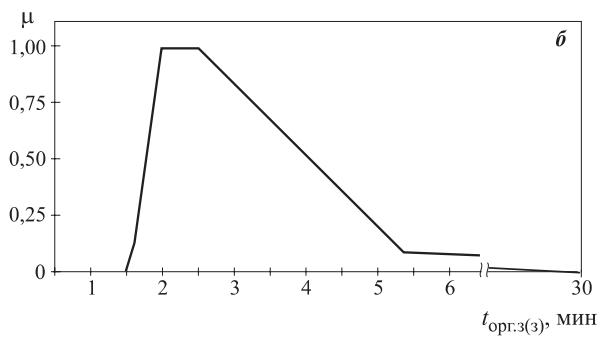
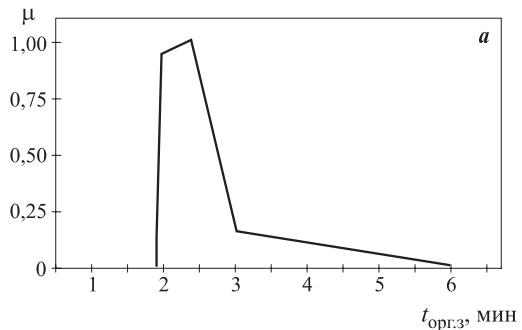


Рис. 6. Функции принадлежности для $t_{\text{опр.з}}$ (а) и $t_{\text{опр.з(3)}}$ (б)

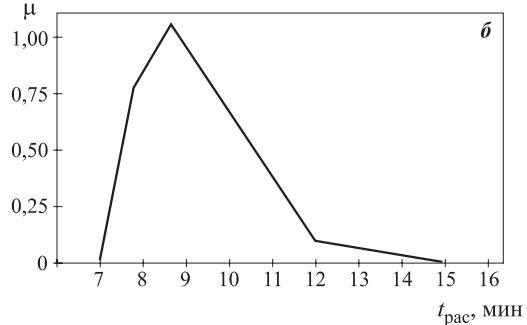
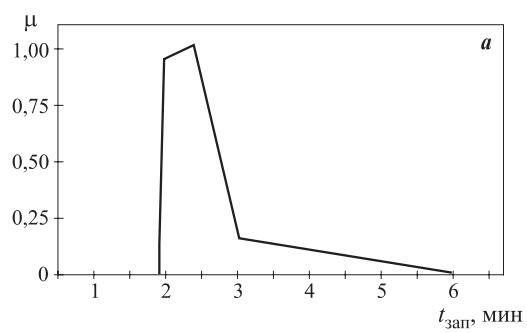


Рис. 7. Функции принадлежности для $t_{\text{зап}}$ (а) и t_{pac} (б)

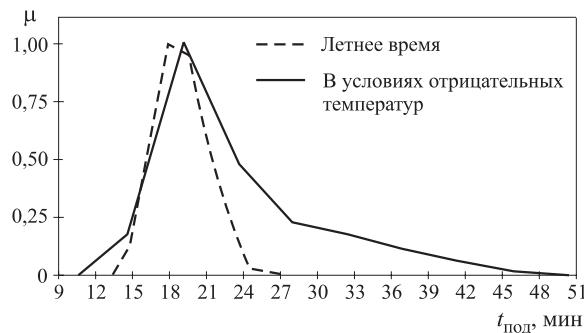


Рис. 8. Результирующая функция принадлежности для времени цикла $t_{\text{под}}$

$t_{\text{сл.пл}}$ — время следования от пункта наполнения к месту пожара, мин;
 $t_{\text{рас}}$ — время, необходимое для расхода воды, мин.
Значения $t_{\text{сл.пл}}$ и $t_{\text{сл.пл}}$, в свою очередь, находятся из выражений:

$$t_{\text{сл.пл}} = (L/V_{\text{сл.пл}}) \cdot 60; \quad (4)$$

$$t_{\text{сл.пл}} = (L/V_{\text{сл.пл}}) \cdot 60, \quad (5)$$

где L — расстояние от пункта наполнения автоцистерн до пункта расхода воды, км;

$V_{\text{сл.пл}}$ — скорость движения пожарного автомобиля к пункту заправки, км/ч;

$V_{\text{сл.пл}}$ — скорость движения пожарного автомобиля к пункту расхода, км/ч.

Практически все слагаемые выражения (3), которые необходимо использовать при предварительном планировании боевых действий по тушению пожаров, а также непосредственно при тушении, очень сложно определить заранее. Даже при достаточно точном определении расстояния L от объекта пожара до водоисточника значения скорости $V_{\text{сл.пл}}$ и $V_{\text{сл.пл}}$, времени $t_{\text{орг.з}}$, $t_{\text{зап}}$ и $t_{\text{рас}}$ могут колебаться в некоторых пределах, в том числе зависеть от времени года.

Это, в свою очередь, делает актуальным применение ТНМ для оценки результирующего значения $t_{\text{под}}$ и принятия решения о необходимом числе АЦ для подвоза воды.

Величины $V_{\text{сл.пл}}$, $V_{\text{сл.пл}}$, $t_{\text{орг.з}}$, $t_{\text{зап}}$ и $t_{\text{рас}}$ можно рассматривать как нечеткие — в виде ФП. Примеры таких ФП приведены на рис. 5–7. С использованием ранее изложенных подходов и применением компьютерной программы “nechet.exe” была построена результирующая ФП для цикла подвоза, которая приведена на рис. 8.

2.2. Моделирование подачи первого ствола на тушение пожара

Другой важной задачей пожарной тактики является оценка времени подачи первого ствола, которое может определяться из выражения

$$t_{\text{п.п.с}} = t_{\text{обн}} + t_{\text{обр.в}} + t_{\text{сб.в}} + t_{\text{сл}} + t_{\text{бр}}, \quad (6)$$

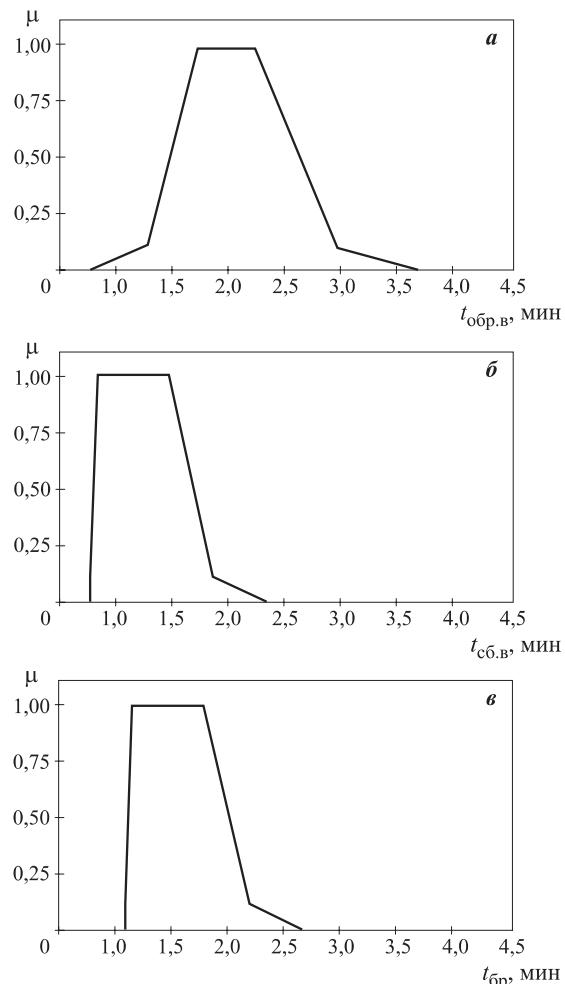


Рис. 9. Функции принадлежности $t_{\text{обр.в}}$ (а), $t_{\text{сб.в}}$ (б) и $t_{\text{бр}}$ (в)

где $t_{\text{п.п.с}}$ — время подачи первого ствола на тушение пожара;

$t_{\text{обн}}$ — время обнаружения возгорания;

$t_{\text{обр.в}}$ — время обработки вызова о пожаре;

$t_{\text{сб.в}}$ — время сбора и выезда караула по сигналу о пожаре;

$t_{\text{сл}}$ — время следования к месту вызова;

$t_{\text{бр}}$ — время боевого развертывания.

В выражении (6) отсчет ведется от поступления сигнала о пожаре в службу “01”, а время следова-

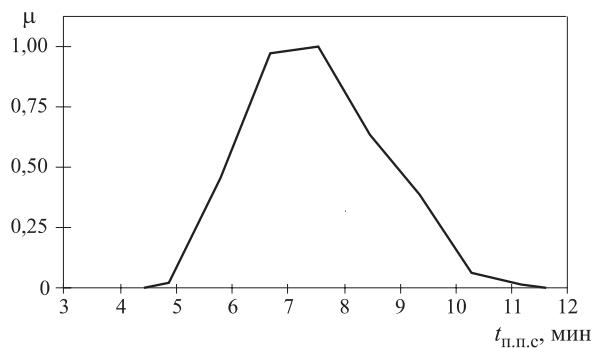


Рис. 10. Результирующая ФП для $t_{\text{п.п.с}}$

ния $t_{\text{сл}}$ определяется так же, как и в предыдущем примере.

Поскольку слагаемые выражения (6) также можно представить в виде НВ (их ФП представлены на рис. 9), то и величина $t_{\text{пп.с}}$ будет нечеткой. С использованием описанного подхода и программы “nechet.exe” ФП результирующего времени имеет вид, представленный на рис. 10.

Время следования описывается такой же ФП, как и $t_{\text{сл.пл}}$ в предыдущем разделе.

Выводы

Таким образом, с использованием ТНМ становится возможным решать широкий круг задач в области пожарной охраны — не только пожарно-тактических, но и многих других, где исходные данные не определены с полной достоверностью. В то же время результирующие ФП значительно снижают уровень неопределенности итога вычислений и могут служить основой для принятия объективных управленческих решений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прикладные нечеткие системы / Под ред. Т. Тэрано, К. Асай, М. Сугэно. — М. : Мир, 1993.
2. Аверкин А. Н., Батыршин И. З. и др. Нечеткие множества в моделях управления и искусственного интеллекта / Под ред. Д. А. Посиелова. — М. : Наука, 1996.
3. Легат А. Нечеткое моделирование и управление. — М. : Бином, 2009.
4. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. Изд. 5-е, стереотип. — М. : Высшая школа, 1998.
5. Таранцев А. А. Случайные величины и работа с ними / Под ред. проф. В. С. Артамонова. — СПб : Изд-во СПБУ ГПС МЧС России, 2007.
6. Добров Г. М. и др. Экспертные оценки в научно-техническом прогнозировании. — К. : Наукова думка, 1974.
7. Иванников В. П., Клюс П. П. Справочник руководителя тушения пожара. — М. : Стройиздат, 1987.
8. Повзик Я. С., Клюс П. П., Матвеев А. М. Пожарная тактика. — М. : Стройиздат, 1990.
9. Советов Б. Я., Яковлев С. А. Моделирование систем. Практикум. — М. : Высшая школа, 1999.
10. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Изд. 4-е. — М. : Наука, 1978.

Материал поступил в редакцию 14 июня 2010 г.

Электронные адреса авторов: t_54@mail.ru, shirinkinpavel@mail.ru.



Издательство «ПЖНАУКА»

Представляет новую книгу

В. Н. Черкасов, В. И. Зыков

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕКТРОУСТАНОВОК :

учебное пособие. — М. : Пожнаука, 2010. — 406 с.

Р е ц е н з е н т ы: Федеральное государственное учреждение

Всероссийский орденом “Знак почета” научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России, кафедры физики и пожарной безопасности технологических процессов Академии ГПС МЧС России.

В учебном пособии рассмотрены общая схема электроснабжения потребителей, классификация электроустановок и причины пожаров от них, а также вероятностная оценка пожароопасных отказов в электротехнических изделиях и пожарная безопасность комплектующих элементов. Приведены нормативные обоснования и инженерные решения по обеспечению пожарной безопасности электроустановок и защите зданий и сооружений от молний и статического электричества.

Учебное пособие предназначено для практических работников в области систем безопасности и может быть использовано для подготовки и повышения квалификации специалистов соответствующего профиля.

121352, г. Москва, ул. Давыдовская, д. 12, стр. 7;
тел./факс: (495) 228-09-03; e-mail: mail@firepress.ru



А. Г. Федорец
канд. техн. наук, доцент,
директор АНО «Институт безопасности
труда», г. Москва, Россия

УДК 614.84

ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ПОЖАРНЫХ РИСКОВ

Приведены результаты анализа адекватности действующей “Методики определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и строениях различных классов функциональной пожарной опасности”. Предлагаются к обсуждению некоторые выявленные ограничения и ошибки. Исследуется влияние параметров, входящих в формулу для расчета индивидуального пожарного риска, а также влияние некоторых организационно-технических мероприятий на расчетную величину пожарного риска.

Ключевые слова: пожарная безопасность; декларирование пожарной безопасности; пожарный риск; оценка пожарного риска.

Введение

Федеральным законом от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ “Технический регламент о требованиях пожарной безопасности” [1] (далее — Технический регламент) определены условия обеспечения пожарной безопасности объектов защиты (ст. 6):

- 1) в полном объеме выполнены обязательные требования пожарной безопасности, установленные федеральными законами о технических регламентах;
- 2) пожарный риск не превышает допустимых значений, установленных настоящим федеральным законом.

Подтверждение соответствия объектов защиты требованиям пожарной безопасности осуществляется, в частности, в формах (ст. 144):

- независимой оценки пожарного риска (аудита пожарной безопасности);
- декларирования пожарной безопасности.

Декларирование пожарной безопасности может проводиться путем декларирования соответствия требованиям технических регламентов, других федеральных законов и нормативных документов без оценки пожарных рисков, а также с оценкой пожарных рисков.

Включение вопроса оценки пожарных рисков в процесс декларирования пожарной безопасности обеспечивает возможность более полного выявления пробелов в организации системы противопожар-

ной защиты. В этом смысле ценной особенностью процесса оценки рисков является то, что подмножество параметров, определяющих расчетное значение пожарного риска, практически не пересекается с подмножеством требований пожарной безопасности, подлежащих декларированию.

Оценка пожарных рисков производится в соответствии с методиками, имеющими статус государственного нормативного требования. В настоящей статье рассматривается “Методика определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и строениях различных классов функциональной пожарной опасности” [2] (далее — Методика). Эта Методика является более простой и применяется намного чаще, чем “Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах” [3]. Методологические основы оценки рисков и направления совершенствования этих методик практически совпадают.

Несмотря на простоту и наглядность Методики, ее практическое применение позволило выявить некоторые недоработки, не позволяющие получить такую оценку пожарного риска, которая не вызывала бы сомнений ни у эксперта, проводящего оценку, ни у заказчика, ни у надзорных или арбитражных органов. Так, например, Методика не является свободной от некоторых фундаментальных несоответствий, которые препятствуют ясному пониманию ее места в общей методологии развития систем обес-

© Федорец А. Г., 2010

печения пожарной безопасности и в деятельности, направленной на снижение показателя гибели людей от воздействия опасных факторов пожара (ОФП).

Рассматриваемые в статье несоответствия следует рассматривать в качестве отражения субъективного взгляда автора на фундаментальные принципы построения систем обеспечения безопасности на основе управления рисками [4]. Эти взгляды основаны на научно-методическом опыте автора в решении проблем обеспечения ядерной взрывобезопасности. Организационно-технические основы обеспечения этих видов безопасности существенно отличаются, но в их основе заложен единый фундамент — концепция приемлемого риска [5].

В этой связи, прежде всего, следует рассмотреть следующие возможные направления совершенствования Методики [2]:

- верификация и уточнение существующего математического аппарата, лежащего в ее основе;
- исследование и расширение возможностей по управлению величиной пожарного риска путем проведения организационно-технических мероприятий, направленных:
 - на обеспечение успешной эвакуации людей из здания;
 - на снижение вероятности возникновения пожара на конкретном объекте защиты (возможно, с учетом имеющейся статистики, но не на основе статистической константы);
- уточнение и формализация методов получения исходных данных и документирования этого процесса;
- уточнение требований к формализации сценариев возникновения и развития пожаров;
- упрощение методик (моделей) математического моделирования термогазодинамических параметров пожара;
- уточнение требований к формализации сценариев процессов эвакуации людей из здания;
- совершенствование и унификация понятийного аппарата и используемых обозначений, единиц измерений и пр.

Целью настоящей статьи является анализ адекватности существующей Методики, правильности заложенного в ней математического аппарата и совершенствование возможностей ее применения для управления пожарными рисками.

Анализ зависимости для определения расчетного значения индивидуального пожарного риска

Общие положения

В соответствии с Техническим регламентом [1] индивидуальный пожарный риск отвечает требуемому, если

$$Q_{\text{в}} \leq Q^{\text{H}}, \quad (1)$$

где $Q_{\text{в}}$ — расчетная величина индивидуального пожарного риска;

Q^{H} — нормативное значение индивидуального пожарного риска; $Q^{\text{H}} = 10^{-6}$ год⁻¹.

В соответствии с Методикой расчетная величина индивидуального пожарного риска $Q_{\text{в}}$ в каждом здании рассчитывается по формуле

$$Q_{\text{в}} = Q_{\text{n}}(1 - R_{\text{an}}) P_{\text{пр}}(1 - P_{\text{э}})(1 - P_{\text{ПЗ}}), \quad (2)$$

где Q_{n} — частота возникновения пожара в здании в течение года; определяется на основании статистических данных;

$R_{\text{ан}}$ — вероятность эффективного срабатывания автоматических установок пожаротушения (АУПТ);

$P_{\text{пр}}$ — вероятность присутствия людей в здании, определяемая на основе учета времени нахождения людей в здании в течение суток;

$P_{\text{э}}$ — вероятность эвакуации людей;

$P_{\text{ПЗ}}$ — вероятность эффективной работы системы противопожарной защиты, направленной на обеспечение безопасной эвакуации людей при пожаре.

В первую очередь возникает вопрос о целесообразности использования для обозначения вероятности букв R и P , если обычно для этой цели в теории вероятности и теории надежности используют только P .

Оценка частоты возникновения пожара в здании

Частота возникновения пожара в здании в течение года Q_{n} определяется на основе статистических данных, приведенных в приложении 1 к Методике [2] (фрагмент приложения 1 представлен в табл. 1).

Методика требует, чтобы при наличии данных о количестве людей в здании проводилась уточненная оценка частоты возникновения пожара Q_y . В случае если таких данных нет или они противоречивы (недостоверны), оценка частоты возникновения пожара производится в расчете на объект защиты в целом. При полном отсутствии статистической информации (например, при невозможности однозначно идентифицировать объект защиты по функциональному назначению в соответствии с приложением 1 к Методике) допускается принимать $Q_{\text{n}} = 4 \cdot 10^{-2}$ для каждого здания. Оценку частотных характеристик возникновения пожара также допускается выполнять исходя из статистических данных, публикуемых в научно-техническом журнале "Пожарная безопасность".

К сожалению, уже становится нехорошим правилом — уделять мало внимания тщательной проработке понятийного аппарата при подготовке прак-

Таблица 1. Статистические данные по частоте возникновения пожара в зданиях

№ п/п	Наименование здания	Частота возникновения пожара в течение года	
		в расчете на одно учреждение	уточненная оценка
1	Детские дошкольные учреждения (детский сад, ясли, дом ребенка)	$7,34 \cdot 10^{-3}$	$9,72 \cdot 10^{-5}$ (в расчете на одного ребенка)
2	Общеобразовательные учреждения (школа, школа-интернат, детский дом, лицей, гимназия, колледж)	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-5}$ (в расчете на одного учащегося)
3	Учреждения начального профессионального образования (профессиональное техническое училище)	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$4,59 \cdot 10^{-5}$ (в расчете на одного ребенка)
4	Учреждения среднего профессионального образования (среднее специальное учебное заведение)	$2,69 \cdot 10^{-2}$	$2,94 \cdot 10^{-5}$ (в расчете на одного ребенка)
5	Учреждения высшего профессионального образования (высшее учебное заведение)	$1,398 \cdot 10^{-1}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$ (в расчете на одного ребенка)

тически всех новых нормативных документов. Методика [2] также следует этой традиции, поскольку в отношении одного и того же объекта применяются понятия “объект защиты”, “здание”, “учреждение”. Поэтому в настоящей статье используется только одно понятие — “объект защиты”, под которым будем понимать здание, по функциональному назначению и классу пожарной опасности соответствующее условиям применения согласно анализируемой Методике.

Отдельно следует остановиться на часто используемом понятии “эффективность”. В общенациональной практике понятие “эффективность” не принято упоминать “всю”, поскольку оно связано с подсчетом расходования ресурсов (калькуляцией затрат). Принято считать, что эффективность — это отношение результата действия к затратам на совершение действия. Из этого определения становится совершенно понятным смысл составных понятий: “эффективное мероприятие”, “эффективная система”, “эффективное решение”. При этом очень сложно определить смысл понятий “эффективное срабатывание” или “эффективный результат”.

В настоящей статье в тех местах, где Методика оперирует понятием “эффективный”, это слово опускается, как не имеющее практического смысла в данном контексте. В то же время при рассмотрении таких сложных систем, как система противопожарной защиты, целесообразно, наряду с параметрами технической надежности, не упускать из виду и параметры функциональной надежности: достоверность определения факта пожара, вероятность ложного срабатывания и др., которые Методика явно не учитывает.

Анализ влияния количества людей на объекте защиты на величину пожарного риска

В формулу для расчета пожарного риска входит сомножитель Q_n — частота возникновения пожара в здании в течение года. Этот показатель определя-

ется на основе статистических данных, приведенных в приложении 1 к Методике [2].

Возможны три варианта определения Q_n :

а) при отсутствии данных о количестве людей на объекте защиты в качестве расчетного принимается значение показателя из столбца 3 приложения 1 к п. 8 Методики — оценки частоты возникновения пожара в расчете на одно учреждение (в Методике обозначения не имеет);

б) при наличии данных о количестве людей на объекте защиты используется уточненная оценка, которая получается путем умножения количества людей, находящихся на объекте защиты, на величину показателя из столбца 4 приложения 1 к п. 8 Методики (в Методике также не обозначен);

в) при отсутствии статистической информации (например, при невозможности идентифицировать объект защиты по функциональному назначению в соответствии с приложением 1) допускается принимать $Q_n = 4 \cdot 10^{-2}$.

Оценку частотных характеристик возникновения пожара также допускается выполнять исходя из статистических данных, публикуемых в научно-техническом журнале “Пожарная безопасность”.

Сам подход к определению частоты возникновения пожара, который не учитывает ни вида строительного материала, ни способа отопления, ни состояния электропроводки, ни состояния системы предотвращения пожара, заслуживает отдельного анализа, хотя некоторые соображения по данному направлению совершенствования Методики ранее уже были предложены автором [6].

Остановимся на некоторых практических аспектах учета частоты возникновения пожара при расчете пожарных рисков. Прежде всего, следует заметить, что существует прямая пропорциональная зависимость между значением Q_n и значением расчетного пожарного риска Q_p . Если при оценке Q_p применялся вариант, учитывающий данные о коли-

честве людей на объекте защиты, то уменьшение количества людей в 2 раза приводит к снижению индивидуального пожарного риска ровно в 2 раза (без учета влияния количества людей на время эвакуации). Если расчетное значение индивидуального пожарного риска превышает допустимое значение в сотни или тысячи раз, то уменьшение количества людей в здании не рассматривается как результативный метод обеспечения требуемого уровня пожарной безопасности.

Если при оценке частоты возникновения пожара использовались варианты “а” или “в”, то $Q_n = \text{const}$ и изменению (управлению) вообще не подлежит.

В формуле для расчета индивидуального пожарного риска частота возникновения пожара Q_n рассматривается совместно с вероятностью нахождения людей на объекте $P_{\text{пр}}$. В зависимости от режима работы объекта защиты значения $P_{\text{пр}}$ могут приниматься от близких к 0 (но не равных, так как отсутствие людей в здании освобождает от необходимости расчета рисков) до 1 (постоянное нахождение состава дежурных сил при отсутствии других людей). Наиболее часто встречается значение $P_{\text{пр}} \approx 0,38$, что соответствует обычному режиму работы офисов. Возможности управления этим показателем крайне ограничены и на практике применяются в исключительных случаях.

Количество людей N на объекте защиты оказывает также существенное влияние на время эвакуации, которое входит в формулу для оценки вероятности успешной эвакуации P_s . Влияние показателя N на величину P_s не может быть выражено аналитически, поскольку в значительной степени зависит от типа объекта защиты, его функционального назначения, принятых объемно-планировочных решений, вида системы оповещения и управления эвакуацией и других параметров. В связи с этим учет влияния параметра N на величину P_s оценивается путем имитационного моделирования процесса эвакуации. Для практически значимых случаев (при изменении N в разумных пределах) эта зависимость также оказывается примерно пропорциональной. Уменьшение количества людей в здании в 2 раза приводит примерно к такому же увеличению показателя P_s . С учетом пропорционального влияния параметра N на величину Q_n уменьшение количества людей в здании в 2 раза приведет к снижению уровня расчетного пожарного риска примерно в 4 раза.

По мнению автора, незаслуженно забытыми оказались методические наработки, реализованные в ГОСТ 12.1.004–91* (приложение 3) [7]. Изложенная в ГОСТ 12.1.004–91* методика действительно излишне сложна для непосредственного примене-

ния в целях подтверждения соответствия. В то же время вполне возможно и допустимо ее упрощение, в частности замена аналитических выражений упрощенными регрессионными зависимостями, полученными путем имитационного моделирования возникновения и развития пожара в зданиях с различными уровнями пожарной безопасности.

Всем известно, что “пожар легче (*дешевле* — Прим. автора) предупредить, чем потушить”. Кроме уточнения степени действительной пожарной опасности здания, учет в формуле для оценки пожарного риска факторов, способствующих (или препятствующих) возникновению пожара, предоставляет управляющему эффективный (т. е. относительно дешевый и результативный) механизм предупреждения ущерба.

Тот же ГОСТ 12.1.004–91* (см. раздел 2) [7] определяет основные направления деятельности по предотвращению пожара: а) предотвращение образования горючей среды; б) предотвращение образования в горючей среде (или внесения в нее) источников зажигания.

Там же приводится перечень из нескольких десятков практических мероприятий, развивающих эти направления обеспечения пожарной безопасности, которые, в частности, включают:

- уменьшение массы и (или) объема горючих веществ и материалов, находящихся одновременно в помещении или на открытых площадках;
- максимально возможное применение негорючих и трудногорючих веществ и материалов;
- применение машин, механизмов, оборудования, устройств, при эксплуатации которых не образуются источники зажигания;
- применение пожаробезопасного оборудования (электрооборудования);
- ликвидацию условий для теплового, химического и (или) микробиологического самовозгорания веществ, материалов, изделий и конструкций;
- уменьшение определяющего размера горючей среды ниже предельно допустимого по горючести;
- периодическую очистку территории, на которой располагается объект, помещений, коммуникаций, аппаратуры от горючих отходов, отложений пыли, пуха и т. п.;
- удаление пожароопасных отходов производства;
- замену легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих (ГЖ) жидкостей на пожаробезопасные технические моющие средства и др.

Высокий организационный уровень системы предотвращения пожара оказывает существенное влияние на вероятность возникновения пожара

(или частоту Q_n), однако Методика эти возможности по снижению риска не учитывает.

Анализ влияния параметров эвакуации на величину пожарного риска

Согласно Методике [2] вероятность эвакуации P_3 рассчитывают по формуле

$$P_3 = \begin{cases} \frac{0,8t_{бл} - t_p}{t_{нэ}}, & \text{если } t_p < 0,8t_{бл} < t_p + t_{нэ} \\ & \text{и } t_{ск} \leq 6 \text{ мин;} \\ 0,999, & \text{если } t_p + t_{нэ} \leq 0,8t_{бл} \text{ и } t_{ск} \leq 6 \text{ мин;} \\ 0,000, & \text{если } t_p \geq 0,8t_{бл} \text{ или } t_{ск} > 6 \text{ мин,} \end{cases}$$

где t_p — расчетное время эвакуации людей, мин;
 $t_{нэ}$ — время начала эвакуации (интервал времени с момента возникновения пожара до начала эвакуации людей), мин;

$t_{бл}$ — время с момента начала пожара до блокирования эвакуационных путей в результате распространения на них ОФП, имеющих предельно допустимые для людей значения (время блокирования путей эвакуации), мин;

$t_{ск}$ — время существования скоплений людей на участках пути (при плотности людского потока на путях эвакуации выше 0,5), мин.

Оставим без рассмотрения особенности расчета отдельных показателей, входящих в анализируемую зависимость, отметив, что их определение представляет наибольшую методическую сложность при расчете индивидуального пожарного риска. Определение времен $t_{бл}$ и t_p осуществляется с использованием специализированных программных комплексов, реализующих тот или иной метод расчета.

В любом случае в результате расчета получают значения параметров $t_{бл}$, $t_{ск}$ и t_p , а в результате анализа системы оповещения и управления эвакуаций — $t_{нэ}$.

Анализ зависимости $P_3(t_{бл}, t_{ск}, t_p, t_{нэ})$ показывает, что возможны три варианта принятия решения:

а) вероятность успешной эвакуации всех людей принимается равной 0 в случае наличия постоянного скопления людей на путях эвакуации либо при $t_p \geq 0,8t_{бл}$ или $t_{ск} > 6$ мин;

б) вероятность успешной эвакуации принимается равной 0,999 при $t_p + t_{нэ} \leq 0,8$ и $t_{ск} > 6$ мин;

в) переходный вариант, при $t_p < 0,8t_{бл} < t_p + t_{нэ}$ и $t_{ск} \leq 6$ мин, дает значения от 0 до значения, близкого к 1.

Рассмотрим характерный для практики случай, когда $t_{нэ} = 3\dots5$ мин, $t_p \gg t_{нэ}$, а $t_{бл} \ll t_p$. Этот случай соответствует варианту "а", при котором вероятность успешной эвакуации равна 0.

Наиболее ожидаемый (желаемый) вариант — вариант "б". Однако в практике применения наибо-

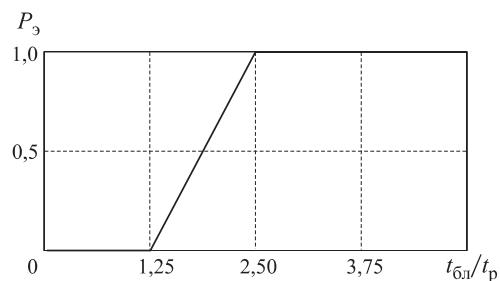


Рис. 1. Влияние соотношения $t_{бл}/t_p$ на вероятность успешной эвакуации

лее простой ("двуухзонной") модели развития факторов пожара этот вариант является редкостью. Чаще всего при наиболее неблагоприятном сценарии развития пожара — $t_{бл} \ll t_p$ и тем более $t_{бл} \ll t_p + t_{нэ}$.

Оценим условия реализации варианта "в". Для этого поделим все части неравенства на t_p . В левой части неравенства получим 1. Рассматривая в качестве предельно достижимого случая $t_p \approx t_{нэ}$, получим предельное значение правой части равным 2.

Таким образом, исходное неравенство преобразуется к виду

$$1 < 0,8 t_{бл}/t_p < 2.$$

Поделив все части неравенства на 0,8, получим:

$$1,25 < t_{бл}/t_p < 2,5.$$

Полученный результат говорит о том, что вероятность P_3 изменяется в пределах 0...0,999 в узком диапазоне изменения соотношения $t_{бл}/t_p = 1,25\dots2,5$ (рис. 1).

Полученный результат, конечно, является очень приближенным, но показательным, поскольку позволяет сделать вывод, что успешная эвакуация людей возможна только в том случае, если время блокирования превышает полное расчетное время эвакуации (включая время оповещения). Возможности управления временем эвакуации, как было показано ранее, очень ограничены, поэтому единственным путем повышения вероятности эвакуации является увеличение времени блокирования.

В большинстве случаев блокирование путей эвакуации раньше всего наступает по фактору ограничения видимости, повышения содержания токсичных веществ в воздухе, снижения содержания кислорода в воздухе.

Увеличение времени блокирования возможно в случае использования негорючих материалов в строительстве и отделке (стен, полов, потолков), снижения пожарной нагрузки (мебель, ковровые покрытия, горючие декоративные элементы и др.), совершенствования системы дымоудаления.

Анализ влияния параметров системы противопожарной защиты на величину пожарного риска

В соответствии с Методикой вероятность эффективной работы системы противопожарной защиты $P_{\text{ПЗ}}$, направленной на обеспечение безопасной эвакуации людей, рассчитывается по формуле

$$P_{\text{ПЗ}} = 1 - (1 - R_{\text{ОБН}} R_{\text{СОУЭ}})(1 - R_{\text{ОБН}} R_{\text{ПДЗ}}),$$

где $R_{\text{ОБН}}$ — вероятность эффективного срабатывания системы пожарной сигнализации (СОБН) (все индексы приведены в соответствии с обозначениями, принятыми в Методике).

Методика указывает, что значение параметра $R_{\text{ОБН}}$ определяется параметрами *технической надежности элементов системы пожарной сигнализации*, приводимыми в технической документации. При отсутствии сведений по параметрам технической надежности допускается принимать $R_{\text{ОБН}} = 0,8$.

Условная вероятность эффективного срабатывания системы оповещения людей о пожаре и управления эвакуацией людей ($R_{\text{СОУЭ}}$) в случае эффективного срабатывания СОБН и условная вероятность эффективного срабатывания системы противодымной защиты ($R_{\text{ПДЗ}}$) в случае эффективного срабатывания СОБН для данного технического решения определяются также данными о технической надежности соответствующих элементов, приводимыми в технической документации. При отсутствии сведений по параметрам технической надежности допускается принимать $R_{\text{СОУЭ}}$ и $R_{\text{ПДЗ}}$ равными 0,8.

Методика предлагает для расчета величины $P_{\text{ПЗ}}$ следующую зависимость:

$$P_{\text{ПЗ}} = 1 - (1 - R_{\text{ОБН}} R_{\text{СОУЭ}})(1 - R_{\text{ОБН}} R_{\text{ПДЗ}}).$$

Рассматриваемая зависимость составлена с учетом формулы (34) приложения 2 к ГОСТ 12.1.004–91* [7]:

$$P_{\text{ПЗ}} = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - R_i),$$

где R_i — вероятность эффективного срабатывания i -го технического решения противопожарной защиты из n технических решений, реализованных на объекте защиты.

К сожалению, первоисточник [7] не разъясняет, что именно имели в виду авторы стандарта под понятием “ i -е техническое решение”, какое место это *техническое решение* занимает в структурной схеме надежности системы противопожарной защиты, в алгоритме ее функционирования.

В целях выяснения адекватности предлагаемой в Методике зависимости рассмотрим возможные структурные схемы построения СПЗ (рис. 2), вари-

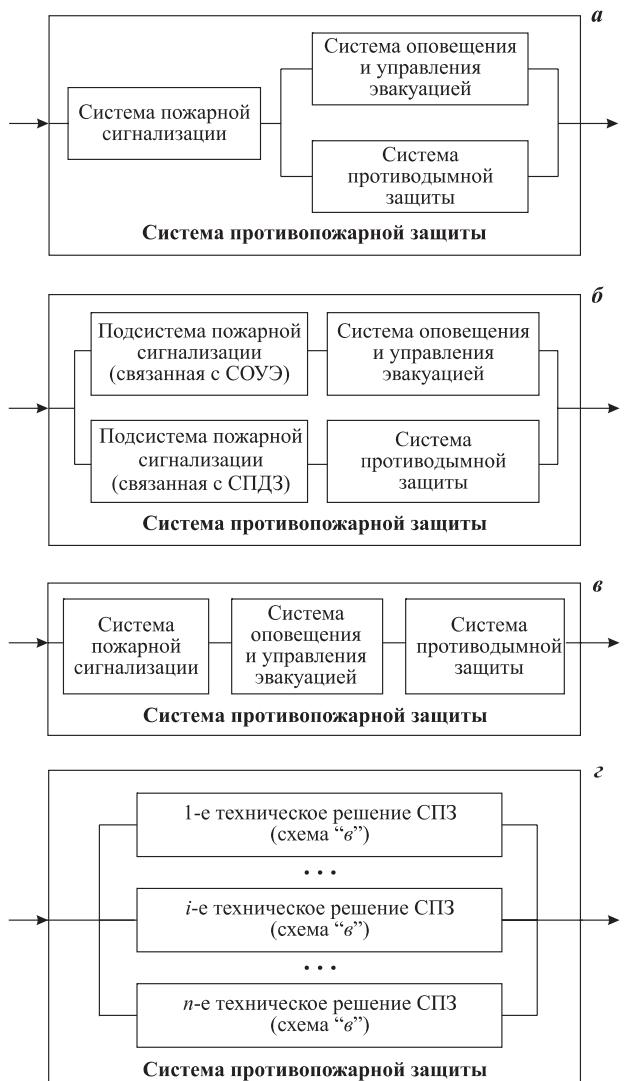


Рис. 2. Структурные схемы систем противопожарной защиты: а — комбинированная с единой системой сигнализации о пожаре; б — комбинированная с независимыми СОБН (в соответствии с Методикой); в — последовательная (нерезервируемая); г — параллельная (резервируемая) [7]

анты (сценарии) функционирования и соответствующие им зависимости $P_{\text{ПЗ}}$ ($R_{\text{ОБН}}, R_{\text{СОУЭ}}, R_{\text{ПДЗ}}$).

В случае реализации первой схемы построения СПЗ (см. рис. 2, а) сценарий ее функционирования заключается в том, что при возникновении пожара срабатывает СОБН, которая одновременно инициирует срабатывание каждой исполнительной подсистемы (СОУЭ или СПДЗ).

Задача СПЗ считается выполненной, если в случае возникновения пожара успешно сработает СОБН и хотя бы одна из систем — СОУЭ или СПДЗ. Этот случай предусматривает в качестве допустимых (успешных) следующие сценарии:

- осуществление эвакуации людей в условиях неконтролируемого задымления (при несрабатывании СПДЗ);

- отсутствие начала эвакуации людей в условиях развития пожара при условии, что СПДЗ сработала и обеспечивает дымоудаление с требуемыми характеристиками.

Такой вариант построения и функционирования СПЗ на практике не применяется и рассматривается в качестве гипотетического только в целях полноты рассмотрения. В данном случае вероятность срабатывания СПЗ

$$P_{\text{ПЗ}} = R_{\text{ОБН}} [1 - (1 - R_{\text{СОУЭ}})(1 - R_{\text{ПДЗ}})].$$

Полученная зависимость напоминает зависимость, приведенную в Методике, но не эквивалентна ей.

Зависимость, предлагаемая Методикой, как это ни удивительно, соответствует схеме построения СПЗ, представленной на рис. 2, б. Особенностью построения такой схемы СПЗ является наличие двух независимых подсистем сигнализации о пожаре, каждая из которых функционально связана только со своей исполнительной подсистемой: или СПДЗ, или СОУЭ. Сценарий функционирования такой СПЗ заключается в следующем: в случае возникновения пожара срабатывают обе СОБН ($R_{\text{СОБН}_{\text{ПДЗ}}}$ и $R_{\text{СОБН}_{\text{СОУЭ}}}$), каждая из которых, отдельно от другой, инициирует срабатывание связанной с ней исполнительной подсистемы (либо СОУЭ, либо СПДЗ соответственно).

Как и в варианте “а”, срабатывание СПЗ признается успешным, если сработала хотя бы одна из подсистем — СОУЭ или СПДЗ.

В предположении, что

$$R_{\text{СОБН}_{\text{ПДЗ}}} = R_{\text{СОБН}_{\text{СОУЭ}}} = R_{\text{ОБН}},$$

вероятность успешного срабатывания СПЗ, действительно, как и в Методике, будет определяться следующим образом:

$$P_{\text{ПЗ}} = 1 - (1 - R_{\text{ОБН}} R_{\text{СОУЭ}})(1 - R_{\text{ОБН}} R_{\text{ПДЗ}}).$$

Сценарий функционирования СПЗ по варианту “в” отличается тем, что факт успешного срабатывания СПЗ заключается в обязательном срабатывании всех подсистем, входящих в СПЗ: СОБН, СОУЭ, СПДЗ. Если отказывает хотя бы одна из систем, считается, что СПЗ свою задачу не выполнила. Вероятность срабатывания СПЗ в случае возникновения пожара при рассматриваемом сценарии

$$P_{\text{ПЗ}} = R_{\text{ОБН}} R_{\text{СОУЭ}} R_{\text{ПДЗ}}.$$

На практике реализуется именно этот случай. Здесь следует обратить внимание, что рассматривается именно *структурная схема надежности системы*, а не ее *структурно-функциональная схема*. Последовательная структурная схема надежности означает, что при любом соединении элементов (последовательном, параллельном, “звездой” или “кольцом”) успешным признается только случай срабатывания всех элементов системы. Отказ любого из элементов (подсистем) считается неприемлемым.

Можно также рассматривать систему противопожарной защиты как систему независимых подсистем (технических решений), каждая из которых обеспечивает обнаружение факта возникновения пожара (ОБН), дымоудаление (ПДЗ), оповещение и управление эвакуацией (СОУЭ). В этом случае (см. рис. 2, г) вероятность срабатывания системы противопожарной защиты, включающей в себя n независимых (резервируемых, дублирующих) подсистем, действительно, будет равна, как указано в формуле (34) [7]:

$$P_{\text{ПЗ}} = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - R_i),$$

или для $n = 2$

$$P_{\text{ПЗ}} = 1 - (1 - R_{\text{ОБН}1} R_{\text{СОУЭ}1} R_{\text{ПДЗ}1}) \times \\ \times (1 - R_{\text{ОБН}2} R_{\text{СОУЭ}2} R_{\text{ПДЗ}2}).$$

В табл. 2 представлены результаты расчета $P_{\text{ПЗ}}$ для различных вариантов схем СПЗ (см. рис. 2). При расчетах предполагалось, что вероятности успешного срабатывания составных подсистем (СОБН, СОУЭ и СПДЗ) равны между собой. Эти вероятности представлены в первой графе табл. 2 и обозначены P_i .

Из расчетов видно, что ошибка при расчете риска в случае принятия варианта “а”, заложенного в основу Методики, вместо варианта “г”, обычно реализуемого на практике, получается существенная (до 70 %). Реальные расчетные значения пожарных рисков для конкретных объектов защиты, как правило, превышают допустимое значение в сотни и тысячи раз. Но, поскольку результаты расчетов в части случаев носят принципиальный правовой характер, даже отличие в 1,5–2 раза может привести к серьезным конфликтам и в некоторых случаях к существенным убыткам для проектных и строительных компаний. Анализ зависимостей, характеризующих варианты “в” и “г”, иллюстрирует “эффективность” применения такого решения по снижению

Таблица 2. Значения вероятностей срабатывания СПЗ при различных вариантах построения и функционирования

P_i	Значения $P_{\text{ПЗ}}$ по вариантам			
	а	б	в	г
0,8	0,7680	0,8704	0,5120	0,7619
0,9	0,8910	0,9639	0,7290	0,9266
0,95	0,9476	0,9904	0,8574	0,9797
0,99	0,9899	0,9996	0,9703	0,9992
0,995	0,9950	0,9999	0,9851	0,9998
0,999	0,998999	0,999996	0,997003	0,999991

пожарного риска, как резервирование (дублирование) СПЗ. Полное параллельное резервирование СПЗ будет стоить организации практически в 2 раза дороже одноканальной системы. При этом повышение надежности (снижение уровня риска) составит не более 50 % от исходного (при самом низком уровне надежности одноканальной системы — 0,8).

В связи с изложенным выше предлагается рассмотреть вопрос о внесении изменений в утвержденную Методику в целях более точного расчета пожарных рисков с учетом практики проектирования и функционирования реальных систем противопожарной защиты, а именно — по варианту “в”.

Учет дублирования СПЗ осуществляется по варианту “г” в соответствии с формулой (34) приложения 2 к ГОСТ 12.1.004–91* [7]. Следует иметь в виду, что эта формула применяется только в случае полного структурного или функционального резервирования СПЗ. Этот вариант возможен при наличии на объекте защиты двух или более независимых (параллельных) систем противопожарной защиты, каждая из которых включает собственную подсистему обнаружения пожара, систему противодымной защиты и систему оповещения и управления эвакуацией.

Выводы

Результаты приведенного в статье анализа не могут считаться бесспорными, поскольку любой

исследователь рассматривает не сам объект (систему, проблему), а его модель, не отражающую в полной мере все свойства объекта. Главная цель этой статьи — в обозначении проблемы применения научно-методических документов в качестве государственных нормативных требований.

Качество проработки нормативных документов в области пожарной безопасности пока еще существенно выше, чем, например, в области охраны и гигиены труда. Тем не менее, объективная ситуация с постоянно снижающимся уровнем квалификации научных кадров ставит на повестку дня вопрос о создании более совершенной системы разработки нормативно-технических документов и проектов нормативных правовых актов. Эта система должна предусматривать участие в нормотворческой деятельности, имеющей отношение к правовому регулированию деятельности хозяйствующих субъектов, не только одной организации, победившей в конкурсе на разработку проекта того или иного документа, но и представителей других научных школ, авторитетных специалистов.

В современных условиях из-за острого дефицита квалифицированных специалистов важной задачей становится исключение возможности выпуска и введение в действие некачественных нормативных документов, особенно если их применение влечет за собой правовые последствия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности : Федер. закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ : принят Гос. Думой 4 июля 2008 г. : одобр. Советом Федерации 11 июля 2008 г. — М. : ФГУ ВНИИПО, 2008. — 157 с.
2. Методика определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и строениях различных классов функциональной пожарной опасности : приложение к Приказу МЧС России от 30 июня 2009 г. № 382 : зарегистрир. в Минюсте РФ 6 августа 2009 г., рег. № 14486 [электронный ресурс]. URL : <http://www.mchs.gov.ru> (дата обращения: 20.06.2010).
3. Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах : приложение к Приказу МЧС России от 10 июля 2009 г. № 404 : зарегистрирован в Минюсте РФ 17 августа 2009 г., рег. № 14541 [электронный ресурс]. URL : <http://www.mchs.gov.ru> (дата обращения: 20.06.2010).
4. Акимов В. А., Лесных В. В., Радаев Н. Н. Риски в природе, техносфере, обществе и экономике / МЧС России. — М. : Деловой экспресс, 2004. — 352 с.
5. Радаев Н. Н., Вишняков Я. Д. Общая теория рисков : учебное пособие для вузов. — М. : ИЦ Академия, 2007. — 368 с.
6. Федорец А. Г. Основные направления совершенствования системы обеспечения пожарной безопасности на основе методологии управления пожарными рисками // Пожаровзрывобезопасность. — 2009. — Т. 18, № 9. — С. 22–30.
7. ГОСТ 12.1.004–91*. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования (с изм. от 21 октября 1993 г.). — Введ. 1992-07-01. — М. : ИПК Издательство стандартов, 2002.

Материал поступил в редакцию 16 июня 2010 г.

Электронный адрес автора: ibt@ohsi.ru.



ООО “Издательство “Пожнаука”
121352, г. Москва, ул. Давыдковская, д. 12, стр. 7
тел./факс: (495) 228-09-03, 445-42-34
e-mail: mail@firepress.ru, firepress@gmail.com
<http://www.firepress.ru>

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

ООО “Издательство “Пожнаука” более 15 лет успешно работает в области информационного обеспечения. На страницах выпускаемой нами учебной, справочной, нормативной и научно-практической литературы публикуется информация для высококвалифицированных специалистов и руководителей. В наших изданиях Вы можете разместить сведения о продукции и услугах, предоставляемых Вашим предприятием.

Научно-техническая литература и периодика, выпускаемые ООО “Издательство “Пожнаука”, распространяются по всей территории Российской Федерации, в странах СНГ, Балтии и в ряде зарубежных стран.

Специализированный журнал “Пожаровзрывобезопасность”

Издается с 1992 г. Периодичность — 12 номеров в год. С октября 2001 г. журнал включен в Перечень периодических научных и научно-технических изданий РФ, рекомендуемых для публикации основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук. В статьях журнала рассматриваются теоретические вопросы и способы практического обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений, технологических процессов и оборудования.

Журнал “Пожарная безопасность в строительстве”

Издается с декабря 2004 г. Полноцветное рекламное научно-практическое издание. Публикует статьи рекламного и аналитического характера, модельный ряд, справочник по фирмам-производителям и услугам. Тематика Приложения посвящена проблемам комплексной безопасности строительных объектов, включая огнестойкость материалов и конструкций, пожаро- и взрывоустойчивость зданий и сооружений, новым технологическим решениям в области пожарной автоматики и сигнализации, а также проблемам сертификации и стандартизации.

Виды рекламы в журнале “Пожаровзрывобезопасность” и расценки на ее размещение

1. Реклама на обложке (полноцветная):
2-я полоса — 28 000 руб. + 1 черно-белая полоса бесплатно;
3-я полоса — 25 000 руб. + 1 черно-белая полоса бесплатно;
4-я полоса — 35 000 руб. + 2 черно-белых полосы бесплатно.
2. Рекламная статья: 1/1 черно-белой полосы — 15 000 руб.
3. Статья обзорно-аналитического, проблемного, научно-технического характера — бесплатно.
4. Рекламные вклейки:

Размер модуля	Стоимость полноцветного модуля, руб.
1/1 полосы (215 × 300 мм)	28 000
1/2 полосы (190 × 137 мм)	15 000

5. Реклама справочного характера (название компании, контактные данные, перечень предлагаемых услуг и продукции — 500 печатных знаков) — 2300 руб.

Тираж: 5000 экз.

Спецпредложение!

Для наших рекламодателей мы предоставляем возможность бесплатного распространения буклетов и листовок на выставках в г. Москве, в которых данный номер журнала будет принимать участие.

**ПРЕДЛАГАЕМ ВАМ СЛЕДУЮЩИЕ ИЗДАНИЯ
В СФЕРЕ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

Август 2010 г.

Авторы	Наименование	ISBN	Цена, руб./экз.
НОВИНКИ			
Книги написаны с учетом требований Федерального закона № 123-ФЗ “Технический регламент о требованиях пожарной безопасности”!			
	Своды правил. Системы противопожарной защиты. — 2009. — 618 с.	978-5-91444-012-8	1500
	Федеральный закон “Технический регламент о требованиях пожарной безопасности”. — 2010. — 150 с.		220
Антоненко А. А., Буцынская Т. А., Членов А. Н.	Основы эксплуатации систем комплексного обеспечения объектов: учебно-справочное пособие. — 2010. — 220 с.	978-5-91444-017-3	380
Бондарь В. А.	Электрооборудование для взрывоопасных и пожароопасных зон производств различных отраслей промышленности. — 2009. — 126 с.	978-5-91444-004-3	220
Корольченко А. Я.	Пожарная опасность материалов для строительства: учебное пособие. — 2009. — 217 с.	978-5-91444-013-5	350
Корольченко А. Я., Загорский Д. О.	Категорирование помещений и зданий по взрыво-пожарной и пожарной опасности. — 2010. — 118 с.	978-5-91444-015-9	250
Корольченко Д. А., Громовой В. Ю.	Огнетушители. Устройство. Выбор. Применение. — 2010. — 94 с.	978-5-91444-014-02	140
Пилигин Л. П.	Прогнозирование последствий внутренних аварийных взрывов. — 2010. — 380 с.	978-5-91444-016-6	450
Смелков Г. И.	Пожарная безопасность электропроводок. — 2009. — 328 с.	978-5-9901554-2-8	540
Черкасов В. Н., Зыков В. И.	Обеспечение пожарной безопасности электроустановок: ученое пособие. — 2010. — 430 с.	Выходит в августе 2010 г.	
Членов А. Н., Буцынская Т. А., Дровникова И. Г., Бабуров В. П., Бабурин В. В., Фомин В. И.	Технические средства систем охранной и пожарной сигнализации: учебно-справочное пособие: в 2 ч. — 2009. — Ч.1. — 316 с.; Ч. 2 — 300 с.	978-5-91444-008-1	950
СУПЕРСКИДКИ			
Баранин В. Н.	Экономика чрезвычайных ситуаций и управление рисками. — 2004. — 332 с.	5-901-283-02-5	70
Корольченко А. Я., Корольченко О. Н.	Средства огнезащиты: справочник. — 2006. — 258 с.: ил.	5-903049-04-4	100
Собурь С. В.	Пожарная безопасность: справочник. — Изд. 2-е, с изм. — 2005. — 292 с.	5-98629-001-1	50
Собурь С. В.	Пожарная безопасность сельскохозяйственных предприятий: справочник. — 2005. — 88 с.	5-98629-004-6	36
Собурь С. В.	Установки пожаротушения автоматические: справочник. — Изд. 4-е, с изм. — 2004. — 408 с.: ил.	5-98629-008-9	50
Теребнев В. В., Артемьев Н. С., Грачев В. А.	Транспорт: наземный, морской, речной, воздушный, метро: учебное пособие. — 2007. — 383 с.	5-903049-09-5	280
Теребнев В. В., Артемьев Н. С., Подгрушный А. В.	Леса, торфяники, лесосклады. — 2007. — 358 с.	5-903049-12-5	280

Авторы	Наименование	ISBN	Цена, руб./экз.
Теребнев В. В., Артемьев Н. С., Подгрушный А. В.	Объекты добычи, переработки и хранения горючих жидкостей и газов: учебное пособие. — 2007. — 325 с.	5-903049-11-7	280
Шароварников А. Ф., Шароварников С. А.	Пенообразователи и пены для тушения пожаров. Состав. Свойства. Применение. — 2005. — 335 с.	5-903049-02-X	120
Бабуров В. П., Бабурин В. В., Фомин В. И.	Автоматические установки пожаротушения: учебно-справочное пособие. — 2009. — 294 с. ГОТОВИТСЯ ПЕРЕИЗДАНИЕ КНИГИ!	978-5-91444-011-1	400
Брушинский Н. Н., Корольченко А. Я.	Моделирование пожаров и взрывов. — 2000. — 492 с.		540
Горшков В. И.	Тушение пламени горючих жидкостей. — 2007. — 268 с.	5-903049-08-7	250
Грачев В. А., Собурь С. В.	Средства индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД): пособие. — Изд. 2-е, с изм. и доп. — 2007. — 224 с.: ил.	5-98629-006-2	345
Грачев В. А., Поповский Д. В., Теребнев В. В.	Газодымозащитная служба: учебно-методическое пособие. — Изд. 2-е, перераб. и доп. — 2009. — 328 с.	978-5-91444-007-4	350
Долговидов А. В., Теребнев В. В.	Автоматические установки порошкового пожаротушения. — 2008. — 322 с.	978-5-91444-005-X	310
Корольченко А. Я.	Процессы горения и взрыва: учебник. — 2007. — 266 с.: ил.	978-5-91444-001-2	450
Корольченко А. Я., Корольченко Д. А.	Основы пожарной безопасности предприятия. Полный курс пожарно-технического минимума: учебное пособие. — 2008. — 314 с.	5-903049-10-9	300
Корольченко А. Я., Корольченко Д. А.	Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник: в 2 ч. — Изд. 2-е, перераб. и доп. — 2004. — Ч. I. — 713 с.; Ч. II. — 774 с.	5-901283-02-3	2500
Корольченко А. Я., Корольченко О. Н.	Средства огнезащиты. — Изд. 2-е, перераб. и доп. — 2009. — 560 с.: ил.	978-5-91444-010-4	540
Корольченко А. Я., Трушкин Д. В.	Пожарная опасность строительных материалов: учебное пособие. — 2006. — 232 с.	978-5-91444-006-7	250
Пилигин Л. П.	Обеспечение взрывоустойчивости зданий с помощью предохранительных конструкций. — 2000. — 224 с.: ил.	5-901283-03-1	240
Собурь С. В.	Заполнение проемов в противопожарных преградах: пособие. — Изд. 2-е, с изм. и доп. — 2006. — 168 с.	5-98629-005-4	90
Собурь С. В.	Краткий курс пожарно-технического минимума: учебное пособие. — Изд. 4-е, с изм. и доп. — 2010. — 320 с.: ил.	978-5-98629-016-4	180
Собурь С. В.	Огнетушители: учебно-справочное пособие. — Изд. 6-е, с изм. — 2009. — 80 с.	978-5-98629-020-1	70
Собурь С. В.	Пожарная безопасность общественных и жилых зданий: справочник. — Изд. 3-е, с изм. и доп. — 2007. — 192 с.: ил.	978-5-98629-014-0	125
Собурь С. В.	Пожарная безопасность предприятия. Курс пожарно-технического минимума: пособие. — Изд. 12-е, перераб. — 2008. — 496 с.: ил.	978-5-98629-023-2	250
Собурь С. В.	Пожарная безопасность промпредприятий: справочник. — Изд. 2-е, с изм. — 2007. — 176 с.	5-98629-013-5	110
Собурь С. В.	Пожарная безопасность: справочник. — Изд. 3-е, с изм. и доп. — 2007. — 272 с.	5-98629-012-7	145
Собурь С. В.	Установки пожарной сигнализации: учебно-справочное пособие. — Изд. 5-е, с изм. и доп. — 2006. — 280 с.	5-98629-003-8	150

Авторы	Наименование	ISBN	Цена, руб./экз.
Теребнев В. В.	Справочник руководителя тушения пожара. Тактические возможности пожарных подразделений: справочник. — 2007. — 256 с.: ил.	5-902604-06-0	330
Теребнев В. В., Артемьев Н. С., Грачев В. А.	Справочник спасателя-пожарного: справочник. — 2006. — 528 с.	5-91017-019-8	385
Теребнев В. В., Артемьев Н. С., Шадрин К. В.	Основы пожарного дела: учебное пособие. — 2006. — 328 с.	5-91017-016-3	390
Теребнев В. В., Грачев В. А., Теребнев А. В.	Организация службы начальника караула пожарной части: пособие. — 2007. — 216 с.: ил.	5-901520-06-8-006-2	340
Теребнев В. В., Грачев В. А., Шехов Д. А.	Подготовка спасателей-пожарных. Пожарно-строительная подготовка: учебно-методическое пособие. — 2008. — 350 с.	5-91017-019-9	460
Теребнев В. В., Подгрушный А. В.	Пожарная тактика. Основы тушения пожаров. — 2008. — 512 с.	5-91017-019-8	595
Теребнев В. В., Теребнев А. В.	Управление силами и средствами на пожаре: учебное пособие. — 2006. — 264 с.	5-98135-009-1	330
Теребнев В. В., Теребнев А. В., Грачев В. А., Шехов Д. А.	Организация службы пожарной части: учебное пособие. — 2008. — 344 с.	5-98629-305-8	460
Теребнев В. В., Теребнев А. В., Подгрушный А. В., Грачев В. А.	Тактическая подготовка должностных лиц органов управления силами и средствами на пожаре: учебное пособие. — 2006. — 304 с.	5-98135-004-0	330
Теребнев В. В., Ульянов Н. И., Грачев В. А.	Пожарная техника: учебное пособие: в 2 т. — 2007. — Т. 1: Пожарно-техническое вооружение. Устройство и применение. — 328 с.; Т. 2: Пожарные машины. Устройство и применение. — 328 с.: ил.	5-91017-016-4 5-91017-016-5	495
Теребнев В. В., Шадрин К. В.	Подготовка спасателей-пожарных. Пожарно-профилактическая подготовка: учебное пособие. — 2007. — 270 с.	5-91017-019-8	420
	Электронная версия комплекта типовых инструкций по пожарной безопасности для руководителя предприятия		980

ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДАНИЙ!

ООО “Издательство “Пожнаука” продолжает подписку на 2010 г. на комплект журналов “Пожаровзрывобезопасность” и “Пожарная безопасность в строительстве”.

	Стоимость, руб.
2-е полугодие 2010 г.	
Комплект журналов “Пожаровзрывобезопасность” (6 номеров) и “Пожарная безопасность в строительстве” (3 номера)	3790
Журнал “Пожарная безопасность в строительстве” (3 номера)	1140

Подписка осуществляется через следующие агентства:

Название организации	Телефон/факс	Адрес	Индекс в каталоге
Агентство подписки и розницы “АПР”	(495) 974-11-11	123995, г. Москва, просп. Маршала Жукова, д. 4	83647
Агентство “РОСПЕЧАТЬ”	(495) 921-25-50	123995, г. Москва, просп. Маршала Жукова, д. 4	83340
Агентство “ИНТЕР-ПОЧТА”	(495) 500-00-60, 684-55-34	129090, г. Москва, пер. Васнецова, д. 4, стр. 2	–
Агентство “УРАЛ-ПРЕСС ХХI”	(495) 789-86-37, 789-86-36	125040, г. Москва, ул. Нижняя Масловка, д. 11-13	–
Агентство “Артос-ГАЛ”	(495) 981-03-24	г. Москва, ул. 3-я Гражданская, д. 3, стр. 2	107564
ООО “Информнаука”	(495) 787-38-73, 152-54-81	125190, г. Москва, ул. Усиевича, д. 20	–
ЗАО “МК-ПЕРИОДИКА”	(495) 672-70-12, 672-72-34	111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 10	–

Образец заявки для оформления заказа на литературу

Название организации (полностью), реквизиты (ИНН/КПП обязательно)
Наименование и количество заказываемой литературы
Вид доставки: • самовывоз; • почтовая (ВНИМАНИЕ! + 25 % от стоимости заказа)
Почтовый адрес, тел./факс, e-mail, контактное лицо

*Желающие сделать заказ в “Издательстве “Пожнаука” (г. Москва)
могут отправить заявку в отдел распространения:*

- по почте: 121352, г. Москва, ул. Давыдовская, д. 12, стр. 7;
 - по тел./факсу: (495) 228-09-03, 445-42-34;
 - по e-mail: mail@firepress.ru, firepress@gmail.com.



К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Направляемые в журнал “ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ” статьи должны представлять собой результаты научных исследований и испытаний, описания технических устройств и программно-информационных продуктов, проблемные обзоры и краткие сообщения, комментарии и собственно нормативно-технические документы, справочные материалы и т. п. Методы расчета и экспериментальные данные автора должны быть оформлены в соответствии с рекомендациями КОДАТА. Остальные численные данные, за исключением общезвестных величин, следует снабжать ссылками на первоисточник. Научные статьи должны иметь практическую направленность. В начале работы (например, во введении) целесообразно кратко изложить состояние проблемы и место в ней данной задачи. В конце публикации желательны краткие выводы с указанием научной новизны и практической полезности материала.

Редакция просит авторов при подготовке рукописи руководствоваться изложенными ниже правилами.

1. Статья должна быть представлена на бумажном и магнитном носителях или может быть послана в редакцию по электронной почте (mail@firepress.ru). Статья должна быть ясно изложена, тщательно отредактирована и подписана авторами.

2. Текст статьи должен быть напечатан через 2 интервала без помарок и вставок на одной стороне стандартного листа формата А4 с левым полем 3 см. При первой ссылке на рисунки и таблицы в тексте на полях проставляются их номера.

3. Материал статьи излагается в такой последовательности:

- номер УДК (универсальная десятичная классификация);
- название статьи (на русском и английском языках);
- имена, отчества и фамилии всех авторов (полностью), должности, степени, звания и название организации (полностью) (на русском и английском языках), фотографии авторов, контактные телефоны, почтовый и электронный адреса. Число авторов — не более трех от одной организации и не более четырех от разных организаций. Авторами являются лица, принимавшие участие во всей работе или ее главных разделах. Лица, участвовавшие в работе частично, указываются в сносках;
- аннотация (на русском и английском языках);
- ключевые слова (на русском и английском языках);
- текст статьи;
- цитируемая литература;
- рисунки и подписи к ним.

4. Сокращения и условные обозначения физических величин должны соответствовать действующим международным стандартам. Формулы и буквенные обозначения должны быть четкими и ясными. При возможности неоднозначного понимания формул и обозначений: показатели и другие надстрочные знаки отмечаются простым карандашом дугой \cup , а подстрочные — дугой \cap ; заглавные буквы подчеркиваются двумя черточками снизу, строчные — сверху (например, \underline{Q} и $\bar{\sigma}$); греческие буквы подчеркиваются красным карандашом. Все буквенные обозначения, входящие в формулы, должны быть расшифрованы с указанием единиц измерения. Размерность всех характеристик должна соответствовать системе СИ.

5. Иллюстрации (на бумажном носителе и электронные версии) прилагаются отдельно. Фотографии должны быть сделаны с хорошего негатива контрастной печатью (файлы растровых изображений представляются с разрешением не менее 300 дпі, черно-белая штриховая графика — 600 дпі). Файлы векторной графики предоставляются в формате той программы, где они созданы. Все иллюстрации должны иметь сквозную нумерацию. Чертежи в качестве иллюстраций не приемлемы.

6. Таблицы должны быть составлены лаконично и содержать только необходимые сведения, однотипные таблицы строятся одинаково. Цифровые данные следует округлять в соответствии с точностью эксперимента. Сведения в таблицах и на рисунках не должны повторяться.

7. Цитируемая литература должна быть оформлена в виде общего списка в порядке цитирования или по алфавиту. В тексте ссылка на литературу отмечается порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1]. Литература в списке дается на языке оригинала. Библиографические данные приводятся по титульному листу издания. Порядок изложения элементов библиографического описания определяется требованиями ГОСТ 7.1–2003 и ГОСТ Р 7.0.5–2008.

8. Отклоненные статьи автору не возвращаются. Просьба редакции о переработке материала не означает, что он принят к печати.

9. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Приглашаем Вас к сотрудничеству на страницах нашего журнала.

Analysis of Hydrogen Fire Hazard under the Conditions which Are Distinct from the Normal

Vasyukov G. V., Cand. of Technics, Associate Professor of Combustion Processes Department of the Academy of State Fire Fighting Service of Emercome RF, Moscow, Russia

Kozhin P. A., Postgraduate Student of the Academy of State Fire Fighting Service of Emercome RF, Moscow, Russia

Make generalization and the analysis of researches in the field of fire danger of hydrogen under conditions when ambient and hydrogen mixtures temperature before reaction is distinct from 20 °C or initial pressure of mixtures thus does not correspond to the atmospheric. The basic directions of study of hydrogen fire hazard: influence of a different retarders and inhibitors on fire and explosion hazard properties of hydrogen-inclusive mixtures, ensuring of fire safety of technological processes with the participation of hydrogen, change the conditions and parameters of explosion of hydrogen-inclusive mixtures (concentration limits of distribution of a flame, the maximum pressure of explosion, velocity of increase of pressure of explosion, normal combustion velocity). Are shown directions in the field of fire hazard of hydrogen which are investigated until now insufficiently and which are actual for maintenance fire and explosion safety.

Key words: hydrogen; fire safety; fire and explosion safety; detonation; deflagration; oxidation; kinetics; inhibition; retardation; chain-radical mechanism.

Physico-Chemical Foaming Fire-Retardant Coatings Based on Ammonium Polyphosphate (Review of the Literature)

Nenakhov S. A., Cand. of Chemistry, Senior Research Assistant of RPE "TEPLOCHIM", Moscow, Russia

Pimenova V. P., Cand. of Chemistry, Deputy of Director of Scientific Effort of RPE "TEPLOCHIM", Moscow, Russia

The review summarizes published data on the chemical reaction between the components and physical transformations in the formation of intumescence coke on the basis of ammonium polyphosphate. The features of macrokinetics in foaming fire-retardant coatings and the structure of the foam are con-

sidered. The review is intended for scientists and engineers specializing in the development, manufacture and application of flame retardant foaming coating.

Key words: fire protection; fire retardant foam coatings; intumescence; compositions based on ammonium polyphosphate; pentaerythritol; melamine; macromolecular hydrocarbon; filler; physical-chemical transformations during the formation of foam coke; nucleation; structure of foamed coke; macrokinetics; front transformations; Stefan problem; thermal conductivity; an endothermal process.

Application of the Theory of Indistinct Sets to the Decision of Fire-Tactical Problems

Tarantsev A. A., Dr. of Technics, Professor, Professor of Saint-Petersburg University of Fire-Prevention Service of Emercome RF, Saint-Petersburg, Russia

Shirinkin P. V., Senior Lecturer of Saint-Petersburg University of Fire-Prevention Service of Emercome RF, Saint-Petersburg, Russia

Substantive provisions of the theory of indistinct sets and approaches to the decision of applied problems, in particular, fire-tactical are considered.

Key words: the theory of indistinct sets; the distribution law; distribution function; algebraic actions; indistinct size; delivery of water; fire extinguishing.

Practical Questions of Application and Improvement of Fire Risk Assessment Methodology

Fedorets A. G., Cand. of Technics, Associate Professor, Director of ANO "Institute of Industrial Safety", Moscow, Russia

The results of analysis of adequacy of effective "Methodology of rating assessment of fire risk in buildings, constructions and structures of different classes of functional fire hazard" are given. Several revealed limitations and mistakes are proposed to discuss. Influence of parameters formed the formula for individual fire risk calculation, and also influence of some logistical actions on fire risk rating is investigated.

Key words: fire safety; fire safety avowal; fire risk; fire risk assessment.

Председатель Редакционного совета:

д.т.н., профессор, академик МАНЭБ
А. Я. Корольченко

Зам. председателя Редакционного совета:

д.т.н., профессор, член-корреспондент НАНПБ
Ю. М. Глуховенко

д.т.н., профессор, академик Нью-Йоркской академии наук
В. В. Мольков

д.т.н., профессор В. П. Назаров

Редакционный совет:

д.т.н., профессор, действительный член НАНПБ,
заслуженный деятель науки РФ А. Н. Баратов

д.т.н., профессор Н. М. Барбин

д.т.н., профессор, академик РАЕН,
заслуженный деятель науки РФ Н. Н. Брушинский

к.т.н., профессор Е. Е. Кирюханцев

к.т.н. Д. А. Корольченко

к.т.н. В. А. Меркулов

д.т.н., профессор, академик РАЕН
А. В. Мишуев

д.т.н., профессор, действительный член НАНПБ
В. М. Ройтман

д.т.н., профессор,
действительный член НАНПБ Б. Б. Серков

д.т.н., профессор, член-корреспондент НАНПБ
С. В. Пузач

д.т.н., профессор, академик РАЕН, НАНПБ
Н. Г. Топольский

д.т.н., член-корреспондент МАНЭБ
Н. А. Тычино

д.т.н., профессор, действительный член НАНПБ
Ю. Н. Шебеко

профессор Т. Дж. Шилдс

д.т.н., профессор, академик и почетный член РАЕН
В. В. Холшевников

Редакция:

Главный редактор журнала

д.т.н., профессор, академик МАНЭБ
А. Я. Корольченко

Шеф-редактор
Н. Н. Соколова

Редакторы:

Л. В. Крылова, Т. В. Сергунина

Отдел рекламы и распространения:
Е. В. Майорова

Chairman of Editorial Council:

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Academician of International Academy
of Ecology and Life Safety A. Ya. Korolchenko

Deputy of Chairman of Editorial Council:

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Corresponding Member
of the National Academy of Fire Science Yu. M. Gluhovenko

Dr.Sc.(Eng.), Professor, an Active Member of the New-York Academy
of Sciences V. V. Molkov

Dr.Sc.(Eng.), Professor V. P. Nazarov

Editorial Council:

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Full Member of National Academy
of Fire Science, the Honoured Scientist of the Russian Federation
A. N. Baratov

Dr.Sc.(Eng.), Professor N. M. Barbin

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Academician of the Russian Academy
of Natural Sciences, the Honoured Scientist of the Russian
Federation N. N. Brushlinsky

Cand.Sc.(Eng.), Professor E. E. Kiryuhantsev

Cand.Sc.(Eng.) D. A. Korolchenko

Cand.Sc.(Eng.) V. A. Merkulov

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Academician of the Russian Academy
of Natural Sciences A. V. Mishuev

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Full Member of National Academy
V. M. Roitman

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Full Member of National Academy
of Fire Science B. B. Serkov

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Corresponding Member
of the National Academy of Fire Science S. V. Puzach

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Academician of the Russian Academy
of Natural Sciences, National Academy of Fire Science
N. G. Topolskiy

Dr.Sc.(Eng.), Corresponding Member of International Academy
of Ecology and Life Safety N. A. Tyichino

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Full Member of National Academy
of Fire Science Yu. N. Shebeko

Professor Thomas Jim Shields

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Academician and the Honoured Member
of the Russian Academy of Natural Sciences
V. V. Kholshchevnikov

Editorial Office:

Deputy Editor-in-Chief

Dr.Sc.(Eng.), Professor, Academician of International Academy
of Ecology and Life Safety A. Ya. Korolchenko

Editor-in-Chief
N. N. Sokolova

Editors:

L. V. Krylova, T. V. Sergunina

PR and Subscription Section:
E. V. Maiorova

Учредитель – ООО “Издательство “Пожнаука”

Тел./факс: (495) 228-09-03, 445-42-34

121352, г. Москва, ул. Давыдовская, д. 12, стр. 7

E-mail: mail@firepress.ru, firepress@gmail.com

<http://www.firepress.ru>

ISSN 0869-7493



Подписано в печать 09.08.10.

Формат 60×84 1/8. Тираж 5000 экз.

Бумага офсетная №1. Печать офсетная.

Отпечатано в типографии “ГранПри”, г. Рыбинск

9 770869 749006

ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПОЖНАУКА»

ПРЕДЛАГАЕТ ВАШЕМУ ВНИМАНИЮ

Технические средства систем охранной и пожарной сигнализации

А.Н. ЧЛЕНОВ, Т.А. БУЦЫНСКАЯ, И.Г. ДРОВНИКОВА. — Ч. 1. — 316 с.
В.П. БАБУРОВ, В.В. БАБУРИН, В.И. ФОМИН. — Ч. 2. — 300 с.

В учебно-справочном пособии рассмотрены общие вопросы построения систем охранной сигнализации, приведены сведения об основных видах технических средств, составляющих систему: извещателях, приемно-контрольных приборах, системах передачи извещений, оповещателях и блоках питания. Рассмотрены современное состояние рынка средств охранной сигнализации и тенденции его развития.

Большое внимание уделено вопросам проектирования систем охранной сигнализации, требованиям по их монтажу и технической эксплуатации. Рассмотрены особенности применения средств сигнализации в пожаро- и взрывоопасных зонах.

Книга предназначена для практических работников в области систем безопасности и может быть использована как учебное пособие для подготовки и повышения квалификации специалистов соответствующего профиля.

WEB-САЙТ:
www.firepress.ru

ЭЛ. ПОЧТА:
mail@firepress.ru;
izdat_pozhnauka@mail.ru

Телефон:
(495) 228-09-03,
тел./факс:
(495) 445-42-34



Здравствуйте, наши дорогие читатели!

Издательство "Пожнаука" предлагает Вам оформить годовую или полугодовую подписку на журналы "Пожаровзрывобезопасность" и "Пожарная безопасность в строительстве" на 2011 г.

Подписка на полугодие включает в себя шесть номеров журнала "Пожаровзрывобезопасность" и три номера журнала "Пожарная безопасность в строительстве". Стоимость полугодовой подписки на комплект составляет 3790 руб. (в том числе НДС — 18 %).

Годовая подписка включает в себя двенадцать номеров журнала "Пожаровзрывобезопасность" и шесть номеров журнала "Пожарная безопасность в строительстве". Стоимость годовой подписки на комплект составляет 7080 руб. (в том числе НДС — 18 %).



ПЕРСОНАЛЬНАЯ ПОДПИСКА на журнал пожаровзрыво- БЕЗОПАСНОСТЬ

КУПОН '2011

Издание	Цена подписки, руб., включая НДС	Количество экземпляров	Стоимость подписки, руб.
Комплект журналов "Пожаровзрывобезопасность" и "Пожарная безопасность в строительстве": полугодие год	3790 7080		
Журнал "Пожарная безопасность в строительстве": полугодие год	1140 2080		

- Укажите в таблице количество экземпляров, которое Вам необходимо. В связи с введением обязательного составления счетов-фактур при совершении операций по реализации просим заполнить карточку на обороте купона. Эти сведения необходимы для подготовки и высылки Вам счета-фактуры.
- Заполненный купон и копию платежного поручения вышлите по тел./факсу (495) 445-42-34 или по e-mail: mail@firepress.ru в отдел распространения. Проследите, пожалуйста, чтобы были высланы **обе стороны** купона.
- Оплату за подписку Вы можете произвести по следующим реквизитам:
ООО "Издательство "ПОЖНАУКА"
Почтовый адрес: 121352, г. Москва, ул. Давыдовская, д. 12, стр. 7
ИНН 7722589941 КПП 772201001
Р/с 40702810060120585901 в ОАО "ПРОМСВЯЗЬБАНК" г. Москва
БИК 0445583119
К/с 30101810600000000119
Генеральный директор — Корольченко Александр Яковлевич

*По вопросам подписки прошу обращаться по телефонам
(495) 228-09-03, 445-42-34*

ПОДПИСКА:

через редакцию журнала "Пожаровзрывобезопасность";
через агентство "РОСПЕЧАТЬ", индекс 83340;
через агентство "АПР", индекс 83647
(в любом почтовом отделении в каталоге "Газеты и журналы");
через подписные агентства:
ООО "Интер-почтa", ООО "Урал-Пресс ХХI",
ООО "Артос-ГАЛ", ООО "Информнаука", ЗАО "МК-ПЕРИОДИКА"

Вы можете также отдельно подписатьсь на журнал "Пожарная безопасность в строительстве".

Стоимость полугодовой подписки (три номера) составляет 1140 руб. (в том числе НДС — 18 %). Стоимость годовой подписки (шесть номеров) составляет 2080 руб. (в том числе НДС — 18 %).

Расширяя тематику журнала, в 2011 г. редакция планирует увеличить количество обзоров, посвященных состоянию отечественного рынка средств обеспечения пожарной безопасности. В журнале также будут опубликованы тексты основных нормативных документов в сфере пожарной безопасности и комментарии ведущих специалистов к ним, даны необходимые пояснения.

**Редакция с благодарностью примет все замечания и пожелания
по тематике журнала и содержанию публикуемого материала.
Надеемся на длительное и плодотворное сотрудничество!**



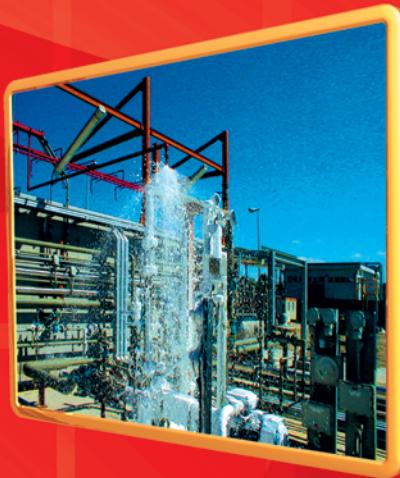
Карточка учета сведений о подписчике

Полное наименование фирмы (в соответствии с учредительными документами)	
Идентификационный номер (ИНН)	
Код отрасли по ОКОНХ	
Код отрасли по ОКПО	
Полное наименование банка	
Местонахождение банка	
БИК	
Расчетный счет	
Корсчет	
Юридический адрес (в соответствии с учредительными документами)	
Фактический адрес	
ПОЧТОВЫЙ АДРЕС	
Индекс	
Область, край	
Город	
Улица	
Дом	
Телефон	
Факс	
Контактное лицо	
Телефон контактного лица	

ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ ПОЖАРОТУШЕНИЯ

Шторм-М 3/6

**высокоэффективный
пленкообразующий
синтетический
фторсодержащий
пенообразователь
типа АFFF специального назначения
для получения пены низкой, средней
и высокой кратности.**



Низкая кратность способствует быстрому образованию водяной пленки, которая самопроизвольно растекается по поверхности.
Пенообразователь может подаваться на большие расстояния и использоваться со стандартной российской техникой для получения пены средней кратности.
С помощью пенообразователя можно получать пену высокой кратности на генераторах без принудительного наддува, это придает ему универсальность использования.

ISSN 0869-7493

