

УДК 620.197.6:678.049.91:532.72:614.84

krasilnikova79@mail.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО
ОГНЕЗАЩИТНОГО СОСТАВА НА ДЕСТРУКЦИЮ ДРЕВЕСИНЫ
МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

**STUDY OF THE EFFECT OF NITROGEN PHOSPHORUS
FLAME RETARDANTS ON THE DEGRADATION OF WOOD
BY THE METHOD OF SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS
AND MASS SPECTROMETRY**

*Красильникова М.А.,
Беззапонная О.В., кандидат технических наук, доцент,
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург
Балакин В.М., кандидат химических наук, доцент,
ОАО ХК «Нитон», Екатеринбург*

*Krasilnikova M. A., Bezzaponnaya O.V.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg,
Balakin V. M., JSC HC "Niton", Yekaterinburg*

В работе изучено влияние азотфосфорсодержащего огнезащитного состава для древесины, полученного на основе продуктов аминолитиза отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с полиэтиленаполиамином (ПЭПА) на термическую деструкцию древесины методом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. Результаты исследований свидетельствуют о том, что нанесение на поверхность древесины азотфосфорсодержащего ОЗС на основе продуктов аминолитиза полиэтилентерефталата изменяет механизм ее термического разложения. Под действием высоких температур происходит разложение аммонийных солей α -аминометилфосфоновых кислот с образованием низкомолекулярных соединений (H_2O , CO_2 , NH_4), замедляющих горение фосфорсодержащих соединений, которые действуют как дегидратирующие агенты. Остаточная масса у обработанной огнезащитным составом древесины в 10 раз больше, что свидетельствует о высокой огнезащитной способности применяемого огнезащитного состава.

Ключевые слова: огнезащитный состав для древесины, термолиз древесины, синхронный термический анализ, дифференциально-термогравометрический метод (ДТГ), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК).

The paper studies the influence of nitrogen phosphorous flame retardant composition for wood, obtained on the basis of the products of aminolysis of polyethylene terephthalate (PET) with polyethylene polyamine (PAPA) on the thermal degradation of wood by synchronous thermal analysis and mass spectrometry. Results of researches testify that drawing on a wood surface of the nitrophosphoric OS on the basis of products of aminolysis of polyethylene terephthalate changes the mechanism of its thermal decomposition. Under the influence of high temperatures, the decomposition of ammonium salts occurs α -aminomethylphosphonic acids with formation of low molecular weight compounds (H_2O , CO_2 , CH_4), fire retardant phosphorus-containing compounds, which act as dehydrating agents. The residual weight of the treated wood

flame retardant composition is 6 times more, which indicates a high flame retardant ability of the applied flame retardant composition.

Keywords: flame retardant for wood, thermolysis of the wood, simultaneous thermal analysis, differential thermogravimetric method (DTG), differential scanning calorimetry (DSC).

Введение

Термическая деструкция древесины в окислительной среде является важной стадией в возникновении и развитии горения. Древесина является представителем полимерных материалов, карбонизирующихся при тепловом и огневом воздействии [1]. Процесс термолиза древесины, обработанной и не обработанной огнезащитными составами, удобно исследовать методом синхронного термического анализа, совмещённого с методом масс-спектрометрии. Эти методы анализа позволяют получить не только термоаналитические характеристики о потере массы при тепловом воздействии: зольном или коксовом остатке (термогравиметрический анализ), скорости потери массы (дифференциальный термический анализ), тепловых эффектах термолиза (дифференциальная сканирующая калориметрия), выделяющихся при термолизе газах, но и судить о механизме протекания реакции.

Ранее нами были получены огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолитиза полиэтилентерфталата (ПЭТФ), содержащие α -метиленфосфоновые кислоты [2-4]. Для понимания механизма термоокислительной деструкции древесины, пропитанной огнезащитным составом (ОЗС), целесообразно применение таких информационных методов, как метод синхронного термического анализа и метод масс-спектрометрии.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследование огнезащитного состава, полученного на основе продуктов

химической деструкции полиэтилентерфталата (ПЭТФ) с полиэтиленполиамином (ПЭПА) [4], проводили методом синхронного термического анализа на приборе Netzsch STA 449 F5 Jupiter в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 20 К/мин, совмещённым с квадрупольным масс-спектрометром (Netzsch QMS 403 D Aëlos®). Термограмма необработанной древесины сосны (в высокодисперсном состоянии) представлена на рис. 1.

Анализ термограммы показал, что термоокислительная деструкция древесины протекает в три стадии (на дифференциально-термогравиметрической кривой (ДТГ) присутствуют три пика потери массы). Первая стадия, обусловленная удалением влаги из древесины, протекает в низкотемпературной области (60÷160 °С) со скоростью потери массы 1,33 %/мин. Вторая стадия ($T = 160\div 380$ °С) характеризуется интенсивным протеканием процесса термоокислительной деструкции целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы (скорость потери массы 19,13 %/мин) за счёт процессов деполимеризации, декарбонилирования, дегидратации химически связанной воды и образованием кокса. Потеря массы на этой стадии составила более 60 %. Третья стадия протекает в интервале температур 380÷540 °С, потеря массы (более 25,0 %) в ходе которой обусловлена термоокислительной деструкцией образующегося кокса. Интенсивность потери массы при этом составила 8 %/мин. При нагревании до 600 °С происходит практически полная потеря массы образца (остаточная масса составила ~3 %).

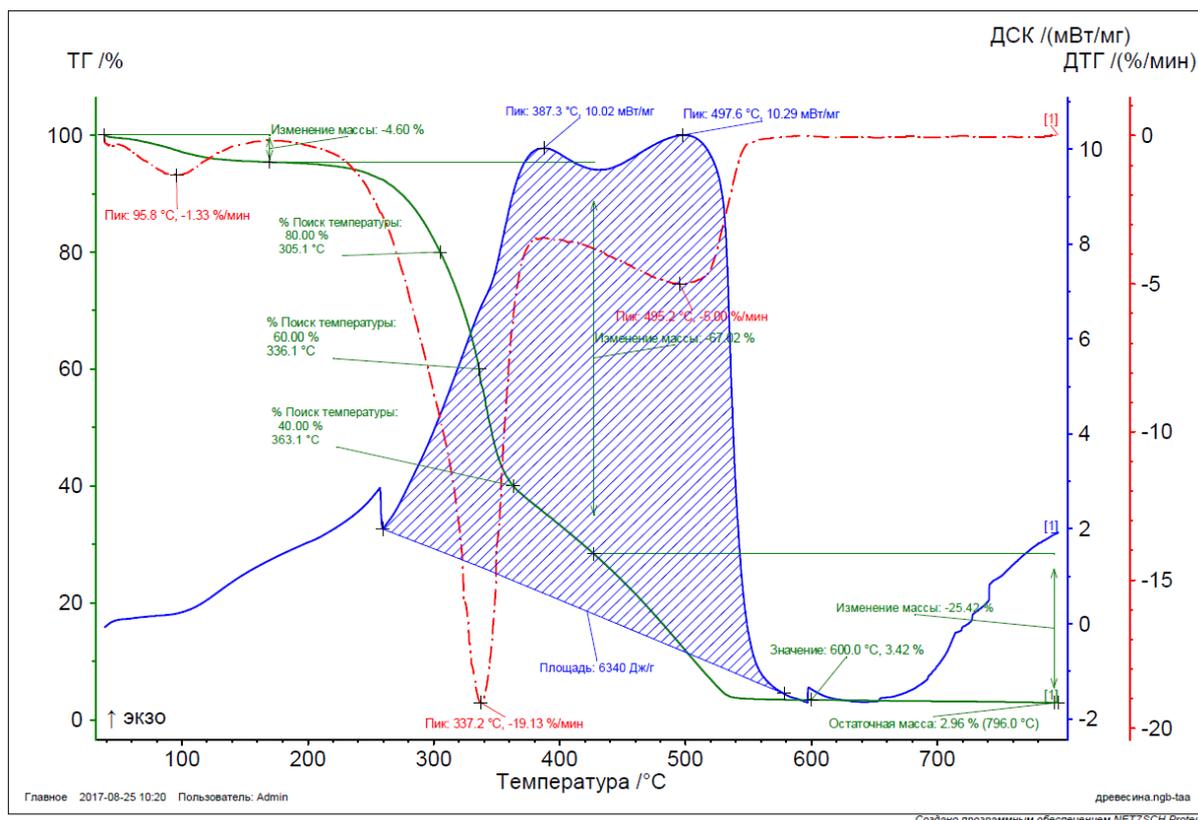


Рисунок 1. Термограмма древесины сосны, не обработанной огнезащитным составом

Анализ кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК кривой) свидетельствует о высоком суммарном экзотермическом эффекте (6340 Дж/г), сопровождающим вторую и третью стадии термолитического разложения древесины сосны. Термограмма древесины сосны, обработанной азотфосфорсодержащим антипиреном, представлена на рис. 2.

Для обработанной огнезащитным составом древесины на кривой ДТГ наблюдается два пика с максимумами при температурах 127 °C и 267 °C. Остаточная масса при 600 °C составила примерно 34 %. Основная потеря массы происходит в интервале температур 60÷200°C и обусловлена протеканием нескольких процессов: дегидратацией углеводной части древесины, плавлением α-метилфосфоновых кислот, присутствующих в огнезащитном составе. Кривые ионного тока высокой интенсивности с массовыми числами $m/z = 18$ а.е.м. и $m/z = 17$ подтверждают выделение паров воды

[6]. Известно, что фосфорсодержащие соединения облегчают пиролизные реакции отщепления воды углеводной части древесины, являясь катализаторами этих реакций, а также процессов циклизации, что и способствует коксообразованию [5].

Анализ кривых ионного тока, представленных на рис. 2, показал, что в результате термического воздействия на ОЗС происходит разложение аммонийных солей α-аминометилфосфоновых кислот с образованием низкомолекулярных соединений (H_2O , CO_2 , NH_3), не поддерживающих горение и фосфорсодержащих соединений, которые действуют как дегидратирующие агенты. Пик ионного тока для массового числа $m/z = 18$ а.е.м. характерен для паров воды. Также из негорючих газов выделяется аммиак $m/z = 17$ а.е.м., углекислый газ $m/z = 44$ а.е.м. Также наблюдается выделение производного аммиака – метиламина CH_3NH_2 $m/z = 31$ а.е.м. и хлороводорода HCl $m/z = 36$ а.е.м. [6].

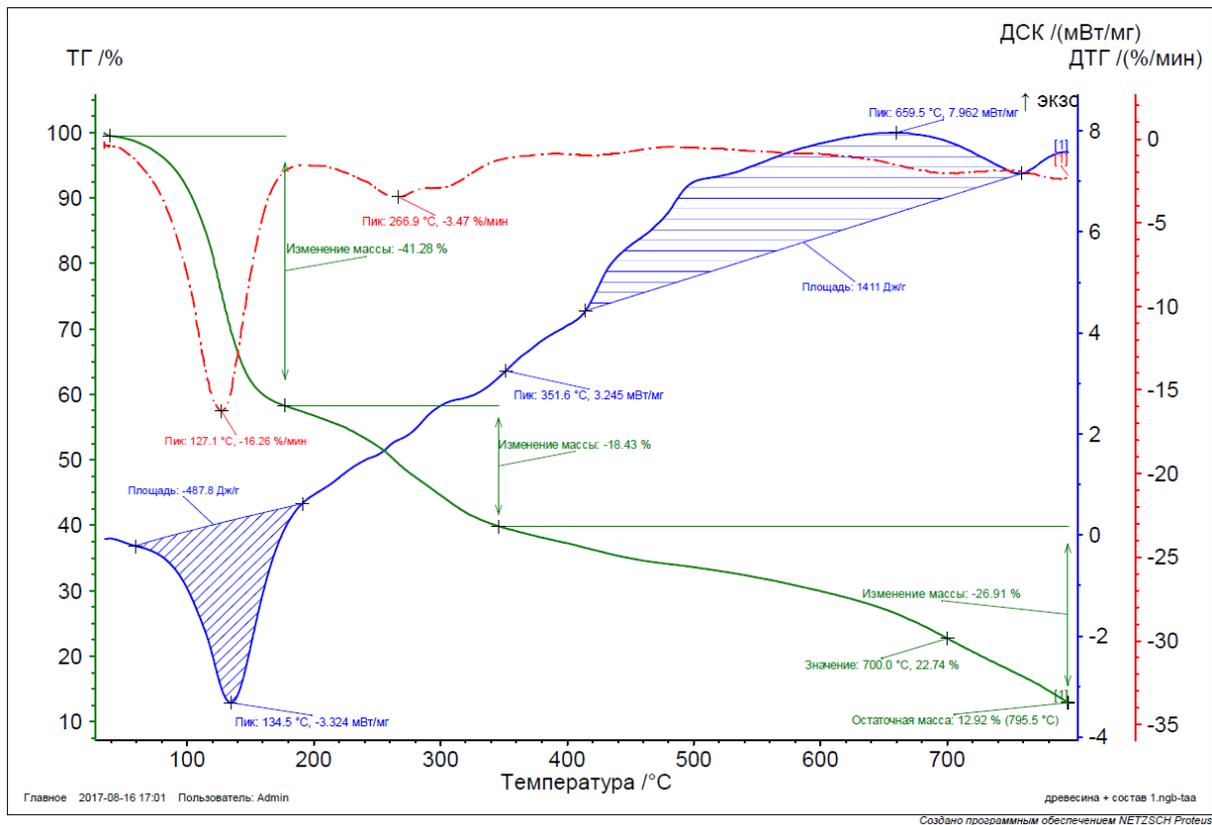


Рисунок 2. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и ионного тока (массовое число $m/z = 18$ а.е.м.; массовое число $m/z = 17$) древесины сосны, обработанной огнезащитным составом

Потеря массы образцом обработанной древесины сопровождается значительным эндоэффектом (465 Дж/г) с максимумом при температуре 135 °С. На ДСК кривой ярко выражен экзотермический пик с максимумом при температуре 660 °С. Экзотермический тепловой эффект составил 1391 Дж/г, что в 4,5 раза

ниже теплового эффекта при термоокислительной деструкции необработанной древесины.

На рисунке 3 приведена термограмма огнезащитного состава на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата полиэтиленполиамином.

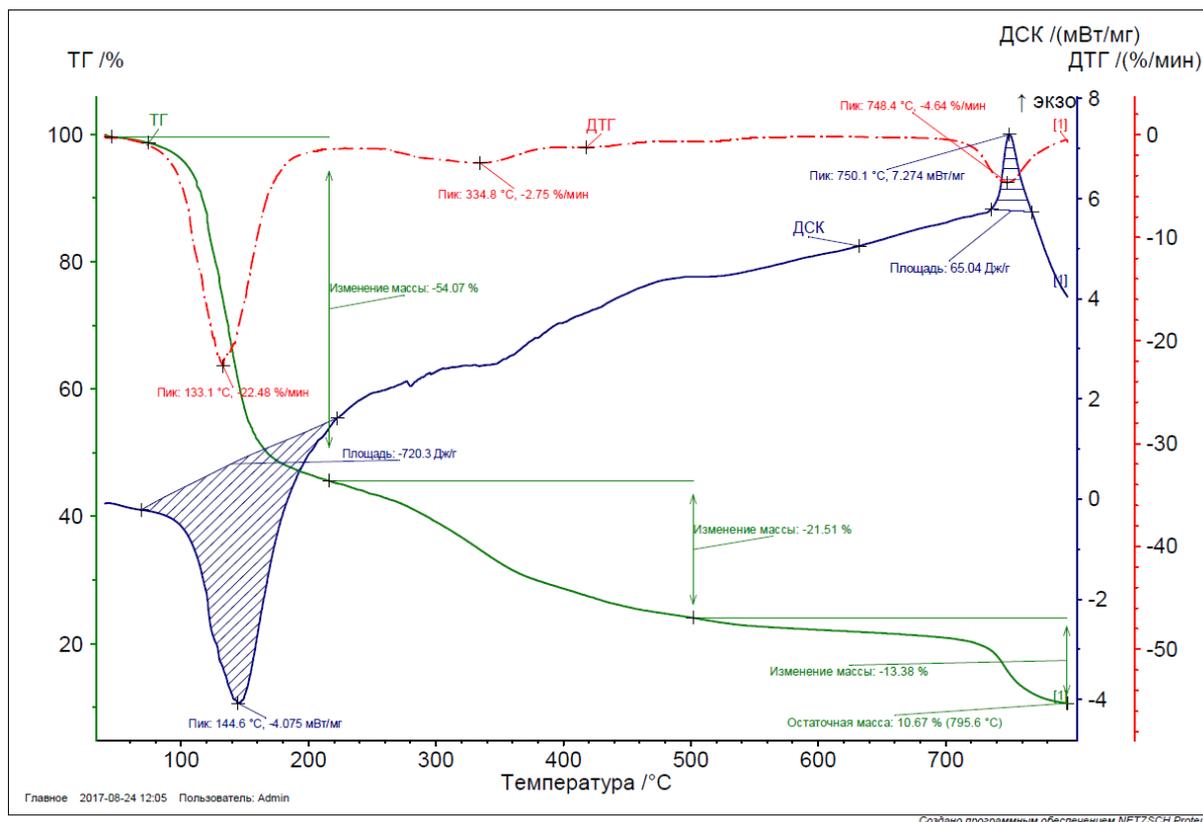


Рисунок 3. Термограмма огнезащитного состава на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата полиэтиленполиамином

Заключение

Результаты исследований свидетельствуют о том, что нанесение на поверхность древесины азотфосфорсодержащего ОЗС на основе продуктов аминолитиза полиэтилентерефталата изменяет механизм ее термического разложения. Под действием высоких температур происходит разложение аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот с образованием низкомолекулярных соединений (H_2O , CO_2 , NH_4), замедляющих горение фосфорсодержащих соединений,

которые действуют как дегидратирующие агенты. Также образующийся при низких температурах (ниже температуры самовоспламенения древесины) карбонизированный слой и выделение низкомолекулярных соединений, не поддерживающих горение, приводит к ограничению доступа кислорода к неповрежденным слоям древесины. Остаточная масса у обработанной огнезащитным составом древесины в 10 раз больше, что свидетельствует о высокой огнезащитной способности применяемого огнезащитного состава.

Литература

1. Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б. Горение древесины и её пожароопасные свойства: монография. М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. 262 с.
2. Красильникова М.А., Балакин В.М., Стародубцев А.В., Пазникова С.Н., Ахметов Т.И., Целусов Д.В., Смольников М.И. Сравнительная оценка огнезащитных свойств фосфорсодержащих антипиренов на основе продуктов аминолитиза полиэтилентерефталата // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т. 22. № 4. С. 29-31.
3. Красильникова М.А., Балакин В.М., Стародубцев А.В. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолитиза ПЭТФ // Актуальные проблемы органического синтеза и анализа: сб. статей. Екатеринбург, 2012. С. 197-203.
4. Красильникова М.А., Балакин В.М. Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата алифатическими ди- и полиаминами // Известия ВолГТУ. 2015. № 7 (164). С. 162-165.

5. Применение термического анализа при исследовании и экспертизе пожаров: методические указания / Е.Д. Андреева, М.Ю. Принцева, С.А. Кондратьев, И.Д. Чешко; под ред. проф. И.Д. Чешко. М.: ВНИИПО, 2010. 60 с.

6. Электронная библиотека NIST Chemistry WebBook. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

References

1. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. Burning of wood and its fire-dangerous properties: monograph. M.: Academy of state fire service of EMERCOM of Russia, 2010. 262 S.

2. Krasilnikova M. A., Balakin V. M., Starodubtsev A. V. Comparative evaluation of flame retardant properties of phosphorus-containing flame retardants based on products aminolysis pet/ V. M. Balakin, M. A. Krasilnikova, A. V. Starodubtsev, S. N. Paznikov, T. I. Ahmetov, D. V. Tselousov, M. I. Smolnikov// Pozharov-zryvobezopasnost'. - 2013. Vol. 22 №. 4 – S. 29-31.

3. M. A. Krasil'nikova flame retardants for wood-based products aminolysis PET /Balakin V. M. Starodubtsev, A. V. // Actual problems of organic synthesis and analysis. Collected papers. - Ekaterinburg, 2012.–S. 197-203

4. M.A. Krasil'nikova nitrogen-Phosphorous flame retardants based on polyethylene terephthalate destruction products aliphatic di-and polyamines. /M. A. Krasilnikova, M. Balakin// Proceedings VSTU. 2015. №. 7 (164). S. 162-165.

5. Application of thermal analysis in the study and examination of fires: guidelines. / E. D. Andreeva. M. Y. Printsev, S. A. Kondrat'ev, I. D. Cheshko/ under the editorship of Prof. I. D. Cheshko. Moscow: VNIPO, 2010. 60 S.

6. Electronic library NIST Chemistry WebBook. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.