

# ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ал. Ал. Берлин<sup>1</sup>, А.Б. Сивенков<sup>2</sup>, Г.Ш. Хасанова<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, Россия

<sup>2</sup>Академия Государственной противопожарной службы МЧС России,  
ул. Галушкина, 4, Москва, Россия

<sup>3</sup>Академия гражданской защиты им.М.Габдуллина МЧС Республики Казахстан,  
ул. Акан-Серы, 136, Кокшетау, Казахстан

## АННОТАЦИЯ

Проведен анализ теоретических и экспериментальных работ по изучению особенностей процесса горения целлюлозы, а также химических подходов и технологий по снижению пожарной опасности материалов на основе целлюлозы. Показана взаимосвязь химической природы целлюлозы с ее горючестью, а также рассмотрены возможности эффективного снижения пожарной опасности целлюлозных материалов. Разобраны механизмы огнезащитного действия различных антипиренов. Обсуждаются проблемы и перспективы применения различных способов и видов огнезащиты для целлюлозных материалов.

Ключевые слова: целлюлоза, термодеструкция, пожарная опасность, дегидратация, левоглюкозан, антипирены, огнезащита.

## 1. Введение

Целлюлоза ( $C_6H_{10}O_5$ ) с химической точки зрения представляет собой сложное органическое соединение углерода, водорода и кислорода. Целлюлоза является линейным полимером, который состоит из длинных цепочек молекул. Все части молекул представляют собой глюкозоангидридные звенья, соединенные между собой при помощи 1→4-β-глюкозидных связей, рис. 1 [1].

Из схемы на рис. 1 видно, что звенья цепи макромолекулы целлюлозы схожи с формой кресла, определяющих конформационную особенность макромолекулы целлюлозы и ее свойства. Гидроксильные группы размещены в горизонтальном направлении, атомы водорода размещаются в вертикальном. Каждая вторая составляющая элементарного звена цепи повернута на 180° по отношению к оси молекулы. Все элементарные звенья целлюлозы имеют по три гидроксильные группы, одна

из которых первичная, находящаяся у шестого углеродного атома (С(6)), и две вторичные, которые находятся у второго (С(2)) и третьего (С(3)) углеродных атомов. Макромолекулы целлюлозы, соединяясь в группы, образуют микрофибриллы, которые являются основными элементами строения волокон целлюлозы [1]. Эти особенности строения целлюлозы во многом определяют ее свойства, в том числе реакцию на огневое высокотемпературное воздействие.

## 2. Анализ результатов теоретических и экспериментальных работ

Различают два конкурирующих между собой направления реакций термодеструкции целлюлозы:

– протекание реакции дегидратации, внутримолекулярное превращение целлюлозы в дегидроцеллюлозу, которая далее распадается на  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и углерод;

\*Ответственный автор  
E-mail: make\_hasanov@mail.ru (Гульжан Хасанова)

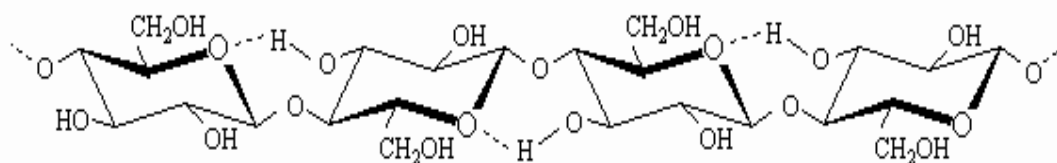


Рис. 1. Схема молекулярного строения целлюлозы.

– разрыв связей основных макромолекулярных цепей и деполимеризация. Происходит превращение целлюлозы в смолу, в основном левоглюкозан, являющийся летучим продуктом и топливом для поддержания газофазного горения [2]. Впервые данный продукт был получен в 1918 году Пикте и Саразином при исследовании продуктов разложения целлюлозы при сухой перегонке в вакууме. Результаты исследований показали, что кроме газообразных и летучих продуктов наблюдалось образование вязкого маслообразного остатка, из которого было выделено твердое вещество в количестве 45% от массы исходной целлюлозы. Твердое вещество было названо левоглюкозаном [3].

Элементный анализ химического состава целлюлозы в результате теплового воздействия показал [3], что процесс дегидратации протекает на температурном участке от 200 до 280 °С. Дегидратация может протекать по трем реакциям: внутримолекулярная реакция; внутримолекулярная реакция нуклеофильного замещения и межмолекулярная реакция. Благодаря дегидратации, с одной стороны, наблюдается повышение термостойкости промежуточных продуктов распада целлюлозы, а с другой подавляется реакция деполимеризации. Выход левоглюкозана из хлопковой целлюлозы составляет 47%, а из дегидроцеллюлозы не превышает 9,3%. Различия в выходе левоглюкозана обусловлены широким набором у образца целлюлозы конформеров группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  [4]. В температурном диапазоне от 280 до 400 °С реакция дегидратации сопровождается процессами декарбонирования и декарбоксилирования (протекание реакции деполимеризации). Распад макромолекулы целлюлозы происходит по 1,4- $\beta$ -глюкозидным связям с последующей изомеризацией элементарного звена в молекулу левоглюкозана – 1,6-ангидро- $\beta,\alpha$ -D-глюкопиранозу. Энергии активации процессов дегидратации и деполимеризации соответственно равны 146,5 и 188,3 – 230,2 кДж/моль [4]. Необходимо отметить, что если процесс пиролиза целлюлозы

происходит при высоких температурах или высокой скорости нагрева, то рвутся, прежде всего, связи в основной цепи и с конца макромолекулы идет деполимеризация [5].

Разложение целлюлозы с преимущественным образованием левоглюкозана протекает с поглощением тепла. В работе [6] подробно рассмотрены основные стадии термического разложения целлюлозы. Схема механизма термического разложения целлюлозы представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что левоглюкозан образуется на температурном участке в пределах от 240 до 400 °С и для его образования необходимо обязательное участие первичной гидроксильной группы при шестом атоме углерода. Из теории образования ангидросахаров известно, что 1,6-ангидросвязь в левоглюкозанае образуется за счет кислорода у C(6) элементарного звена макромолекулы целлюлозы [3].

Нагревание целлюлозы при температуре 275 °С и более приводит к интенсивному распаду с образованием газообразных и жидких продуктов, а также выделению тепла. Выделение этих продуктов в основном завершается при температурах 400-450 °С, а остаток представляет собой кокс [7]. Если рассмотреть уравнение реакции идеального пиролиза целлюлозы по внутримолекулярному механизму, то продуктами пиролиза должны быть только карбонизованный остаток и вода (как катализаторов данной реакции можно отметить соединения фосфора). В реальных условиях реализовать подобный сценарий не представляется возможным. Как правило, при термическом разложении материалов на основе целлюлозы одним из основных продуктов разложения является левоглюкозан и газообразные продукты разложения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , насыщенные и ненасыщенные углеводороды. В смолистом остатке были обнаружены такие вещества, как спирты, кетоны и альдегиды [7]. В связи с тем, что все эти вещества являются легковоспламеняющимися и горючими, значительно повышается пожарная опасность материалов на основе целлюлозы.

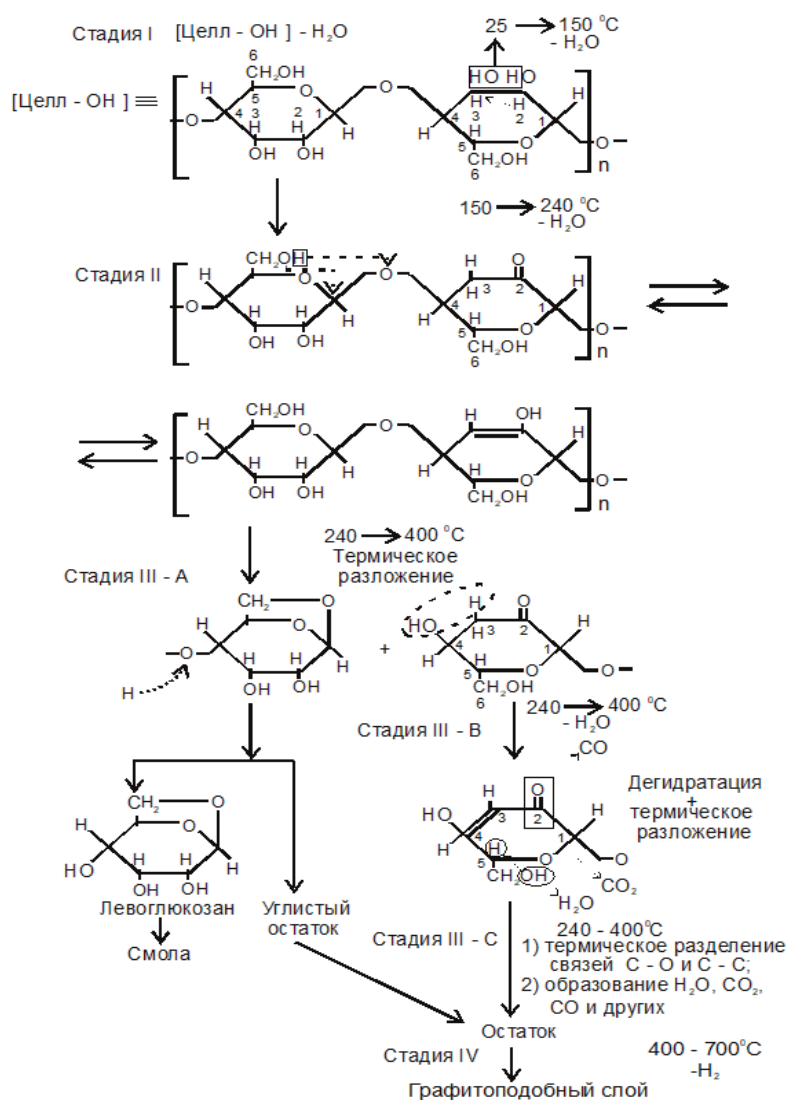


Рис. 2. Механизм термического разложения целлюлозы.

### 3. Результаты и обсуждение

Для снижения горючести целлюлозы необходимо подавление процессов разрыва связей между звеньями макромолекул и усиление процессов дегидратации и выхода карбонизованного остатка. Этому благоприятствуют малые скорости нагревания и недопущение появления повышенных температур, что способствует подавлению протекания процесса деполимеризации. Так в работе [8], было обнаружено наибольшее увеличение механических характеристик целлюлозных волокон и выхода карбонизованного остатка при небольших скоростях нагрева порядка 20 °С/ч по сравнению с 50 °С/ч и 100 °С/ч. Если, например, целлюлозу выдержать предварительно в течение нескольких часов при температуре 200 °С и далее температуру повысить от 250 до 400 °С,

то выход угольного остатка увеличивается, а количество летучих продуктов уменьшается.

Интересно отметить, что при разрушении кристаллической структуры целлюлозы, например, измельчением волокон целлюлозы на вибрмельнице, резко снижается выход левоглюкозана с 45% до 3% [9]. Эффекта уменьшения степени кристалличности целлюлозы можно также достигнуть нестандартным путем ее специальной обработки, например, водным раствором гидроксида натрия (NaOH). Подобная химическая обработка волокон целлюлозы приводит к протеканию процесса «мерсеризации».

Классические подходы снижения горючести целлюлозы строятся на иницировании процесса дегидратации с образованием карбонизованного слоя, защищающего материал от внешнего теплового потока и блокировании

процесса деполимеризации с образованием левоглюкозана, продукты разложения которого, попадая в газовую фазу, поддерживают горение.

В работе [10] авторами была выдвинута важная гипотеза о том, что химическая модификация имеет наибольший эффект, если она проводится по месту первичных спиртовых групп при шестом углеродном атоме. Модификация этих групп, по их мнению, может помешать образованию левоглюкозана, наиболее горючего продукта разложения, в модифицированных глюкозных остатках при тепловом воздействии. Исключение образования левоглюкозана достигается при замене первичной гидроксильной группы на другие. Так монокарбоксилцеллюлоза, содержащая 15,2% групп COOH вместо групп CH<sub>2</sub>OH, менее термостабильна, чем исходная целлюлоза. Основная стадия термического разложения данных материалов составляет 170–350 °C и 250–370 °C соответственно. Химическая модификация с заменой первичных гидроксильных групп группой COOH исключает возможность их деполимеризации с образованием левоглюкозана [3].

Широкие возможности модификационных превращений целлюлозы могут приводить к получению материалов совершенно противоположным по своим свойствам. С точки зрения горючести путем химической модификации можно получить как легко- так и трудновоспламеняющиеся материалы [11]. Так, например, с одной стороны получают тринитрат целлюлозы с температурой разложения 120–140 °C, являющийся взрывоопасным и легко воспламеняющимся веществом, содержащим группу NO<sub>2</sub>, а с другой – триацетат целлюлозы с температурой разложения 220–230 °C, являющийся более термостойким продуктом и при разложении выделяющий уксусную кислоту [12].

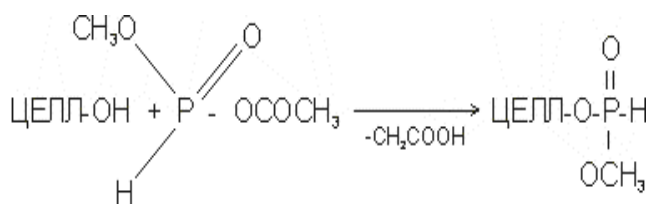
В прошлом веке благодаря успехам советских химиков были предложены такие надеж-

ные способы придания огнестойкости целлюлозным волокнам как:

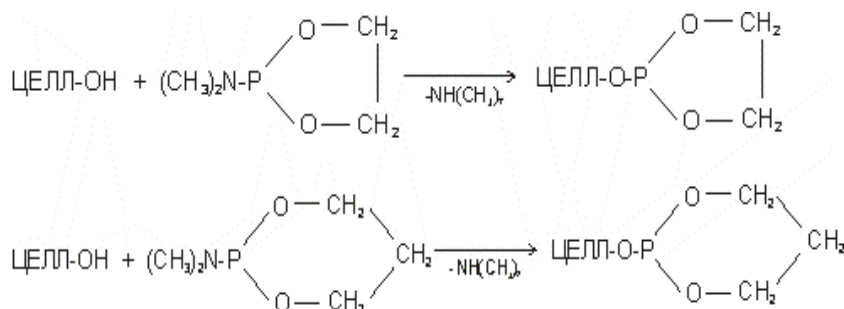
1) пропитка волокон растворами реакционноспособных антипиренов и включение их в состав прядильного раствора (для придания огнезащитных свойств вязким волокнам);

2) применение методов этерификации, алкилирования или привитой полимеризации для присоединения антипиренов (замедлителей горения) к целлюлозе.

Так в работе [13] предлагается метод получения фосфорсодержащих эфиров целлюлозы. Действием на целлюлозный материал смешанными ангидридами кислот трехвалентного фосфора с уксусной кислотой получены эфиры целлюлозы с алкилфосфористой кислотой. Исследования показали, что предложенный ангидрид не этерифицирует целлюлозу, не подвергнув предварительной активации. Для активации целлюлозы была использована 80%-ная уксусная кислота. После этого были получены фосфиты целлюлозы, содержащие фосфор до 7,5%. Отмечается, что на количество фосфора, вводимого в макромолекулу эфира целлюлозы, влияет температура, время обработки, присутствие сокатализатора (серная кислота). Этерификация целлюлозы смешанным ангидридом метилфосфористой и уксусной кислот происходит следующим образом:

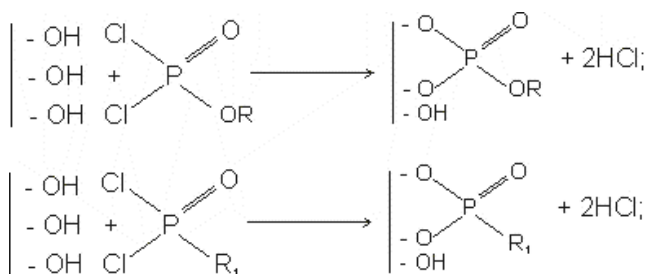


Авторами работы [14] предлагается метод получения алкиленфосфитов целлюлозы фосфорилированием целлюлозы амидами алкиленфосфористых кислот по следующей схеме:



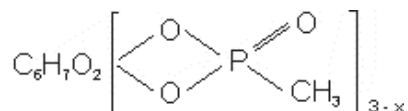
Данные реакции проводили путем нагревания инклюдированной целлюлозы в избытке амидов при различных продолжительности и температуре процесса. В работе отмечается, что при повышении продолжительности реакции и температуры увеличивается содержание фосфора, вводимого в макромолекулу эфиров целлюлозы.

В результате взаимодействия различных алкил- и арилпроизводных фосфорных и фосфиновых кислот в виде хлорангидридов данных кислот в работе [15] были получены эффективные фосфорорганические замедлители горения для целлюлозных материалов. Взаимодействие данных соединений осуществляется по следующей схеме:

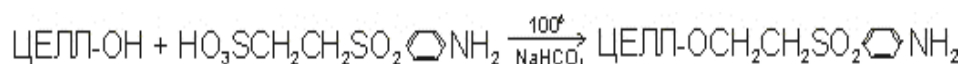


Продуктами взаимодействия данных соединений с целлюлозой являются сложные эфиры целлюлозы. Необходимо отметить, что авторами было исследовано влияние условий обработки целлюлозы и степень этерификации ее эфиров на огнезащитные свойства.

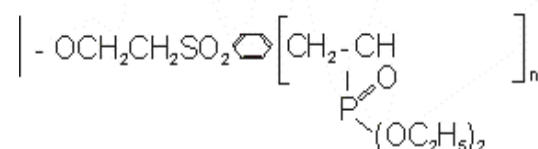
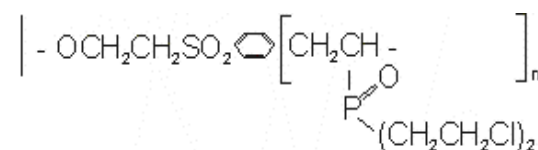
Так, в результате замены связи С-Р (алкилфосфиновая кислота) в макромолекуле целлюлозы на связь С-О-Р (алкилфосфорная кислота) существенно снижаются огнезащитные свойства. Наиболее эффективным из числа полученных эфиров целлюлозы является эфир целлюлозы с метилфосфиновой кислотой:



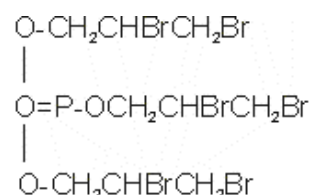
Авторами работы [16] была осуществлена прививка в макромолекулу целлюлозы небольших количеств остатков фосфиновых кислот, которые содержат связи С-Р, что обеспечивает модифицированным производным целлюлозы высокую огнестойкость. При этом в качестве производного целлюлозы был использован эфир целлюлозы следующего состава:



Привитые сополимеры целлюлозы с эфирами винилфосфиновой кислоты имели следующий вид:



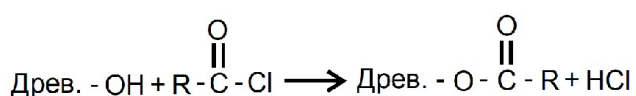
По методу пропитки целлюлозных волокон применяются различные пропиточные составы (антипирены), которые со временем постепенно вымываются при стирках. Так, в США [11] применяют для пропитки целлюлозного волокна раствор трисдибромпропилфосфата, который содержит 68,7% брома и 4,4% фосфора:



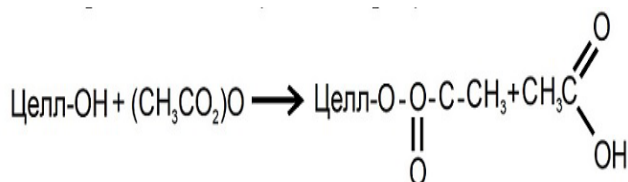
Этот пропиточный раствор вводят в целлюлозную массу в количестве 20–25% от массы α-целлюлозы, что приводит к значительному снижению горючести вязкого волокна.

Более перспективным, по сравнению с методом пропитки целлюлозных волокон, является введение антипиренов в прядильный раствор. Так, в США было получено огнезащитное вязкое волокно «ависко», которое получается путем введения 2,5% фосфора от массы волокна. Однако и этот способ имеет ряд недостатков: трудность в получении тонкой дисперсии антипирена в прядильном растворе; унос частиц антипирена из произведенного волокна; снижение устойчивости формования. Эти недостатки исключаются при химической модификации путем этерификации (фосфорилирования), алкилирования или привитой полимеризации.

Наиболее применяемыми соединениями при этерификации являются хлорангидриды фосфорсодержащих кислот (метилфосфиновой, метилфосфоновой, фенилфосфиновой и др.). При содержании в эфире целлюлозы 2% фосфора материал имеет высокую способность выдерживать высокотемпературные нагрузки. Недостатком данного метода является необходимость осуществления реакции в среде органического растворителя в присутствии реагента, связывающего HCl. Так в работе [17] отмечается образование следующего продукта при модификации древесины хлорангидридами:



В данной работе также отмечается возможность этерификации целлюлозных материалов уксусной кислотой или уксусным ангидридом. При этом имеет место образование следующего продукта:



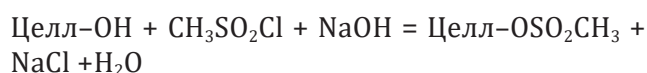
Алкилирование целлюлозы, с целью придания ей свойств пониженной горючести, осуществляют, как правило, тетраметилфосфонийхлоридом. Эта реакция проводится при температурах 130–140 °С в присутствии реагента, связывающего HCl и катализатора реакции NH<sub>4</sub>Cl. Огнезащитный эффект сохраняется после 40–50 стирок. Недостатками данного метода являются снижение прочности ткани на 30–40% из-за действия HCl и токсичность используемого антипирена.

Для алкилирования целлюлозы, помимо этого, используется также антипирен «Пироватекс», молекулы которого содержат азот и фосфор. Введение данного антипирена требуется в меньшем количестве, чем других замедлителей горения благодаря совместному действию азота и фосфора (синергетический эффект). При использовании антипирена «Пироватекс» прочность тканей остается неиз-

менной. В методе привитой полимеризации используют фосфор- и галогенсодержащие мономеры. По этому пути были получены привитые сополимеры целлюлозы и поливинилфосфоновой кислоты. При введении 3,5–4,0% фосфора появляется устойчивый огнезащитный эффект, который сохраняется после 50 стирок. Также по данному методу осуществляют прививку различных эфиров винилфосфоновой кислоты, полиметилвинилпиридина и др. В этом случае, для введения меньшего количества антипирена, также можно использовать синергическое действие фосфора, азота, бора и других огнезащитных добавок.

При получении огнезащищенных целлюлозных материалов привитую полимеризацию целесообразней проводить на волокнах, а не на готовых тканях, поскольку будет резко снижаться прочность ткани на «раздир». Получаемые огнезащитные материалы на основе целлюлозы дороже исходного продукта в 5–10 раз и из-за этого их применение ограничено [11].

Гипотеза о том, что замещение первичных гидроксильных групп мезиловыми группами (-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ведет к снижению образования левоглюкозана [10], была доказана путем воздействия мезилхлорида на целлюлозу или суспензии мезилхлорида в пиридине. Перед тем как ввести мезилхлорид, целлюлозу обрабатывают 20%-ным раствором гидроксида натрия или непосредственно



Далее полученную мезилцеллюлозу суспендируют в 20%-ном растворе NaX (X-галогид), добавляют твердый углекислый барий и нагревают под давлением в течение 15–30 мин. В результате получается огнестойкая целлюлоза. Наибольшую огнезащитную эффективность имеет йодцеллюлоза, но это более дорогостоящий продукт и менее термостабильный.

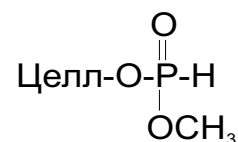
В работе [3] отмечается, что хлордизоксидцеллюлоза, полученная при взаимодействии тионилхлорида с хлопковой целлюлозой в присутствии акцептора кислот, обладает слабой устойчивостью к воспламенению при содержании хлора 6%. Низкая устойчивость к воспламенению является следствием того, что галоген был присоединен к атомам С(2) и С(3) элементарного звена макромолекулы целлюлозы. Замещение гидроксильных групп

у 2-го и 3-го углеродного атомов галогеном не препятствует образованию левоглюкозана. Исключение образования левоглюкозана достигается при замене первичной гидроксильной группы на другие. Так монокарбоксилцеллюлоза, содержащая 15,2% групп COOH вместо групп CH<sub>2</sub>OH, менее термостабильна, чем исходная целлюлоза. Основная стадия термического разложения данных материалов составляет 170–350 °C и 250–370 °C соответственно. Замена первичных гидроксильных групп группой COOH исключает возможность их деполимеризации с образованием левоглюкозана [4].

Представляет также интерес метод термической модификации, который заключается в температурной обработке волокон целлюлозных материалов. Автором работы [8] были исследованы волокна хлопка, полинозного волокна, вискозы и корда при нагревании. При постепенной термической обработке данных материалов образуются карбонизованные и графитированные материалы, обладающие пониженной горючестью.

Химическая модификация целлюлозных материалов неразрывно связана с использованием антипиренов. Связь с химической модификацией обусловлена использованием реакционноспособных антипиренов, таких как ортофосфорная кислота, триамид ортофосфорной кислоты, гексааминоциклотрифосфазен и других, в результате которой происходит модификация целлюлозных материалов в процессе переработки или эксплуатации, а не при синтезе. Однако при этом данное направление принято рассматривать отдельно, поскольку существуют так называемые аддитивные антипирены, которые не вступают в химическую связь с целлюлозой.

Среди высокоэффективных замедлителей горения нашли широкое применение фосфорсодержащие антипирены [18, 19]. В работе [18] проведены исследования эфиров фосфористой кислоты. При модифицировании древесины данными эфирами наблюдается увеличение ее термостабильности и уменьшение горючих летучих продуктов разложения. При этом наблюдалось смещение области максимальной скорости разложения компонентов древесины в низкотемпературную область, а также снижение эффективной энергии активации процесса термодеструкции по сравнению с древесиной. Автором выдвинуто предположение о модификации гидроксильных групп целлюлозы и образовании продукта модификации следующего вида:



При исследовании выхода горючих летучих продуктов разложения модифицированной древесины обнаружено уменьшение содержания такого горючего продукта разложения, как левоглюкозан. Изменяя химическую структуру макромолекулы целлюлозы путем химической модификации, возможно существенно изменить свойства целлюлозных материалов, в частности их горючесть (наиболее эффективным является введение в состав макромолекулы целлюлозы фосфор- и галогенсодержащих группировок).

Обобщая результаты теоретических и экспериментальных исследований, можно сделать вывод о том, что снижение горючести целлюлозных материалов может быть достигнуто при использовании следующих веществ и соединений, обладающих различными механизмами огнезащитного действия:

- применение веществ и соединений, которые выделяют при тепловом воздействии инертные (негорючие) газы, разбавляющие газовую фазу и замедляющие физико-химические процессы, происходящие в ней;

- применение веществ и соединений, которые образуют вещества или активные частицы, реагирующие со свободными радикалами в пламени и ингибирующие процесс горения материала;

- использование кислот Льюиса или носителей данных кислот, которые изменяют характер термодеструкции целлюлозы, смещая зону максимального разложения в низкотемпературную область. Это способствует протеканию процессов дегидратации, дегидрополиконденсации и образования карбонизованного остатка [19]. Благоприятные условия для протекания данных процессов создаются при фосфорилировании макромолекул целлюлозы. В результате обработки целлюлозных материалов фосфорсодержащими соединениями при горении протекают реакции этерификации и переэтерификации по гидроксильным группам целлюлозы и лигнина [20]. Данный механизм целесообразно сочетать с применением антипиренов, проявляющих свое действие в газовой фазе [21, 22]. Вместе с этим эффективными в целях огнезащиты являются смеси

производных кислот и полигидратных соединений [23];

- использование антипиренов способных взаимодействовать с начальными продуктами разложения целлюлозы, которые увеличивают выход угольного остатка [24, 25];

- применение соединений, выделяющих при тепловом воздействии кристаллизационную воду, снижающую температуру на защищаемой поверхности [26];

- использование огнезащитных добавок, образующих при тепловом воздействии на защищаемой поверхности пленку, препятствующую выходу продуктов разложения и росту температуры на поверхности защищаемого материала. Так, в работе [27] отмечается, что при использовании метафосфорной кислоты при повышенных температурах происходит ее полимеризация и образование на защищаемой поверхности пленки из нелетучих соединений полимерных фосфорных кислот;

- использование огнезащитных добавок способных к образованию в процессе термодеструкции целлюлозы термически стойкого, с большим количеством поперечных сшивок остатка. Для получения термостойких целлюлозосодержащих материалов по данному механизму разработан достаточно широкий спектр антипиренов, обеспечивающих образование сшитых структур при тепловом воздействии. Например, при обработке целлюлозного волокна фосфорамидами после теплового воздействия наблюдается образование сшитых структур [25]. Наиболее распространенным для образования поперечных связей между макромолекулами целлюлозы является применение альдегидов, в частности формальдегида (CH<sub>2</sub>O). Наиболее известными сшивающими агентами целлюлозы, содержащими формальдегид, являются следующие: диметилломочевина – продукт полимеризации формальдегида с мочевиной в водном растворе в присутствии кислоты; антипирен типа ДМДОЭМ – продукт полученный при взаимодействии формальдегида, мочевины и глиоксаля в кислой среде; ТНРС (тетраоксиметилфосфонийхлорид) – продукт получаемый при взаимодействии формальдегида с фосфином в присутствии соляной кислоты; антипирен, содержащий мочевины и фосфат аммония; антипирен, содержащий фосфат аммония и метиллодициандиамида [3]. Антипирен ТНРС при температурах 140–150 °С вступает в реакцию полконденсации не только с гидроксильными группами целлюлозы, но и с поли-

функциональными соединениями, такими как триметилоламин, меламин, дициандиамида и др., образуя сетчатый термостойкий полимер.

Подавляющее количество существующих механизмов огнезащитного действия, как известно, направлены на замедление физико-химических процессов термодеструкции целлюлозных материалов и смещение данного процесса в низкотемпературную область, что создает благоприятные условия для протекания процесса дегидратации и выхода карбонизованного остатка. Наиболее эффективными катализаторами данных процессов, как было отмечено выше, являются кислоты Льюиса и фосфорсодержащие соединения [2, 18, 28].

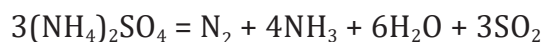
Наиболее известными антипиренами, механизм действия которых основан на разбавлении горючих газов негорючими в газовой фазе, являются аммониевые соли и кислые соли угольной кислоты. Аммониевые соли распадаются от теплового воздействия на аммиак и свободную кислоту. Если кислота летуча, то она превращается с аммиаком на воздухе обратно в аммониевую соль. При этом образуется характерный белый дым. Соли угольной кислоты распадаются при тепловом воздействии с выделением углекислого газа, который препятствует горению. Так, нашатырь или хлористый аммоний при температуре 335 °С не плавится, а возгоняется по реакции:



При понижении температуры полученные аммиак и хлористоводородный газ обратно соединяются в исходное вещество, образуя белый дым. При использовании серноаммониевой соли (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> уже при 100 °С начинается разложение по реакции:



При достижении температуры 300 °С распад возрастает и продуктами разложения являются аммиак, азот, сернистый газ и вода:



Фосфорсодержащие антипирены могут влиять как на кинетику газофазных реакций, так и на направление твердофазных процессов деструкции полимеров и гетерогенных реакций окисления на поверхности горящего материала [29, 30]. Так, например, огнезащитное действие при использовании фосфорно-



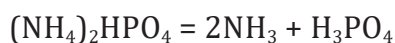
аммониевой соли заключается в том, что при ее нагревании вначале высвобождается аммиак, разбавляя горючие газы и препятствуя диффузии кислорода воздуха к поверхности материала [34], и образуются негорючие фосфорные кислоты с небольшой температурой плавления. Поэтому огнезащитное действие данной соли основано не только на разбавлении продуктов разложения в газовой фазе. Данную соль целесообразно применять в смеси с другими веществами. Подобный огнезащитный механизм имеют такие соли, как: вольфрамвоаммониевая  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , ванадиевоаммониевая  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , двуугленатриевая  $\text{NaHCO}_3$ . Антипирены газофазного механизма действия менее эффективны, чем огнезащитные добавки, действующие в конденсированной фазе.

Влияние соединений фосфора на кинетику газофазных реакций может быть в том случае, если они, при температурах, реализуемых на поверхностях горящего материала, способны переходить в газообразное состояние. Наиболее летучими фосфорсодержащими соединениями являются органические алифатические производные фосфора с малым числом углеродных атомов в заместителе. Так, температура кипения триэтилфосфата равна  $215^\circ\text{C}$ , а диэтилового эфира этилфосфорной кислоты равна  $198^\circ\text{C}$ . Красный фосфор, в отличие от данных соединений, способен возгоняться при температурах выше  $416^\circ\text{C}$  [27].

Фосфорноаммониевая соль или диаммонийфосфат  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  на воздухе легко теряет аммиак и переходит в фосфорноодноаммониевую соль по реакции:

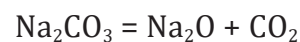


После дальнейшего нагревания полученная соль теряет весь аммиак и переходит в ортофосфорную кислоту:

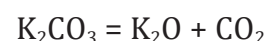


Ортофосфорная кислота имеет небольшую температуру плавления  $42^\circ\text{C}$  и образует на поверхности материала слой, который предохраняет ее от проникновения воздуха. При температуре  $260^\circ\text{C}$  ортофосфорная кислота теряет воду, образуя пирофосфорную кислоту, а при температуре  $300^\circ\text{C}$  переходит в метафосфорную кислоту. Интересно отметить, что имеются вещества, огнезащитное действие которых проявляется при их плавлении с образовани-

ем негорючего остатка [35]. К этим веществам относится сода (углекислая соль), которая плавится при температуре  $34^\circ\text{C}$  в своей кристаллизационной воде и при температуре  $100^\circ\text{C}$  теряет всю воду. Безводная сода имеет температуру плавления  $850^\circ\text{C}$  и при этой температуре начинается ее частичный распад на углекислый газ и оксид натрия:



Поташ или углекислая соль ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) при температуре  $130^\circ\text{C}$  теряет воду и при  $890^\circ\text{C}$  плавится. Как и сода, поташ при высокой температуре распадается с выделением углекислого газа:



Необходимо отметить, что во многих источниках упоминается применение борных соединений, имеющих положительный огнезащитный эффект в отношении целлюлозных материалов, таких как борная кислота и тетраборат натрия (бура).

Бура –  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при нагревании теряет кристаллизационную воду. Безводная соль имеет температуру плавления  $741^\circ\text{C}$  и образует на защищаемой поверхности так называемое стекло буры. При этом бура частично распадается на борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$  и на метаборнонатриевую соль  $\text{NaBO}_2$  по реакции:



При температуре плавления бура плавится и покрывает защищаемую поверхность стеклообразной пленкой, которая препятствует воспламенению материала.

Борная кислота –  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при  $70^\circ\text{C}$  начинает распадаться и теряет воду. При  $150^\circ\text{C}$  борная кислота разлагается до метаборной кислоты по реакции:  $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{HBO}_2$ , а при  $160^\circ\text{C}$  она распадается до тетраборной кислоты:



При более высоких температурах образуется борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ , имеющий температуру плавления  $577^\circ\text{C}$ . Борная кислота в отдельности обладает слабыми огнезащитными свойствами, а в сочетании с бурой огнезащитные свойства ее существенно повышаются [33]. При этом, количество смолы и левоглюкозана, выделяющихся при пиролизе целлюлозы уменьшается с увеличением содержания антипирена, представляющего собой смесь буры и борной кислоты. При содержании данного

Таблица. Содержание активных элементов в эффективных замедлителях горения для целлюлозных материалов

Индивидуальные вещества			Синергетические смеси			
Фосфор P, %	Хлор Cl, %	Бром Br, %	P + Cl, %	P + Br, %	Sb + Cl, %	Sb + Br, %
2,5-3,5	24	-	-	1-9	12-15	9-12

антипирена в целлюлозе 8% и более образование левоглюкозана подавляется [3].

Довольно часто для уменьшения расхода антипиренов и более эффективного их применения используют действие двух или нескольких соединений. Их взаимодействие может нести как кооперативный характер, так и антагонистический в отношении горения, дымообразования, токсичности продуктов горения. Кооперативное взаимодействие имеет место тогда, когда эффект комбинации соединений больше, чем максимальный эффект каждого в отдельности. Антагонистическое действие имеет место тогда, когда эффект комбинации меньше, чем сумма эффектов каждого антипирена в отдельности. При антагонистическом взаимодействии антипиренов происходит как бы нейтрализация огнезащитного эффекта одного соединения другим [34]. Разработка эффективных огнезащитных композиций во многих случаях основана на синергическом сочетании взаимодействия компонентов (таблица).

Из данных, представленных в таблице видно, что наибольшей эффективностью обладает система P+Br, а из систем Sb+Cl и Sb+Br наибольшей эффективностью обладает вторая композиция, что объясняется более высокой скоростью выделения HBr и большей его ингибирующей способностью по сравнению с HCl.

#### 4. Заключение

Проведенный ретроспективный анализ результатов исследований дает понимание путей и перспектив развития направления снижения пожарной опасности материалов на основе целлюлозы. Несмотря на большой накопленный опыт в сфере разработки и применения химических технологий огнезащиты, остаются важные направления исследований применительно к материалам на основе целлюлозы, вниманию которых в настоящее время посвящено ограниченное количество научных работ. На наш взгляд, разработка эффективных технологий огнезащиты должна проводиться с учетом эксплуатационных факторов, долговечности, применения мате-

риалов в различных условиях эксплуатации, а также эффективности замедлителей горения при воздействии различных режимов пожара. Этому, несомненно, должны способствовать инновационные химические подходы и технологии, совершенствование методологии оценки и прогнозирования эффективности и долговечности огнезащиты, а также возможность ее применения для различных стратегически важных народнохозяйственных и промышленных областей.

#### Литература

- [1]. Аким Э.Л., Перепечкин Л.П. Целлюлоза, ацетилцеллюлоза, ацетатные волокна. – М.: Лесная промышленность, 1964. – 168 с.
- [2]. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1978. – 256 с.
- [3]. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. Том 2 / под ред. Роговина З.А. – М.: Издательство «Мир», 1974. – 510 с.
- [4]. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / под ред. А.А. Конкина. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
- [5]. Голова О.П. Химические превращения целлюлозы при тепловом воздействии // Успехи химии. – 1975. – Т.44, №8. – С.1454.
- [6]. Tang M., Bacon R. Carbonization of cellulose fibers - I low temperature pyrolysis // Carbon, 1964. – Vol.2, №3. – P.211-220.
- [7]. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. – М. – Л.: Академия наук СССР, 1962. – 720 с.
- [8]. Milosavljevic S. Uticaj strukture regenerisanich celuloznik vlakana na njihovo termijsko ponasanje // «Hemijska industrija», – 1975. – Т.30, №3. – S.641-644.
- [9]. Домбург Г.Э. Термический анализ целлюлозы. – М. – Л.: Наука, – 1977. – 450 с.
- [10]. Shenker R., Pasku E. Chemically modifying cellulose for flame resistance // Industrial and Engineering Chemistry. – 1958. – Vol.50, №1. – P.91-96.
- [11]. Роговин З.А., Гальбрайт Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. – М.: Химия, 1979. – 208 с.

- [12]. Евтеев А.М., Шароварников А.Ф. Химия полимеров. Пожарная опасность и огнезащита полимеров // ВИПТШ МВД РФ. – М., 1993. – 76 с.
- [13]. Предводителев Д.А., Нифантьев Э.Е., Роговин З.А. Новый метод синтеза фосфорсодержащих эфиров целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. – 1966. – Т.8, №1. – С.76-79.
- [14]. Предводителев Д.А., Нифантьев Э.Е., Роговин З.А. Синтез и химические превращения алкиленфосфитов целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. – 1966. – Т.8, №2. – С.81-87.
- [15]. Роговин З.А., Мэй-янь У., Тюганова М.А., Жарова Т.Я., Гефтер Е.Л. Синтез новых производных целлюлозы и других полисахаридов. XXV. Влияние строения фосфорорганических производных целлюлозы на огнестойкость целлюлозных материалов // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – №4. – С.506-511.
- [16]. Роговин З.А., Мэй-янь У. Синтез новых производных целлюлозы и др. полисахаридов. XXVII. Синтез привитых сополимеров целлюлозы с эфирами винилфосфиновой кислоты // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – № 5. – С.706-711.
- [17]. Швалбе К.П. Модификация древесины путем ее ацетилирования // Материалы Всесоюзной научно-технической конференции. – Гродно, 17-19 октября 1979, Минск. – 248 с.
- [18]. Маковский Ю.Л. Огнезащита древесных материалов эфирами фосфористой кислоты. Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. Москва, 1992. – 138 с.
- [19]. Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С.57-63.
- [20]. Максименко Н.А. Методы изыскания, исследования и оценки антипиренов, применяемых в Сенежской лаборатории и их результативность // Сборник статей «Теоретические и практические аспекты огнезащиты древесных материалов». – Рига, Зинатне, 1985. – 229 с.
- [21]. Таубкин С.И. Способы и средства огнезащиты древесины. – М. – Л.: Издательство Наркомхоза РСФСР, 1944. – 230 с.
- [22]. Таубкин С.И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов. – М. – Л.: Издательство Министерства коммунального хозяйства РСФСР, 1967. – 347 с.
- [23]. Романенков И.Г., Зигерн-Корн В.Н. Огнестойкость строительных конструкций. – М.: Стройиздат, 1984. – 240 с.
- [24]. Горшин С.Н. Консервирование древесины. – М.: Лесная промышленность, 1977. – 240 с.
- [25]. Леонович А.А., Шалун Г.Б. Огнезащита древесных плит и огнестойких пластиков. – М.: Лесная промышленность, 1974. – 250 с.
- [26]. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
- [27]. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. – М.: Знание, 1981. – 64 с.
- [28]. Покровская Е.Н., Никифорова Т.П. Проблема создания огнезащитных древесных материалов с помощью фосфорсодержащих соединений // Совершенствование огнезащиты древесных и целлюлозных материалов: Тезисы II научно-практической конференции, Киев, 1987. – 115 с.
- [29]. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1978. – 224 с.
- [30]. Тюганова М.А. Состояние и перспективы научных исследований в области получения огнезащитных целлюлозных материалов // Сборник статей «Теоретические и практические аспекты огнезащиты древесных материалов» – Рига, Зинатне, 1985. – С.8-13.
- [31]. Султанов М.Т., Садыков М.М., Муратова У.М., Ташпулатов Ю.Т., Усманов Х.У. Ингибирование горения целлюлозы фосфорсодержащими соединениями. (Об ингибировании горения в газовой фазе аммонийными солями кислот фосфора) // Химия древесины. – 1986. – № 6. – С.47-49.
- [32]. Тидеман Б.Г., Сциборский Д.Б. Химия горения. – М. – Л.: Издательство Наркомхоза РСФСР, 1940. – 215 с.
- [33]. Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я., Михайлов Д.С., Ушков В.А., Филин Л.Г. Пожарная опасность строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. – 380 с.
- [34]. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. – 270 с.

## References

- [1]. Akim EL, Perepechkin LP (1964) Cellulose, cellulose acetate, acetate fibers [Cellyuloza, acetylcelluloza, acetatnye volokna] Lesnaya promyshlennost' Moscow, Russia. (in Russian)
- [2]. Leonovich AA (1978) Theory and practice of manufacturing fire-resistant wood-based panels [Teoriia i praktika izgotovleniia ognezashchishchennykh drevesnykh plit] Izdatelstvo Leningradskogo universiteta Leningrad, Russia. (in Russian)
- [3]. Baiklz N, Segal L (1974) Cellulose and its derivatives [TSelliuloza i ee proizvodnye] Vol.2. Mir Moskva, Russia. (in Russian)

- [4]. Konkin AA (1978) Heat-, heat-resistant and non-combustible fibers [Termozharostoiki i negoriuchie volokna]. Chemistry, Moscow, Russia. (in Russian)
- [5]. Golova OP (1975) Chemical transformations of cellulose under heat exposure [Uspekhi khimii] Volume 44, 8:1454. (in Russian)
- [6]. Tang M, Bacon R (1964) Carbonization of cellulose fibers – I low temperature pyrolysis // Carbon, 2(3):211-220. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(64\)90035-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(64)90035-1)
- [7]. Nikitin NI (1962) Chemistry of wood and cellulose [KHimiia drevesiny i tselliulozy] Akademiia nauk SSSR Moscow – Leningrad, Russia. [in Russian]
- [8]. Milosavljevic S (1975) Uticaj strukture regenerisanich celuloznik vlakana na njihovo termijsko ponasanje. Hemijska industrija 30:641-644.
- [9]. Domburg GE (1977) Thermal analysis of cellulose [Termicheski analiz tselliulozy] Nauka Moscow - Leningrad, Russia. [in Russian]
- [10]. Shenker R, Pasku E Chemically Modifying Cellulose for Flame Resistance // Industrial and Engineering Chemistry. – 1958. – Vol. 50, №1. – P.91–96.
- [11]. Rogovin ZA, Galbraich LS (1979) Chemical transformations and modification of cellulose KHimiia Moscow, Russia. [in Russian]
- [12]. Evteev AM, Sharovarnikov AF (1993) Polymer chemistry. Fire hazard and fire protection of polymers [KHimiia polimerov Pozharnaia opasnost i ogneshchita polimerov] VIPTSH MVD RF Moskva, Russia. [in Russian]
- [13]. Predvoditelev DA, Nifant'ev EE, Rogovin ZA (1966) A new method for the synthesis of phosphorus-containing cellulose ethers. High molecular weight compounds 8:76-79.
- [14]. Predvoditelev DA, Nifantev EE, Rogovin ZA (1966) Synthesis and chemical transformations of cellulose alkylene phosphites. High molecular weight compounds 8:81-87.
- [15]. Rogovin ZA, Mei-yan U, Tyuganova MA, Zharova TYa, Gefter EL (1963) Synthesis of new derivatives of cellulose and other polysaccharides. XXV. Influence of the structure of organophosphate derivatives of cellulose on the fire resistance of cellulosic materials. High molecular weight compounds 4:506-511.
- [16]. Rogovin ZA, Mei-yan U (1963) Synthesis of new derivatives of cellulose and other polysaccharides. XXVII. Synthesis of graft copolymers of cellulose with vinyl phosphinic acid esters. High molecular weight compounds 5:706-711.
- [17]. Schwalbe KP (1979) Modification of wood by acetylation [Modifikaciya drevesiny putem ee acetilirovaniya] Materials of the All-Union Scientific and Technical Conference, Minsk, Belarus, P.248. [in Belarus]
- [18]. Makovsky YuL Fire protection of wood materials with phosphorous acid esters [ognezashchita drevesnykh materialov efirami fosforistoj kisloty] Dissertation for the degree of candidate of technical sciences, Moscow, Russia. P.138.
- [19]. Berlin ALAI (1996) Combustion of polymers and polymeric materials of low flammability. Soros educational journal 9:57-63.
- [20]. Maksimenko NA (1985) Methods of research, research and evaluation of fire retardants used in the Senezh laboratory and their effectiveness [Metody izyskaniya, issledovaniya i ochenki antipirenov, primenyaemyh v Senezhskoj laboratorii i ih rezul'tativnost'] Collection of articles «Theoretical and practical aspects of fire protection of wood materials», Riga, Latvia, p.229. [in Latvia]
- [21]. Taubkin SI (1944) Methods and means of wood fire protection [Sposoby i sredstva ogneshchity drevesiny] Izdatel'stvo Narkomhoza RSFSR Moscow – Leningrad, Russia. [in Russian]
- [22]. Taubkin SI (1967) The basics of fire protection for cellulosic materials. [osnovy ogneshchity tselliuloznykh materialov]. Publishing House of the Ministry of Public Utilities RSFSR. Moscow – Leningrad, Russia. [in Russian]
- [23]. Romanenkov IG, Siegern-Korn VN (1984) Fire resistance of building structures. [ognestoičnost stroitelnykh konstruktsii]. Stroizdat, Moscow, Russia. [in Russian]
- [24]. Gorshin SN (1977) Wood preservation. [konservirovanie drevesiny]. Lesnaya promyshlennost' Moscow, Russia. [in Russian]
- [25]. Leonovich AA, Shalun GB (1974) Fire protection for wood-based panels and fire-resistant plastics. [ognezashchita drevesnykh plit i ognestoičnykh plastikov]. Lesnaya promyshlennost' Moscow, Russia. [in Russian]
- [26]. Aseeva RM, Zaikov GE (1981) Combustion of polymer materials. [gorenie polimernykh materialov]. Nauka, Moscow, Russia [in Russian]
- [27]. Aseeva RM, Zaikov GE (1981) Reducing the flammability of polymeric materials. [Snizhenie goriuchesti polimernykh materialov]. Znanie, Moscow, Russia. [in Russian]
- [28]. Pokrovskaya EN, Nikiforova TP (1987) The problem of creating fire retardant wood materials using phosphorus-containing compounds [Problema sozdaniia ogneshchitnykh drevesnykh materialov s pomoshchiu fosforsoderzhashchikh soedinenii] Abstracts of the II scientific-practical conference «Improvement of fire protection of wood and cellulose materials». Kiev, Ukraina, p.115. [in Ukraina]

- [29]. Vorobiev VA, Andrianov RA, Ushkov VA (1978) Flammability of polymer building materials [Goriuchest polimernykh stroitelnykh materialov] Stroizdat, Moscow, Russia. [in Russian]
- [30]. Tyuganova MA (1985) State and prospects of scientific research in the field of obtaining fire-retardant cellulose materials [Sostoianie i perspektivy nauchnykh issledovaniy v oblasti polucheniia ognезashchishchennykh tselliuloznykh materialov] Collection of articles «Theoretical and practical aspects of fire protection of wood materials» Riga, Latvia, p. 8-13. [in Latvia]
- [31]. Sultanov MT, Sadykov MM, Muratova UM, Tashpulatov YuT, Usmanov KhU (1986) Inhibition of combustion of cellulose with phosphorus-containing compounds. (On the inhibition of combustion in the gas phase by ammonium salts of phosphorus acids). Wood chemistry. 6:47-49.
- [32]. Tideman BG, Stsiborsky DB (1940) Combustion chemistry [KHimiia gorenii] Izdatel'stvo Narkomhoza RSFSR Moscow – Leningrad, Russia. [in Russian]
- [33]. Baratov AN, Andrianov RA, Korolchenko AYa, Mikhailov DS, Ushkov VA, Filin LG (1988) Fire hazard of building materials [Pozharnaia opasnost stroitelnykh materialov] Stroizdat Moscow, Russia. [in Russian]
- [34]. Kodolov VI (1976) Flammability and fire resistance of polymeric materials [Goriuchest i ognestoikost polimernykh materialov]. KHimiia, Russia. [in Russian]

### Chemical basis for reducing the fire hazard of cellulose-based materials

Al. Al. Berlin<sup>1</sup>, A.B. Sivenkov<sup>2</sup>, G.Sh. Khasanova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center of Chemical Physics named after V.I. N.N. Semenov Russian Academy of Sciences, Moscow, st. Kosygin, 4, Russia

<sup>2</sup>Academy of the State Fire Service EMERCOM of Russia, st. Galushkina, 4, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Academy of Civil Protection named after M. Gabdullin of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Kazakhstan, st. Akan Sery, 136, Kokshetau, Kazakhstan

### Abstract

The analysis of theoretical and experimental works on the study of the characteristics of the combustion process of cellulose, as well as chemical approaches and technologies to reduce the fire hazard of materials based on cellulose. The relationship between the chemical nature

of cellulose and its combustibility is shown, and the possibilities of effectively reducing the fire hazard of cellulose materials are considered. The mechanisms of the fire-retardant action of various fire retardants have been analyzed. The problems and prospects of using various methods and types of fire protection for cellulose materials are discussed.

*Key words:* cellulose, thermal destruction, fire hazard, dehydration, levoglucosan, fire retardants, fire protection.

### Целлюлоза негізіндегі материалдардың өрт қаупін төмендетудің химиялық негіздері

Ал. Ал. Берлин<sup>1</sup>, А.Б. Сивенков<sup>2</sup>, Г.Ш. Хасанова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Н.Н.Семенов атындағы Ресей ғылым академиясының федералдық химиялық физика зерттеу орталығы, Мәскеу, Косыгин к-сі, 4, Ресей

<sup>2</sup>Ресей ТЖМ Мемлекеттік өртке қарсы қызмет академиясы, Галушкин к-сі, 4, Мәскеу, Ресей

<sup>3</sup>ҚР ТЖМ М.Ғабдуллин атындағы азаматтық қорғау Академиясы, Ақан сері к-сі, 136, Көкшетау, Қазақстан

### Аңдатпа

Целлюлозаның жану үрдісінің ерекшеліктерін зерттеу бойынша теориялық және тәжірибелік жұмыстардың, сонымен қатар целлюлоза негізіндегі материалдардың өрт қауіптілігін төмендету бойынша химиялық тәсілдер мен технологиялардың талдауы жүргізілді. Целлюлозаның химиялық табиғаты мен оның жанғыштығы арасындағы байланыс көрсетілді және целлюлозалық материалдардың өрт қауіптілігін тиімді төмендетудің мүмкіндіктері қарастырылды. Өрттің антипрендердің өрттен қорғау механизмдері қарастырылды. Целлюлозалық материалдар үшін өрттен қорғаудың әртүрлі тәсілдері мен түрлерін қолданудың мәселелері мен перспективалары талданды.

*Түйінді сөздер:* целлюлоза, термодеструкция, өрт қауіптілігі, дегидратация, левоглюкозан, антипрендер, өрттен қорғау.