

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АНТИПИРЕНОВ НА ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

И.О. Федотов¹, А.Б. Сивенков¹, Ю.К. Нагановский²,
С.Д. Шарипханов³, Г.Ш. Хасанова^{3*}, Д.Б. Ислямбек³

¹Академия государственной противопожарной службы МЧС России,
ул. Галушкина, 4, Москва, Россия;

²Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России,
мкр. ВНИИПО, 12, г. Балашиха, Россия;

³Академия гражданской защиты им. М. Габдуллина МЧС Республики Казахстан,
ул. Акана Серэ, 136, Кокшетау, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Методами термического анализа (ТГ, ДТГ) в атмосфере воздуха проведены исследования влияния антипиренов, реализующих различные механизмы огнезащитного действия, среди которых каталитическая дегидратация, коксообразование, на особенности термоокислительного разложения древесины. Установлены принципиальные различия в способности антипиренов, имеющих разную химическую природу их компонентов и механизмы огнезащитного действия, изменять отдельные стадии термоокислительного разложения древесины. Показано влияние антипирена на реакционно-окислительную способность угольного остатка. Наибольшие изменения претерпевают характерные стадии формирования угольного слоя и его окисления. Установлена различная эффективность антипиренов в снижении интенсивности процесса окисления угольного субстрата и тепловыделения. При проведении термического анализа исследуемых образцов установлены характеристики, которые могут быть использованы при разработке средств огнезащиты для снижения пожарной опасности и повышения пределов огнестойкости деревянных конструкций.

Ключевые слова: деревянные конструкции, термический анализ, термоокислительное разложение, огнестойкость, огнезащита, антипирены, каталитическая дегидратация, коксообразование, обугливание, окисление.

1. Введение

Экспериментальные и теоретические исследования закономерностей термического (пиролиз) и термоокислительного разложения веществ и материалов имеют важное значение для создания фундаментальных основ пожарной безопасности этих объектов. Термическое разложение органической субстанции, каковой является древесина, представляет одну из главных стадий возникновения и развития процесса ее горения.

Разложение древесины при тепловом воздействии является сложным физико-химическим процессом. Древесина относится к классу природных композиционных материалов, способных обугливаться при разложении. Количество и ка-

чество образующегося обугленного слоя оказывают значительное влияние на характер протекания пламенного и беспламенного (тлеющего) горения материалов на основе древесины. Изучению термического (пиролиз) и термоокислительного разложения древесины и ее составляющих посвящено большое число работ [1].

В последние десятилетия с целью обеспечения требуемых показателей пожарной опасности и огнестойкости конструкций на основе древесины активно проводилась разработка огнезащитных технологий, способных повышать пожароустойчивость деревянных конструкций и их конструктивных элементов, а также способствовать снижению интенсивности образования опасных факторов пожара (ОФП). Подобные исследова-

*Ответственный автор

E-mail: make_hasanov@mail.ru (Г.Ш. Хасанова)

ния имеют чрезвычайно актуальный характер, обусловленный активным развитием сферы деревянного домостроения во всем мире.

Современные тенденции в области строительства зданий и сооружений с применением древесины, а также нормативные требования в области пожарной безопасности предопределили необходимость изучения эффективности огнезащитных составов в аспекте особенностей поведения древесины в условиях пожара, а также обеспечения требуемых показателей пожарной опасности и огнестойкости деревянных конструкций.

При оценке пожаробезопасности применения деревянных конструкций важным обстоятельством является возможность использования огнезащиты для изменения характера протекания процесса обугливания материалов и конструкций на основе древесины, изменения конфигурации профилей температуры по толщине деревянного массива и снижения их пожарной опасности. Решение этих вопросов в комплексе в отношении применения огнезащитных составов, имеющих различные химическую природу и механизмы их огнезащитного действия, остается до конца нерешенной проблемой.

Сложность решения вышеуказанной проблемы связана с разработкой огнезащитных материалов, оказывающих единое целенаправленное действие на ключевые параметры огнестойкости и пожарной опасности деревянных конструкций, имеющих зачастую различные подходы реализации эффекта для достижения требуемых пожаробезопасных характеристик. Действие антипиренов, как известно, в большей степени направлено на снижение горючести древесины, скорости распространения пламени по ее поверхности и выделения тепла, что ограничивает их действие в отношении других показателей пожарной опасности и огнестойкости деревянных конструкций. Наиболее важным в данном случае является процесс термоокислительного разложения и обугливания древесного материала, но с позиций применения огнезащитных составов, в данном случае, имеют свои особенности. Так, для процесса обугливания важны скорость нарастания обугленного слоя (скорость обугливания), его толщина, физико-химические и механические параметры угольного слоя. С одной стороны, в аспекте изучения огнестойкости деревянных конструкций процесс обугливания является главной причиной утраты несущей способности деревянной конструкции за счет уменьшения размеров ее рабочего сечения, с другой стороны, нарастание обугленного

слоя играет положительную роль в изменении теплового баланса процесса горения материала, в снижении динамики прогрева конструкции до критических температур и пожарной опасности массива конструкции из древесины. Реализация различных механизмов действия огнезащиты сказывается на количественных показателях данного процесса, пределах огнестойкости и пожарной опасности деревянных конструкций [2]. В этой связи, особенно важным является возможность формирования обугленного слоя древесины в присутствии огнезащиты с учетом достижения соответствующих структуры и свойств угольного субстрата. Данному вопросу посвящено ограниченное количество работ, среди которых научные публикации [3–5].

В настоящей работе изучено влияние различных огнезащитных составов на характер и особенности термических превращений при горении древесины, что позволяет сформировать представление о механизме их огнезащитного действия и их эффективности для защиты деревянных конструкций от воздействия пожара.

Настоящая работа фактически является продолжением исследований, результаты которых представлены в статье [6]. Наиболее важным в настоящих исследованиях является установление влияния компонентного состава антипиренов, их химической природы и механизма огнезащитного действия на особенности термоокислительного разложения древесины. Результаты этих исследований, как часть самостоятельного научного направления, необходимы для разработки научных основ создания эффективных огнезащитных технологий для древесины и материалов на ее основе, а также для прогнозирования поведения деревянных конструкций с различными видами огнезащиты в условиях пожара.

Изучение влияния огнезащитных составов (антипиренов) на пожарную опасность и огнестойкость деревянных конструкций может быть осуществлено с помощью стандартных пожарнотехнических методов испытаний, но их использование для подобных исследований несомненно приведет к повышению трудоемкости, существенным временным затратам и недостаточному пониманию происходящих процессов в древесном материале при воздействии высоких температур (пожара). В этом плане, весьма перспективным выглядит применение методов термического анализа (метод дериватографии), основанных на установлении изменения физико-химических свойств материалов в условиях

постоянного динамичного подъема температуры с заданной скоростью [7-10]. Применение термодинамических методов исследования направлено на детальное изучение особенностей термических превращений различных веществ и материалов. Данные методы нашли широкое применение в исследовательской практике для изучения свойств различных веществ и материалов во многих сферах жизнедеятельности человека, в том числе в сфере обеспечения пожарной безопасности.

Большие успехи в изучении пожарной опасности материалов различной химической природы с помощью методов термического анализа были достигнуты в результате проведенных многочисленных исследований [11-13]. Некоторые итоги проведенной работы были подведены в работе [1]. Несмотря на это, возможность эффективного применения методов термического анализа для прогнозной оценки особенностей поведения деревянных конструкций с огнезащитой упоминается лишь в немногих работах, например, в публикациях [14, 15]. В данных работах была показана возможность применения рассматриваемых методов для прогнозирования комплекса параметров пожароустойчивости материалов и конструкций, в том числе параметров обугливания – главного процесса, определяющего огнестойкость деревянных конструкций.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе исследования были проведены в отношении сбалансированных огнезащитных составов, отличных по своей химической природе, включающих в себя классические фосфор-, азот- и борсодержащие антипирены. Концентрация компонентов в водном растворе изменялась в пределах от 29,5 до 51,5%. При подборе огнезащитных составов исходили из принципиальных отличий механизмов действия и их различного влияния на процессы термического разложения, карбонизации и углеобразования древесины, которые в целом определяют пожарную опасность и огнестойкость деревянных конструкций [6].

Для проведения исследования особенностей термических превращений древесины с огнезащитой были отобраны образцы как древесины с огнезащитными составами в виде тонкослойных срезов (размеры вырезанных образцов составляют 4x4 мм и глубиной 1 мм), так и образцы самих огнезащитных составов в виде мелкодисперсного порошка, полученного с поверхности образцов

древесины (размер образца 25x27 см) с помощью наждачной бумаги с маркировкой Р60. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков (мелкодисперсная фаза), высушенных до постоянного веса при температуре 105-110 °С. Навеска образцов изменялась в пределах 1,0-8,5 мг. Характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Полученные результаты огневых испытаний свидетельствуют о том, что огнезащитная эффективность разработанных огнезащитных составов (антипиренов) проявляется при расходе их поверхностного нанесения в пределах 350-550 г/м² (2-3-х слойное нанесение составов). В условиях стандартных огневых испытаний с использованием типовой огневой установки (керамическая труба) потеря массы образцов древесины с огнезащитой составляет 8,67-20,0%, что свидетельствует о значительных различиях составов в способности снижения горючести древесины (потеря массы незащищенной древесины при испытаниях составила 70%).

Исследование особенностей термоокислительного разложения образцов материалов проводилось с использованием автоматизированной модульной термоаналитической системы (ТАС) «Du Pont 9900», включающей в свой состав термовесы ТГА-951. Условия проведения испытаний:

- скорость нагрева – 20 °С/мин;
- температурный диапазон нагревания – 30...900 °С;
- держатель образца – платиновый тигель с платиновым вкладышем;
- термопара образца – хромель-алюмель;
- атмосфера – воздух – расход газа – 50 мл/мин;
- скорость съема информации во время эксперимента – 30 точек/мин.

Обработка термоаналитических кривых проводилась с использованием специальных прикладных программ: File modification, User Programmability, TA Universal V 4.0C.

При обработке ТГ кривых фиксировались:

- потери массы (%) в температурном интервале;
- зольный остаток (%);
- максимумы ДТГ (t, °С, %/мин).

Тепловыделение оценивалось качественно по показаниям термопары образца на ТГА-951.

3. Результаты исследования и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости ТГ и ДТГ для древесины сосны нативной. Графические зависимости представлены в координатах сигнал

Таблица 1

Характеристика образцов древесины для термического анализа

№ обр.	Наименование образца	Преобладающий механизм огнезащитного действия	Расход нанесения, г/м ²	Группа эффективности по ГОСТ Р 53292-2009 (потеря массы, %)
1	Нативная древесина (древесина сосны, плотность 450-500 кг/м ³ , влажность 6-8 %)	-	-	(более 70 %)
2	Древесина сосны с антипиреном на основе фосфатов аммония, фтористого натрия, поверхностно-активных веществ и ароматических полифункциональных компонентов	Каталитическая дегидратация	350	II группа огнезащитной эффективности (20,0 %)
3	Древесина сосны с антипиреном на основе фосфатов аммония, газообразователей, ароматических полифункциональных компонентов и термопластичного полимера	Каталитическая дегидратация	400	II группа огнезащитной эффективности (20,0 %)
4	Древесина сосны с антипиреном на основе солей аммония фосфорной кислоты, газообразователей и ароматических полифункциональных компонентов, многоатомных спиртов	Коксообразование	450	I группа огнезащитной эффективности (8,67 %)
5	Антипирен на основе солей аммония фосфорной кислоты, газообразователей и ароматических полифункциональных компонентов, многоатомных спиртов (мелкодисперсная фаза)	Коксообразование	-	-
6	Древесина сосны с антипиреном на основе солей аммония фосфорной кислоты, низкомолекулярных углеводов и многоатомных спиртов	Коксообразование	550	II группа огнезащитной эффективности (18,8 %)
7	Антипирен на основе солей аммония фосфорной кислоты, низкомолекулярных углеводов и многоатомных спиртов (мелкодисперсная фаза)	Коксообразование	-	-
8	Древесина сосны с антипиреном на основе солей аммония фосфорной кислоты, низкомолекулярных углеводов, многоатомных спиртов и борных соединений	Коксообразование	500	II группа огнезащитной эффективности (19,0 %)
9	Антипирен на основе солей аммония фосфорной кислоты, низкомолекулярных углеводов, многоатомных спиртов и борных соединений (мелкодисперсная фаза)	Коксообразование	-	-

– время в связи с тем, что температура образца в областях максимумов имеет нелинейный характер (реакции происходят с выделением тепла, что и отражается на температурной зависимости в виде характерных пиков).

Основные стадии термоокислительного разложения древесины можно условно разделить на 3 характерных температурных интервала деструкции:

- в первом интервале (до 154 °C) происходит удаление влаги в пределах 5,0-6,0% по массе;
- во втором интервале (180-450 °C) активно деструктурирует собственно древесина сосны, при этом потеря массы может быть в пределах примерно 50-80 %, максимальная скорость разложения реализуется при температуре 348 °C.

- в третьем интервале выше 361 °C с потерей массы 25,3% – стадия окисления угольного остатка характеризуется пиковым значением при температуре 449 °C с амплитудой 30,45%/мин.

Изучение кривых ТГ и ДТГ для образцов древесины с антипиренами и самих антипиренов в виде мелкодисперсного порошка свидетельствует о том, что характерные стадии термодеструкции являются откликом на компонентный состав замедлителей горения, их химическую природу и специфические термические превращения при повышении температуры. Просматриваются вклад каждого компонента в отдельности, а также суммирование огнезащитных эффектов за счет реализации комплексного механизма огнезащитного действия замедлителей горения.

Обработка древесины антипиреном на основе солей аммония фосфорной кислоты, газообразователей и ароматических полифункциональных компонентов сместила максимум реакции разложения в область меньших температур со снижением значений амплитуды (рис. 2), что свидетельствует о проявлении механизма действия огнезащитного состава.

Наибольшие изменения происходили на основной стадии термоокислительного разложения в интервале температур 180-450 °C. Наблюдается значительное смещение максимума ДТГ до температуры 331 °C, а также заметно снижение потери массы образца с 67,64 до 47,30% по сравнению с нативной древесиной (амплитуда составила 45%/мин и 13,3%/мин, соответственно). По результатам анализа кривых ТГ и ДТГ можно свидетельствовать о том, что заметная потеря массы образца древесины с составом наблюдается в диапазоне температур 180-331 °C, обусловленная активным протеканием процессов терморазложения лигноуглеводного древесного комплекса.

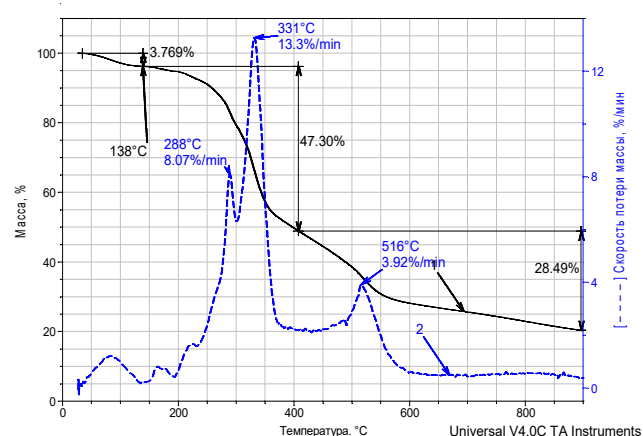


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образца №1 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °C/мин)

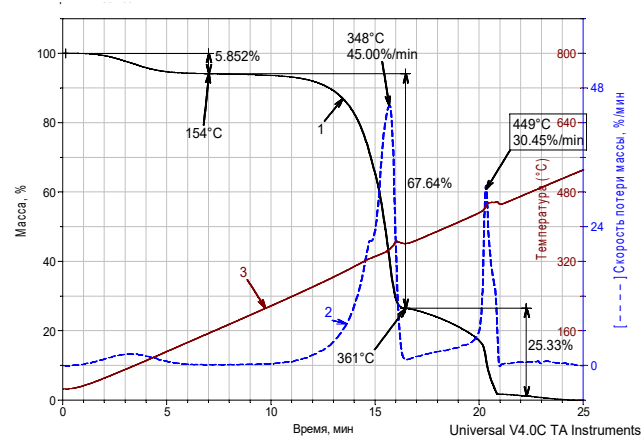


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образца №2 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °C/мин)

Можно сделать вывод, что рассматриваемый состав имеет комплексный механизм огнезащитного действия, включая классический механизм «каталитической дегидратации». Данный механизм характеризуется смещением процесса участка максимального разложения в низкотемпературную область по сравнению с нативной древесиной с более ранним протеканием процессов дегидратации и карбонизации. Подобный механизм достаточно хорошо изучен в отношении фосфор- и кремнийорганических огнезащитных систем [16, 17].

Применение в составе антипирена ароматических компонентов обеспечивает создание в поверхностной зоне древесины пространственно-сшитых структур, что приводит к повышению термостойкости органических материалов и повышению максимальной температуры окисления угольного слоя до температуры 516 °C. Данный эффект подробно рассмотрен в работе [18] при

изучении механизма огнезащитного действия подобных антипиренов для древесины. Снижение окислительного эффекта угольного остатка демонстрируется незначительной скоростью потери массы образца (амплитуда составила 3,92 %/мин по сравнению с нативной древесиной – 30,45 %/мин). Кроме этого, эффект окисления угольного слоя обусловлен применением в составе антипирена фосфорсодержащих соединений, что придает дополнительный эффект устойчивости угольного слоя благодаря остаточному присутствию в его структуре фосфора – активного депрессанта беспламенного (тлеющего) горения материалов на основе целлюлозы [19].

Необходимо свидетельствовать о том, что механизм «каталитической дегидратации» благоприятно сказывается на снижении горючести, воспламеняемости и распространении пламени по поверхности древесины. Кроме этого, образование термостойких структур в поверхностной зоне древесины, очевидно, приведет к повышению устойчивости материала к воспламеняемости, но при этом произойдет усиление эффекта неполноты сгорания, что в известной степени может сказаться на дымообразующей способности и токсичности продуктов горения в более высокотемпературной зоне по сравнению с нативной древесиной. В части влияния подобных антипиренов на интенсивность процесса обугливания, ожидаемое повышение скорости обугливания возможно до значений 0,8-0,95 мм/мин [6], что неизбежно скажется на огнестойкости деревянных конструкций. Однако наличие сшитых структур, направленных на устойчивость образующегося обугленного слоя действию высоких температур, может компенсировать незначительное повышение интенсивности обугливания. Применение в составе антипиренов компонентов, имеющих ароматическую природу и склонных к сшивке структурных элементов, приводит в некоторых случаях к повышению пределов огнестойкости деревянных конструкций [20].

Повышенное содержание полифосфата аммония в составе антипирена до 30 % приводит к реализации механизма дегидратации лигноуглеводного комплекса древесины при температурах 200-220 °C и смещению участка максимальной скорости разложения до температуры 312 °C (значение амплитуды снижается до 8,21 %/мин), рис. 3. По всей видимости, карбонизация термопластичного полимера при температурах более 200 °C обеспечивает образование дополнительного барьера, обладающего теплозащитным каче-

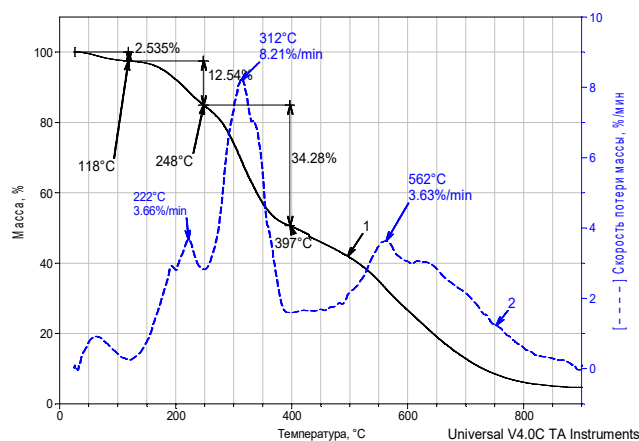


Рис 3. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образца №3 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °C/мин)

ством. Совокупность действия фосфата аммония, термопластичного полимера и ароматического сшивающего агента позволяет сместить процесс окисления угольного слоя до температуры 562 °C со снижением амплитуды до 6,53 %/мин. В данном случае преобладающим также является механизм «каталитической дегидратации». Снижение параметров обугливания древесины при использовании подобных антипиренов может быть направлено на снижение окислительного эффекта обугленного слоя и амплитуды интенсивности разложения материала, что благоприятно скажется на снижении пожарной опасности и повышении огнестойкости конструкций на основе древесины. Кроме этого, в данном случае, ожидаемым должно быть снижение способности древесного материала к беспламенному (тлеющему) горению.

У коксообразующих антипиренов наблюдается появление дополнительных пиков при температурах выше 250 °C, связанных, по всей видимости, с взаимодействием кислотного катализатора с входящими в состав антипирена многоатомными спиртами. Это приводит к процессу коксообразования с дополнительным усиливающим эффектом данного процесса действием газообразующего агента, который высвобождается в результате термических превращений в период формирования пенококсового слоя (рис. 4).

Данный механизм коксообразования позволяет обеспечить получение I группы огнезащитной эффективности (потеря массы образца при испытании составила 8,67 %). Ранее проведенные исследования в отношении данных антипиренов обнаруживают снижение интенсивности процесса обугливания до 0,55-0,6 мм/мин [6], что фактически свидетельствует о возможности решения комплексной задачи снижения пожарной опасности и

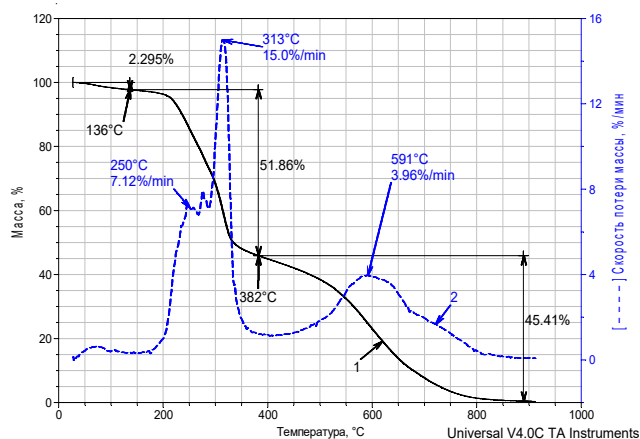


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образца №4 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

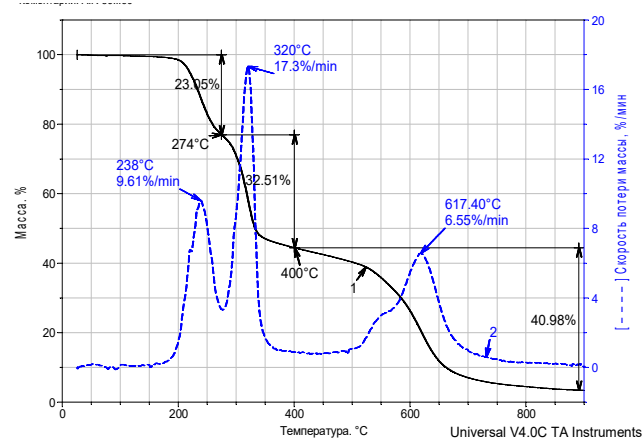


Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образца №5 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

повышения огнестойкости деревянных конструкций. Остается важный вопрос влияния подобных антипиренов на дымообразующую способность и токсичность продуктов горения древесины. Некоторые исследования в отношении коксообразующих антипиренов, например, составов на основе модификации продуктов растительного сырья (окисленные полисахариды), свидетельствуют об эффективном снижении пожарной опасности древесины фактически по всем ключевым пожароопасным показателям [21].

Интересно отметить, что полученные кривые ТГ и ДТГ для древесины с антипиреном (рис. 4) и собственно порошкообразного антипирена (рис. 5) по своему виду в определенной степени являются сопоставимыми, однако есть различия, обусловленные участием в процессе терморазложения компонентов древесного комплекса. Характерные отличия обусловлены величиной максимальных температур пиковых амплитудных значений процесса термодеструкции и ярко выраженными в случае самого антипирена пиками на основной стадии термоокислительного разложения. Это может свидетельствовать о преобладающем вкладе механизма коксообразования в характер кривых термоокислительного разложения древесины. В первую очередь, полученные кривые ТГ и ДТГ (рис. 4) являются отражением процессов коксообразования применяемого антипирена с учетом смещения некоторых пиковых амплитудных значений процесса деструкции за счет участия компонентов лигноуглеводного комплекса древесины.

При рассмотрении особенностей термоокислительного разложения древесины с антипиреном, содержащим комбинацию солей аммония

фосфорной кислоты и различных соединений – источников углерода (смесь низкомолекулярных углеводов и многоатомных спиртов), установлена сложная зависимость изменения потери массы (кривая ТГ) и скорости потери массы (кривая ДТГ) от величины температуры, рис. 6.

В пределах температуры до 140 °С наблюдается удаление влаги, потеря массы на данном участке достигает значения 3,9%. При температуре 180 °С высвобождается кислотный катализатор и скорость терморазложения материала заметно возрастает. На участке температуры 200 °С и выше проявляются эффекты взаимодействия кислотного катализатора и углеродсодержащих соединений, приводящие к протеканию процессов дегидратации и карбонизации. Индивидуальная карбонизация многоатомных спиртов и низкомолекулярных углеводов в присутствии кислотного катализатора протекает в интервале температур 200-300 °С с амплитудами процесса деструкции 13,2%/мин и 3,53%/мин, соответственно (рис. 7). Нужно отметить достаточно высокие температуры процесса окисления сформированного коксового остатка с температурным максимумом 637 °С (скорость потери массы составила 12,2%/мин). Совместное разложение древесины с коксообразующим антипиреном приводит к появлению пиковых амплитудных значений при температурах 236, 286 и 344 °С.

Общие потери массы на основном участке составили 47,94 %. Интерес представляет двухстадийный реакционно-окислительный процесс коксового остатка с максимальными точками при температурах 499 и 738 °С (рис. 6), обусловленный, по всей видимости, разделением процессов окисления угольного остатка непосредственно

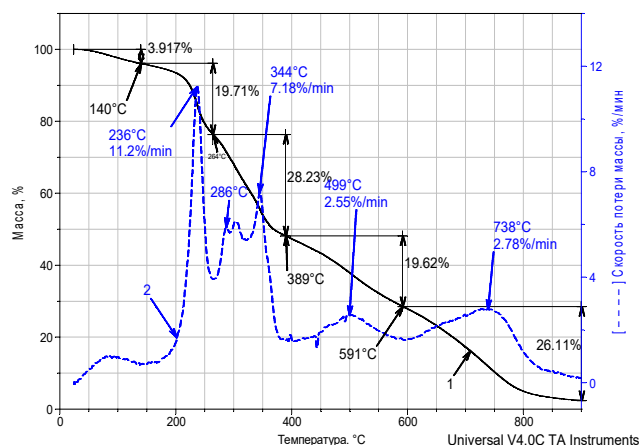


Рис. 6. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образца №6 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

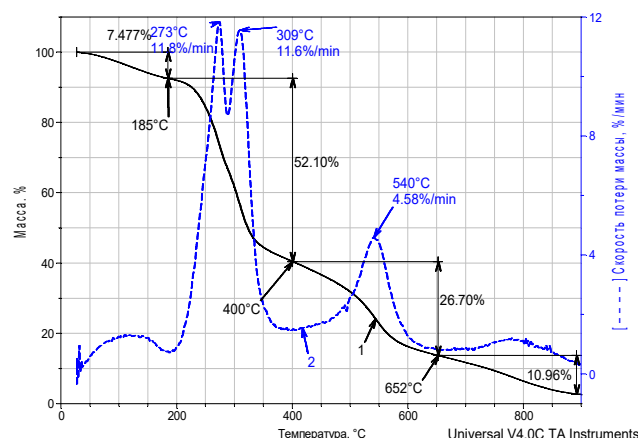


Рис. 8. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образца №8 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

самой древесины и коксовых слоев, сформированных с участием разноименных углеродсодержащих соединений на различных температурных стадиях под влиянием кислотного катализатора.

Также, возможно, сказывается некоторая десинхронизация процесса формирования коксового остатка при воздействии кислотного катализатора на низкомолекулярный углевод и многоатомный спирт, однако при этом наблюдается протекание единого окислительного процесса образующегося коксового пористого субстрата (рис. 7).

Введение в состав антипирена борных соединений при наличии солей аммония фосфорной кислоты, многоатомных спиртов, газообразователей позволяет существенно снизить интенсивность окислительного процесса для образующегося угольного слоя за счет образования борного стеклообразного слоя, препятствующих доступу окислителя к поверхности древесного угля при повышенных температурах (рис. 8).

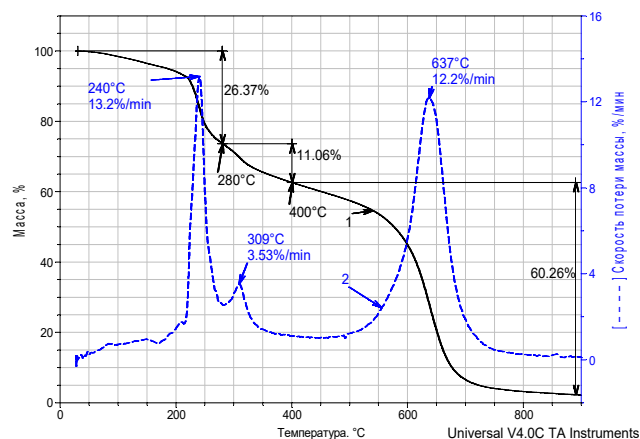


Рис. 7. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) образца №7 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

На начальной стадии до 185 °С происходит удаление воды с участием как древесины, так и компонентов, входящих в состав антипирена, в частности борных соединений, теряющих воду при температурах выше 70 °С. Потеря массы на данном участке составила 7,477 %. Эндотермический эффект при температурах 150-200 °С можно связать с тем, что борные соединения, в данном случае борная кислота, при температуре 150 °С разлагается до метаборной кислоты, а при температуре 160 °С она распадается до тетраборной кислоты, что в свою очередь также положительно сказывается на протекании процесса дегидратации.

Далее антипирен работает как типичный замедлитель горения, действующий по механизму каталитической дегидратации. При температуре 180 °С происходят высвобождение кислотного катализатора и активно дегидратирующие процессы. Несколько пиковых значений процесса термоокислительного разложения связаны со смешанным взаимодействием высвобождаемой фосфорной кислоты с многоатомными спиртами и компонентами лигноуглеводного комплекса в температурном интервале от 200 до 400 °С.

Снижение реакционно-окислительной способности коксового слоя обусловлено действием борных соединений в виде защитной стеклообразной пленки (при более высоких температурах в процессе термических превращений образуется борный ангидрид B_2O_3 , имеющий температуру плавления 577 °С) и присутствием в составе угольного субстрата элементов антипирена – фосфора. Кроме этого, необходимо отметить важное влияние борных соединений на механическую прочность образующегося коксового слоя [22, 23].

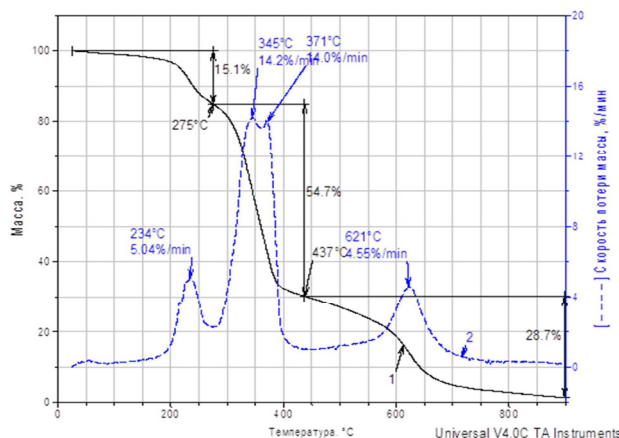


Рис. 9. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) – образца №9 (табл. 1) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

Сравнение результатов термического анализа древесины антипиренованной и непосредственно самого антипирена (рис. 8 и 9) показывает сопоставимость полученных кривых ТГ и ДТГ в более ярко выраженном виде с участием компонентов лигно-углеводного комплекса древесины со смещением пиковых амплитудных значений в низкотемпературную область до температур 273 °С и 309 °С.

Полученные результаты термического анализа для образцов нативной древесины и древесины с антипиренами, а также антипиренов в виде мелкодисперсного порошка сведены в табл. 2.

Участки кривой ПТА фактически являются отражением кривых ДТГ с характерными пиковыми значениями при наибольшей скорости потери массы образцом древесины.

Применение антипиренов различного по своему механизму огнезащитного действия, по сути, должно быть направлено на снижение интенсивности тепловыделения на всем протяжении процесса термоокислительного разложения древесины. Для этого важную роль играет синхронизация проявляемых огнезащитных эффектов на температурных участках для различных замедлителей горения.

Сравнительный анализ полученных кривых древесины с антипиренами свидетельствует о наибольшем эффекте в снижении тепловыделения для образца №4, имеющего комплексный механизм огнезащитного действия, включающий механизм каталитической дегидратации.

Используемый антипирен показал наибольший эффект при стандартных огневых испытаниях по оценке огнезащитной эффективности (потеря массы 8,67%). Снижение эффекта для данного образца незначительно утрачивается при темпе-

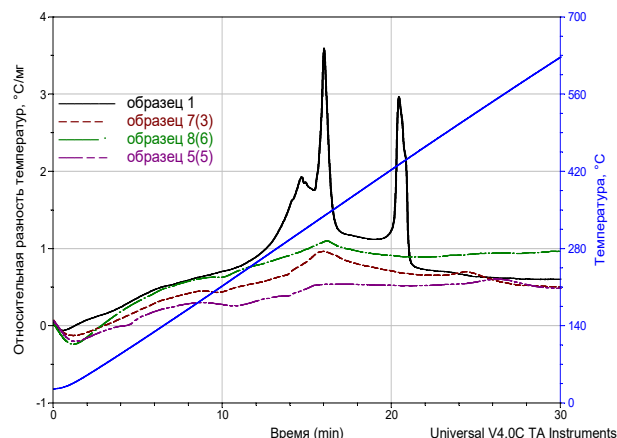


Рис. 10. Кривые относительного тепловыделения образцов (образцы №1-4, табл. 1) по результатам прямого термического анализа (ПТА)

ратурах более 560 °С. Огнезащитный эффект в данном случае сопоставим с другими образцами, в частности с образцом №2, преобладающим механизмом которого является механизм каталитической дегидратации (потеря массы 20,0%). Для образца №3, имеющего подобный механизм огнезащитного действия с образцом №2, эффект снижения тепловыделения фактически утрачивается при температурах более 460 °С. Несмотря на равноценную огнезащитную эффективность образцов №2 и №3 в условиях стандартных огневых испытаний (потеря массы 20,0%), просматриваются достаточно существенные различия в способности антипиренов снижать интенсивность тепловыделения в условиях термоокислительного разложения древесины.

Анализ кривых показывает, что снижение тепловыделения для древесины сосны при наличии антипиренов, работающих по преобладающим механизмам каталитической дегидратации и коксообразования, на участке реакционно-окислительных реакций угольного слоя древесины возможно в 3 раза и более. Полученный результат может свидетельствовать о том, что данные составы способствуют, в конечном итоге, не только снижению потери массы образца при воздействии высоких температур, но и образованию угольного слоя со значительно меньшей окислительной и теплотворной способностью, по сравнению с углем незащищенной древесины.

Способность антипиренов в снижении тепловых эффектов при горении древесины, наряду с амплитудными значениями кривых ДТГ, является важнейшим показателем интенсивности протекающих процессов и возможности снижения пожарной опасности материалов и конструкций

Таблица 2

Результаты термического анализа (атмосфера – воздух, скорость нагрева 20 °С/мин)

№ обр.	Температурные интервалы деструкции, °С	Потеря массы в интервале, %	ДТГ максимумы, $t_{\max}$ °С/А, %/мин
1	30-154 154-361 361-475	5,9 67,6 25,3	76/2,0 348/45,0 449/30,5
2	30-138 138-410 410-900	3,7 47,3 28,5	83/1,2 288/8,1 331/13,3 516/3,9
3	30-118 118-248 248-397 397-900	2,5 12,5 34,3 46,0	62/0,9 222/3,66 312/8,2 562/3,63
4	30-136 136-382 382-900	2,3 51,9 45,4	72/0,6 250/7,1 313/15,0 591/3,96
5	30-274 274-400 400-900	23,1 32,5 40,9	238/9,6 320/17,3 617/6,55
6	30-140 140-264 264-389 389-591 591-900	3,9 19,7 28,2 19,6 26,1	85/1,0 236/11,2 286/5,4 344/7,2 499/2,55 738/2,88
7	30-280 280-400 400-900	26,3 11,1 60,2	240/13,2 309/3,5 637/12,2
8	30-185 185-400 400-652 652-900	7,48 52,1 26,7 10,9	113/1,3 273/11,8 309/11,6 540/4,6 780/1,2
9	30-275 275-437 437-900	15,1 54,7 28,7	234/5,0 345/14,2 371/14,0 621/4,55

на основе древесины, а также обугливания – главного процесса, определяющего огнестойкость деревянных конструкций.

4. Заключение

В статье представлены результаты исследований влияния химической природы и механизма огнезащитного действия на эффективность антипиренов в снижении интенсивности термоокислительного разложения древесины. Установлено, что рассматриваемые антипирены обладают различной эффективностью в снижении характеристик потери массы, интенсивности протекания

реакционно-окислительного процесса коксового слоя, а также тепловыделения.

Применение антипиренов различных по своему механизму огнезащитного действия в аспекте снижения пожарной опасности и повышения огнестойкости деревянных конструкций, по сути, должно быть направлено на снижение интенсивности тепловыделения на всем протяжении процесса термоокислительного разложения древесины. Для этого важную роль играет синхронизация проявляемых огнезащитных эффектов на температурных участках для различных компонентов, входящих в состав замедлителей горения.

По результатам исследования установлено,

что несмотря на равноценную в некоторых случаях огнезащитную эффективность антипиренов в условиях стандартных огневых испытаний (потеря массы при огневых испытаниях 20,0 %) просматриваются существенные различия в способности антипиренов снижать интенсивность тепловыделения в условиях термоокислительного разложения древесины. Анализ результатов показывает, что снижение тепловыделения для древесины сосны при наличии антипиренов, работающих по преобладающим механизмам каталитической дегидратации и коксообразования, на участке реакционно-окислительных реакций угольного слоя возможно в 3 раза и более. Полученный результат свидетельствует о том, что данные составы способствуют не только снижению потери массы образца при воздействии высоких температур (пожара), но и образованию угольного слоя со значительно меньшей окислительной и теплотворной способностью по сравнению с образцом нативной древесины.

Значительное влияние на характер термических превращений древесины оказывают составы на основе комплекса Р-, N-содержащих антипиренов, многоатомных спиртов и ароматических компонентов (преобладающий механизм огнезащиты – коксообразование), а также антипирен, включающий соли аммония фосфорной кислоты и ароматический полифункциональный компонент, реализующий механизм каталитической дегидратации. В данном случае наблюдается значительное снижение потери массы, интенсивности окислительных реакций угольного остатка, тепловыделения на всем протяжении процесса термоокислительного разложения древесины. Применяемые антипирены, по нашему мнению, способствуют образованию обугленного слоя с соответствующими свойствами и структурой, формированием плотного теплоизолирующего угольного слоя. Данные эффекты тесно связаны с рассмотрением параметров термического повреждения материала, скоростью обугливания и интенсивностью тепловыделения при горении древесины, определяющих в конечном итоге пожарную опасность и огнестойкость деревянных конструкций. Важную роль рассмотренные огнезащитные эффекты оказывают в снижении способности древесины к беспламенному (тлеющему) горению.

Литература

- [1]. Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B. Fire Behavior and Fire Protection in Timber Buildings. Dordrecht: Springer, 2014. – 280 p.
- [2]. Анохин Е.А., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б. Снижение пожарной опасности деревянных конструкций с применением огнезащитных композиций // Пожаровзрывобезопасность. – 2017. – Т. 26, № 2. – С. 22–35.
- [3]. Харитонов В.С. Горючесть клеендеревянных балок с огнезащитой // Огнестойкость строительных конструкций: Сборник научных трудов – М.: ВНИИПО, 1979. – С. 138–143.
- [4]. Гаращенко Н.А. Исследования эффективности огнезащиты деревоклееных конструкций: дисс... канд. техн. наук // Московский государственный строительный университет. – М.: 2007. – 157 с.
- [5]. Демидов И.А., Крашенинникова Н.Н., Кулаков В.С., Серков Б.Б., Сивенков А.Б. Снижение пожарной опасности деревянных строительных конструкций способом глубокой пропитки древесины огнебиозащитным составом КСД-А (марка 1) // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21, № 3. – С. 31–38.
- [6]. Fedotov I.O., Khasanova G.Sh., Sivenkov A.B. The efficiency of various fire protectants for wooden structures // Eurasian Chemico-Technological Journal – 2022. – Vol. 1, Is. 24. – P. 33–41.
- [7]. Уэндландт У. Термические методы анализа // Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна – Издательство «Мир», 1978. – 527 с.
- [8]. Gabbot P. Principles and Applications of Thermals Analysis. – Blackwell Publishing, 2008. – 464 pp.
- [9]. Hatakeyama T. Thermal Analysis. Fundamentals and Applications for Polymer Science. – Wiley and Sons, 1999. – 180 pp.
- [10]. Wundelich B. Thermal Analysis of Polimeric Materials. – Springer-verlag, 2005. – 894 pp.
- [11]. Roberts A.F. A Review of Kinetics Data for the Pyrolysis of Wood and Related Substances // Combustion and Flame. – 1970. – Vol.14. – P. 261–272.
- [12]. Audebert R., Aubenau C. Etude par thermogravimetrie dynamique de la degradation thermique polymers // Europe Polymer J. – 1970. – Vol.6, № 7. – P. 965–979.
- [13]. Nishizaki H., Yoshida K., Wang J.K. Comparative Study of Various Methods for Thermogravimetric Analysis of Polystyrene Degradation. // J. Appl. Polim. Scie. –1980. – Vol.25. – P. 2869–2877.
- [14]. Нагановский Ю.К. Совершенствование методов идентификации и контроля пожароопасных свойств строительных материалов и средств огнезащиты: дис... кандидата технических наук: 05.26.03 // Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России. Балашиха, 2007. – 215 с.

- [15]. Решетников А.А., Красновских М.П., Рогожникова К.Н. Мокрушин И.Г. Пиролиз обработанной огнезащитными составами древесины погонажных изделий // Вестник Пермского университета. Серия: Химия – 2020. – С. 285–298.
- [16]. Покровская Е.Н., Кобелев А.А., Нагановский Ю.К. Механизм и эффективность огнезащиты фосфоркремнийорганических систем для древесины // Пожаровзрывобезопасность – 2009. – № 3. – С. 44–48
- [17]. Покровская Е.Н., Нагановский Ю.К. Огнебиозащита памятников деревянного зодчества // Пожаровзрывобезопасность – 2004. – № 6. – С. 33–36
- [18]. Берлин А.А., Сивенков А.Б., Хасанова Г.Ш. Химические основы снижения пожарной опасности материалов на основе целлюлозы // Горение и плазмохимия. – 2021. – Т.19 №2. – С. 63–76.
- [19]. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. – М.: Знание, 1981. – 64 с.
- [20]. Арцыбашева О.В., Анохин Е.А., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б., Сивенков С.Б. Повышение огнестойкости деревянных конструкций путем применения огнебиозащитных пропиточных составов // Полимерные материалы пониженной горючести: материалы VIII международной конференции. – Алматы: Казахский Национальный университет им. Аль-Фараби, 2017. – С.248–251.
- [21]. Сивенков А.Б. Влияние физико-химических характеристик древесины на ее пожарную опасность и эффективность огнезащиты: диссертация... доктора технических наук: 02.00.06 // Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН. – Москва, 2015. – 289 с.
- [22]. Целлюлоза и ее производные. Том 2. Под ред. Н. Байкля, Л. Сегала. – М.: Издательство «Мир», 1974. – 510 с.
- [23]. 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.
- [3]. Kharitonov VS (1979) Combustibility of glued wooden beams with fire protection [Goryuchest' kleederevyannyh balok s ognезashchitoj]. Proceedings of the All-Russian Research Institute of Fire Defense of the Ministry of Emergency Situations of Russia. Moscow, Russia. P. 138–143 (in Russian)
- [4]. Garashchenko NA (2007) Studies of the effectiveness of fire protection of wood-glued structures [Issledovaniya effektivnosti ognезashchity derevokleenyh konstrukcij]. Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, Moscow, Russia. P. 157. (in Russian)
- [5]. Demidov IA, Krashenninnikova NN, Kulakov VS, Serkov BB, Sivenkov AB (2012) Reducing the fire hazard of wooden building structures by deep impregnation of wood with fire-retardant composition KSD-A (grade 1) [Snizhenie pozharnej opasnosti derevyannyh stroitel'nyh konstrukcij sposobom glubokoj propitki drevesiny ognеbiozashchitnym sostavom KSD-A (marka 1)] Fire and explosion safety. 3:31–38 (in Russian).
- [6]. Fedotov IO, Khasanova GSh, Sivenkov AB (2022) Eurasian Chemico-Technological Journal 24:33–41. <https://doi.org/10.18321/ectj1146>.
- [7]. Wendlandt W (1978) Thermal Methods of Analysis, Moscow, Russia. 526 p. (in Russian)
- [8]. Gabbott P (2008) Principles and applications of thermal analysis: Blackwell Publishing Ltd. 459 p. DOI:10.1002/9780470697702.
- [9]. Hatakeyama T, Quinn FX (1999) Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science: Wiley, Chichester. 180 pp. ISBN: 978-0-471-98362-0.
- [10]. Wundelich B (2005) Thermal Analysis of Polimeric Materials: Springer: Berlin, Heidelberg, New York. 894 pp. <https://doi.org/10.1021/ja059803i> ISBN 3-540-23629-5.
- [11]. Roberts AF (1970) A Review of Kinetics Data for the Pyrolysis of Wood and Related Substances. Combustion & Flame. 14:261–272.
- [12]. Audebert R, Aubenau C (1970) Etude par thermogravimetrie dynamique de la degradation thermique polymers. Europe Polymer J. 6(7): 965–979.
- [13]. Nishizaki H, Yoshida K, Wang JK (1980) Comparative Study of Various Methods for Thermogravimetric Analysis of Polystyrene Degradation. J. Appl. Polim. Scie. 25:2869–2877. DOI: 10.1002_app.1980.070251218.
- [14]. Naganovsky YuK (2007) Improvement of methods for identification and control of fire hazardous properties of building materials and fire protection means [Sovershenstvovanie metodov identifikacii i kontrolya pozharoopasnyh svoystv stroitel'nyh materialov i sredstv ognезashchit]. Dissertation

References

- for the degree of candidate of technical sciences, Moscow, Russia. P.215. (in Russian)
- [15]. Reshetnikov AA, Krasnovskikh MP, Rogozhnikova KN, Mokrushin IG (2020) Bulletin of the Perm University [Piroliz obrabotannoj ogneshchitnymi sostavami drevesiny pogonazhnyh izdelij] Vestnik Permskogo universiteta. P.17-20. (in Russian)
- [16]. Pokrovskaya EN, Kobelev AA, Naganovsky YuK (2009) Mechanism and efficiency of fire protection of organophosphorus-silicon systems for wood [Mekhanizm i effektivnost' ogneshchity fosforkremnijorganicheskikh sistem dlya drevesiny] Fire and explosion safety. 3:44-48 (in Russian)
- [17]. Pokrovskaya EN, Naganovsky YuK (2004) Fire bioprotection of monuments of wooden architecture [Ognebiozashchita pamyatnikov derevyannogo zodchestva] Fire and explosion safety. 6:33-36 (in Russian)
- [18]. Berlin AA, Sivenkov AB, Khasanova GSh (2021) Combustion and plasma chemistry [Himicheskie osnovy snizheniya pozharnoj opasnosti materialov na osnove cellyulozy]. 19:63-76. (In Kazakh). DOI:10.18321/cpc430.
- [19]. Aseeva RM, Zaikov GE (1981) Reducing the flammability of polymeric materials. [Snizhenie goriuchesti polimernykh materialov]. Znanie Moscow, Russia. P.64. (in Russian)
- [20]. Artsybasheva OV, Anokhin EA, Polishchuk EYu, Sivenkov AB, Sivenkov SB (2017) Increasing fire resistance of wooden structures by using fire-protective impregnating compounds [Povyshenie ognestojkosti derevyannyh konstrukcij putem primeneniya ognebiozashchitnyh propitochnyh sostavov]. Materials of the VIII International Conference, Almaty, Kazakhstan. P.248–251. (in Russian)
- [21]. Sivenkov AB (2015) Influence of physical and chemical characteristics of wood on its fire hazard and fire protection efficiency [Vliyanie fiziko-himicheskikh harakteristik drevesiny na ee pozharuyu opasnost' i effektivnost' ogneshchity]. Dissertation for the degree of doctor of technical sciences, Moscow, Russia. P.289. (in Russian)
- [22]. Baikalz N, Segal L (1974). Cellulose and its derivatives [TSelliuloza i ee proizvodnye] Volume 2. Mir Moskva, Russia. 510 p. (in Russian)
- [23]. Baratov AN, Andrianov RA, Korolchenko AY, Mikhailov DS, Ushkov VA, Filin LG (1988) Fire hazard of building materials. Moscow, Russia. 380 p. (in Russian). ISBN: 5-274-00114-9.

Ағаштың термо-тотықтық ыдырауына түрлі антипирендердің әсері

И.О. Федотов¹, А.Б. Сивенков¹, Ю.К. Нагановский², С.Д. Шарипханов³, Г.Ш. Хасанова³, Д.Б. Ислямбек³

¹Ресей ТЖМ Мемлекеттік өртке қарсы қызмет академиясы, Галушкин-сі, 4, Мәскеу, Ресей;

²Ресей ТЖМ өртке қарсы Бүкілресейлік ғылыми-зерттеу институты, ВНИИПО м/а, 12, Балашиха, Ресей

³Қазақстан Республикасы ТЖМ М.Ғабдуллин атындағы азаматтық қорғау Академиясы, Ақан сері к-сі, 136, Көкшетау, Қазақстан

АНДАТПА

Ауа атмосферасында термиялық талдау әдісімен өрт қорғанысының әртүрлі механизмдерін жүзеге асыратын антипирендердің, оның ішінде каталитикалық дегидрация және кокс түзу механизмдерінің ағаштың термо-тотықтық ыдырауына әсері зерттелді. Компоненттерінің химиялық табиғаты және өрт қорғаныс механизмі әртүрлі болатын антипирендердің ағаштың термо-тотықтық ыдырауының жекелеген деңгейлерін өзгертудегі маңызды өзгешеліктері анықталды. Антипиреннің көмір қалдығының реакциялық-тотықтық қабілетіне әсері көрсетілген. Ең көп өзгерістерге көмір қабатының түзілу және тотығу деңгейлері ие. Антипирендердің көмір субстратының тотығуы мен жылу шығару процессінің қарқындылығын төмендетудегі көмегі анықталды. Зерттелген үлгілердің термикалық талдауын жүргізу кезінде өрт қауіптілігін төмендету және ағаш конструкцияларының өртке төзімділік шектерін жоғарылату мақсатында өрттен қорғау құралдарын жасағанда кезде қолданыла алатын қасиеттері анықталды.

Түйінді сөздер: ағаш конструкциялар, термиялық талдау, термиялық-тотықтырғыштық ыдырау, отқа төзімділік, өртке қарсы қорғаныс, антипирендер, каталитикалық дегидратация, кокстың түзілуі, көмір, көмір, тотығу.

Influence of different fire-fighting resistants on thermo-oxidative decomposition wood

I.O. Fedotov¹, A.B. Sivenkov¹, Yu.K. Naganovsky²,
S.D. Sharipkhanov³, G.Sh. Khasanova³, D.B.
Islyambek³

¹Academy of the State Fire Service EMERCOM of Russia,
st. Galushkina, 4, Moscow, Russia;

²All-Russian Research Institute of Fire Defense
EMERCOM of Russia, md. VNIPO, 12, Balashikha,
Russia;

³Academy of Civil Protection named after M. Gabdullin of
the Ministry of Emergency Situations of the Republic of
Kazakhstan, st. Akana Sere, 136, Kokshetau, Kazakhstan

ABSTRACT

Thermal analysis methods (TG, DTG) in air were used to study the effect of flame retardants, which implement various mechanisms of fire retardant action including catalytic dehydration, coke formation, on

the features of thermal-oxidative decomposition of wood. Fundamental differences have been established in the ability of fire retardants, which have different chemical nature of their components and mechanisms of fire retardant action, to change individual stages of thermooxidative decomposition of wood. The effect of a flame retardant on the reactive-oxidizing ability of the carbon residue is shown. The characteristic stages of formation of the coal layer and its oxidation undergo the greatest changes. Different effectiveness of flame retardants in reducing the intensity of the process of oxidation of the coal substrate and heat release has been established. During the thermal analysis of the studied samples, characteristics were established that can be used in the development of fire protection means to reduce the fire hazard and increase the fire resistance of wooden structures.

Key words: wooden structures, thermal analysis, thermal-oxidative decomposition, fire resistance, fire protection, flame retardants, catalytic dehydration, coke formation, coal, charring, oxidation.