

УДК 614.841

NatalyaDYu@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ**STUDY OF THE POSSIBILITY OF USING THE GRAVIMETRIC METHOD TO RESEARCH THE EFFICIENCY OF FLAME RETARDANT COMPOUNDS**

*Добрынина Н. Ю., кандидат химических наук, доцент,
Пазникова С. Н., кандидат технических наук, доцент,
Якубова Т. В., кандидат химических наук,
Кокшаров А. В., кандидат химических наук, доцент,
Уральский институт ГПС МЧС России», Екатеринбург*

*Dobrynina N., Paznikova S., Yakubova T., Koksharov A.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

В статье представлены результаты применения гравиметрического метода для исследования эффективности огнезащитных составов. Разработанный метод является экспресс-методом и основан на применении установки «огневая труба» для первичной оценки эффективности огнезащитных составов. В отличие от применяемой установки, модифицированная позволяет исследовать потерю массы образца во времени. Для исследований использовали промышленные огнезащитные составы (ОЗС) I и II группы огнезащитной эффективности с различным механизмом действия. Результаты исследований совпадают с заявленной производителем эффективностью антипиренов, что позволяет судить о возможности применения разработанного метода.

Ключевые слова: гравиметрический метод, огневые испытания, потеря массы образца, огнезащитная эффективность, термическая деструкция древесины.

The article presents the results of the gravimetric method for the study of the of flame retardant compounds efficiency. The developed method is an express method. It is based on the use of the «Fire Pipe» installation for the initial evaluation of the flame retardant compounds efficiency. Unlike the conventional installation, the modified one allows to study the loss of the sample mass by time. Industrial flame retardants of groups I and II with a different action mechanism were used. The results of the research correspond with the manufacturer's claimed efficiency of flame retardants, which enables to judge about the possibility of using the suggested method.

Keywords: gravimetric method, fire tests, loss of sample mass, fire retardant efficiency, thermal destruction of wood.

Введение

Древесина легкий и в то же время прочный материал, экологически чистый, хорошо сопротивляется статическим и динамическим нагрузкам. Древесина легко поддается механической обработке, хорошо клеивается, удерживает металлические крепления. Вместе с тем древесина обладает и некоторыми недостатками,

ограничивающими область ее применения, одним из них является высокая пожароопасность. Огнезащита деревянных конструкций играет важную роль в системе обеспечения пожарной безопасности. Она предназначена для снижения пожарной опасности объектов и обеспечения их требуемой огнестойкости. Таким образом,

проблема применения огнезащитных составов для деревянных конструкций и изучение их огнезащитной эффективности является актуальной задачей.

Процесс горения древесины является многостадийным в связи со сложной структурой древесины – природного полимера [1]. Выделяют следующие органические компоненты древесины: целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и экстрактивные вещества. Соотношение четырех структурных компонентов меняется в зависимости от породы древесного материала. Компоненты отличаются термостабильностью и разлагаются в разных температурных диапазонах. В целом, начало разложения происходит при 220 °С, завершается при 480 °С. Выявлено, что для древесины хвойных пород стадия перехода от пламенного горения к стадии горения кокса начинается раньше по времени и характеризуется большей скоростью выгорания древесины и кокса [2].

Для исследования термической деградации древесины ученые применяли методы термогравиметрии, дифференциально-термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии. Использовались сложные, дорогостоящие установки: Thermoscan-2, Netzsch [2–4]. Авторы работы [4] выявили сходство «термических портретов» всех исследованных пород древесины. Обнаружены четыре термических диапазона с изменяющейся скоростью потери массы и один с очень малой скоростью убыли массы образцов. В зависимости от породы древесины различались кинетические параметры процесса разложения: положения температурных интервалов, значения изменений массы или скорости изменений массы, а также энергии активации термического разложения. В работе [2] использовали топахимическое описание двухстадийной реакции горения древесины сосны, не учитывающее структурную составляющую древесины. Меньшая скорость термодеструкции после обработки антипиренами не связана с энергией

активации реакции горения, которая снижается: для первой стадии со 165 до 134 кДж/моль, для второй стадии со 113 до 84 кДж/моль. По мнению исследователей, значительный вклад оказывает энтропийный фактор или предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Этим авторы [2] объясняют возникновение затруднений при движении зоны горения вглубь древесины, обработанной антипиренами.

Применение антипиренов позволяет повысить эксплуатационные свойства древесины, обеспечивает защиту древесины от воспламенения и горения, делая ее трудногорючей. По мнению ряда исследователей, это происходит за счет повышения температуры возгорания [2; 5]. При этом степень термостойкости древесины зависит от химической природы используемого реагента, который определяет механизм взаимодействия с древесным материалом. Было исследовано влияние следующих реагентов, растворимых в воде, на температуру возгорания березы и сосны: гидроксид натрия, борная кислота, сульфат аммония и фторид натрия. Наибольший прирост по температуре возгорания (на 280 °С – у березы, более 300 °С – у сосны) был выявлен для фторида натрия, молекулы которого ингибируют скорость появления активных частиц в пламени. Борная кислота, образующая стеклообразную пленку на поверхности древесины, сульфат аммония, разлагающийся с образованием негорючих газов, показали значительно меньший прирост температуры возгорания.

Группу огнезащитной эффективности (ОЗЭ) определяют по потере массы образцов при горении в определенных условиях с фиксированным временем огневого испытания [6]. Выделяют две группы огнезащитной эффективности материалов. Первая группа обеспечивает получение трудногорючей древесины, если потеря массы образца при горении составляет не более 9 %. Вторая группа огнезащитной эффективности обеспечивает получение трудновоспламеняемой древесины (потеря

массы 9–25 %). Исследование потери массы образцов древесины непосредственно в процессе горения ранее не проводилось. Тем не менее, экспериментальные данные позволили бы исследовать кинетические закономерности горения древесины, обработанной различными огнезащитными составами. Целью данного исследования является оценка возможности применения гравиметрического метода для определения огнезащитной эффективности антипиренов.

Методика исследования

Для определения кинетики горения древесины был использован модифицированный экспресс-метод – метод огневой трубы модифицированный. Установка «огневая труба модифицированная» представляет собой вертикально расположенную металлическую трубу диаметром 50 мм и

высотой 165 мм 4, которая закреплена на штативе 1 держателем 9 и снабжена держателем образца – стальной проволокой 3, а также смотровым зеркалом 7 и спиртовкой 6 с фитилем диаметром 5 мм. Размеры образцов древесины 5 составляли 5×30×100 мм. У испытуемых образцов на расстоянии 10 мм от одного из торцов выполнены отверстия диаметром 2–3 мм для подвешивания образца в трубе. В отличие от традиционной методики, масса образца в процессе испытаний уравнивалась с помощью противовеса – гири 10, закрепленного с помощью держателя гири 8 к коромыслу механических весов 2. Противовес помещали на электронных весах 11, которые фиксировали убыль массы образца в процессе испытаний. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

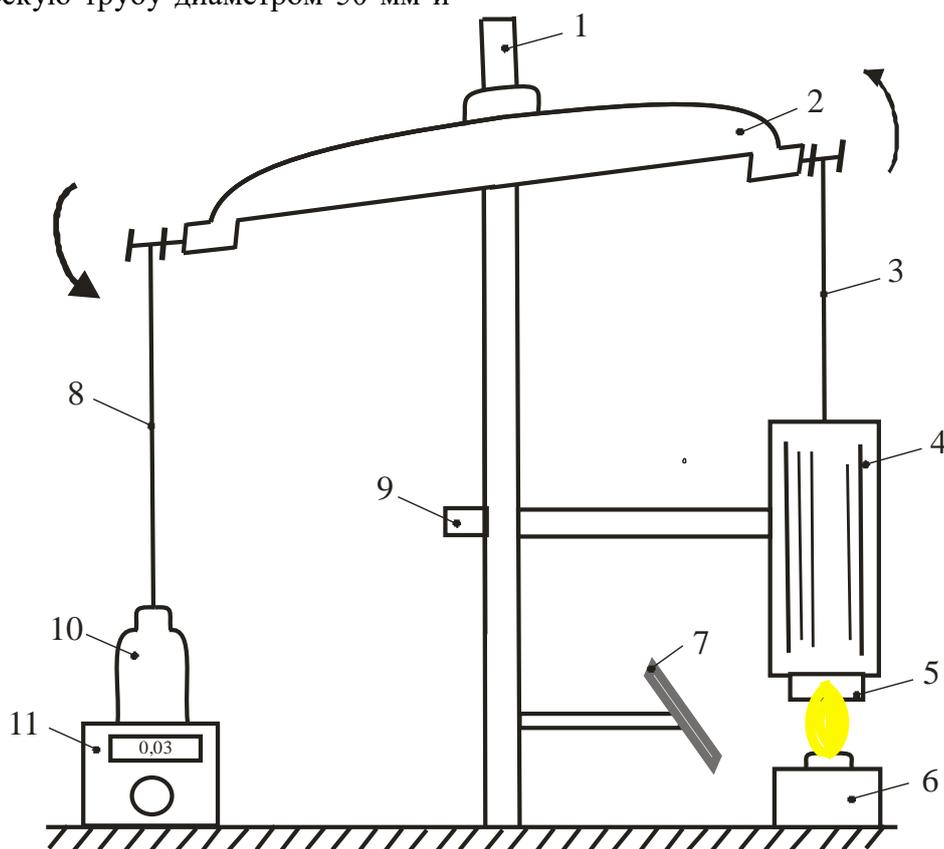


Рисунок 1. Схема установки «огневая труба модифицированная»
 1 – штатив; 2 – коромысло; 3 – держатель образца; 4 – стальная труба;
 5 – образец древесины; 6 – спиртовка; 7 – зеркало; 8 – держатель гири;
 9 – держатель трубы; 10 – гиря; 11 – весы электронные

Порядок проведения эксперимента

Образцы взвешивали до проведения огневых испытаний на электронных весах с точностью до 0,01 г. Образец подвешивали в центр огневой трубы так, чтобы нижний конец выступал из трубы на 5 мм и находился на 10 мм выше горелки. Помещали спиртовку под образец так, чтобы пламя действовало на середину нижнего торца образца. Запускали секундомер через 30 с после начала эксперимента. Фиксировали убыль массы образца в процессе огневого воздействия с шагом 15 с, а также после удаления источника зажигания до достижения постоянных значений убыли массы образца. Через 2,0 (3,0; 4,0; 5,0 ...

минут) источник зажигания удаляли и устанавливали чашку Петри под стальную трубу для сбора продуктов горения. После проведения огневых испытаний проводилась статистическая обработка результатов.

Исследовали образцы древесины, обработанные следующими огнезащитными составами промышленного производства: Огнебио I/II, Фенилакс, КСД, Профивуд (Profiwood), Фактура I (Faktura), Огнебиоцит. Огнезащитная эффективность, указанная производителем на канистрах, и другие характеристики этих составов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Огнезащитная эффективность и область применения огнезащитных составов

Название	Группа ОЗЭ/ расход, г/м ³	Способ применения	Область применения ОЗС, условия эксплуатации изделий и конструкций
Огнезащитные составы невоспучивающегося типа			
Огнебио	II/300	нанесение на поверхность «мокрым по мокрому» в 2 этапа с интервалом 20–40 мин, вымачивание в течении 1,5 ч (60 °С), 3ч (20 °С), пропитка под давлением / вакуумом	Обработка деревянных и других аналогичных материалов, готовых конструкций и изделий внутри и снаружи в условиях, исключающих попадание воды на обрабатываемую поверхность помещений
Профивуд (Profiwood)	II/310	нанесение на поверхность «мокрым по мокрому» в 2–3 этапа с интервалом 20–40 мин, вымачивание	Для обработки неокрашенных деревянных поверхностей, внутри помещения и на открытом воздухе без контакта с грунтом, воздействия атмосферных осадков и почвенной влаги
КСД	II/300	Нанесение на поверхность «мокрым по мокрому», вымачивание, пропитка под давлением, пропитка под вакуумом	Обработка стропильной системы зданий и сооружений, обработка полов, лаг, стен деревянных поверхностей интерьера; на открытом воздухе (под навесом)
Огнезащитные составы вспучивающегося типа			
Фенилакс	I/500	Нанесение на поверхность	Применяется внутри и снаружи помещений «под наве-

			сом» по всем деревянным несущим конструкциям: новым или старым (неокрашенным или очищенным от старого покрытия) деревянным поверхностям; по материалам на основе древесины (ДВП, ДСП, фанера, MDF, клееный брус)
Фактура I (Faktura)	I/400	Нанесение на поверхность	Обработка деревянных конструкций внутри жилых, производственных, административных, учебных зданий
Огнебиоцит	I/600	Нанесение на поверхность с помощью кисти, валика, краскораспылителя	Для защиты деревянных сооружений

Образцы, обработанные составами КСД, «Профивуд», «Огнебио», в ходе огневых испытаний обугливались. Для образцов, покрытых составами «Фенилакс», «Фактура» и «Огнебиоцит», на поверхности наблюдалось формирование «шапки» из вспенившегося под действием высокой температуры источника зажигания огнезащитного покрытия. Таким образом, во время огневых испытаний не наблюдалось пламенного горения ни для одного из исследуемых составов.

Результаты исследований

Результаты исследования потери массы образцов представлены на рис. 2. Из рис. 2 можно выделить два вида зависимостей потери массы образцов древесины от времени. Первый вид – это контрольный образец (древесина необработанная) и образцы древесины, обработанные антипиренами второй группы огнезащитной эффективности (кривые 2, 3, 4). Независимо от времени огневого испытания, кривые выходят на постоянную величину потери массы (ПМ). Максимальная у контрольного образца 85–87 % и у обработанных

образцов антипиренами «невспучивающегося» типа (кривые 2, 3, 4) 50–60 %. За фиксированное время горения образцов древесины невспучивающегося типа, равное 2 минутам, масса образцов уменьшается на 12–25 %, что соответствует второй группе огнезащитной эффективности. Второй вид кривых – это образцы, обработанные огнезащитными составами первой группы огнезащитной эффективности «вспучивающегося» типа (кривые 5, 6, 7). Зависимости близки к линейным. Для времени огневого испытания 6 мин. суммарные потери массы составляют: 5 – «Фенилакс» около 20 %; 6 – «Фактура I» около 10 %; 7 – Огнебиоцит около 7,5 %. За фиксированное время 2 мин. потеря массы образцов вспучивающегося типа составляет не более 9 %, что соответствует первой группе огнезащитной эффективности. Таким образом, результаты исследований совпадают с заявленной производителем эффективностью антипиренов, что позволяет судить о возможности применения разработанного метода.

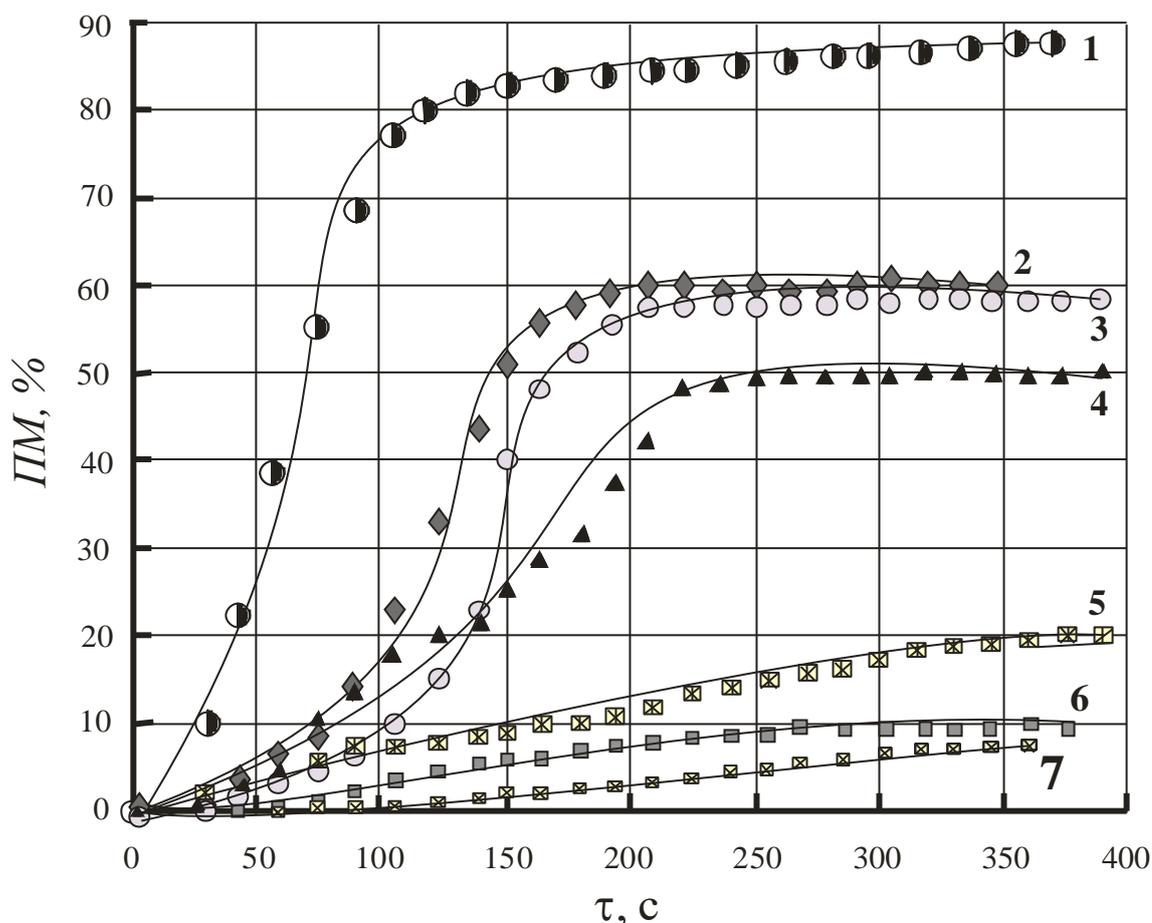


Рисунок 2. Зависимость потери массы образцов древесины, обработанных различными огнезащитными составами от времени:

1 – контрольный образец (древесина необработанная); 2 – «Огнебио»; 3 – КСД; 4 – «Профивуд»; 5 – «Фенилакс»; 6 – «Фактура I»; 7 – «Огнебиоцист»

Для выявления процессов, протекающих в ходе испытания, были построены зависимости первой производной потери массы образцов древесины ($\Delta m/\Delta \tau$) от времени огневого испытания, представленные на рис. 3. Из рис. 3 видно, что наблюдаются максимумы первой производной для контрольного образца и образцов, обработанных ОЗС невспучивающегося типа. Пики отличаются по высоте и положению во времени. Для древесины необработанной – наибольший пик по высоте наблюдается

при $\tau \sim 45$ с; затем кривые становятся более пологими, а максимальные значения первой производной потери массы понижаются: «Профивуд» – максимум при $\tau \sim 80$ с; «Огнебио» – $\tau \sim 115$ с; КСД – $\tau \sim 165$ с. Таким образом, снижение интенсивности потери массы образцов связано с замедлением процесса деструкции материала. Для покрытий вспучивающегося типа максимумы практически не выражены и смещены во времени относительно контрольного образца.

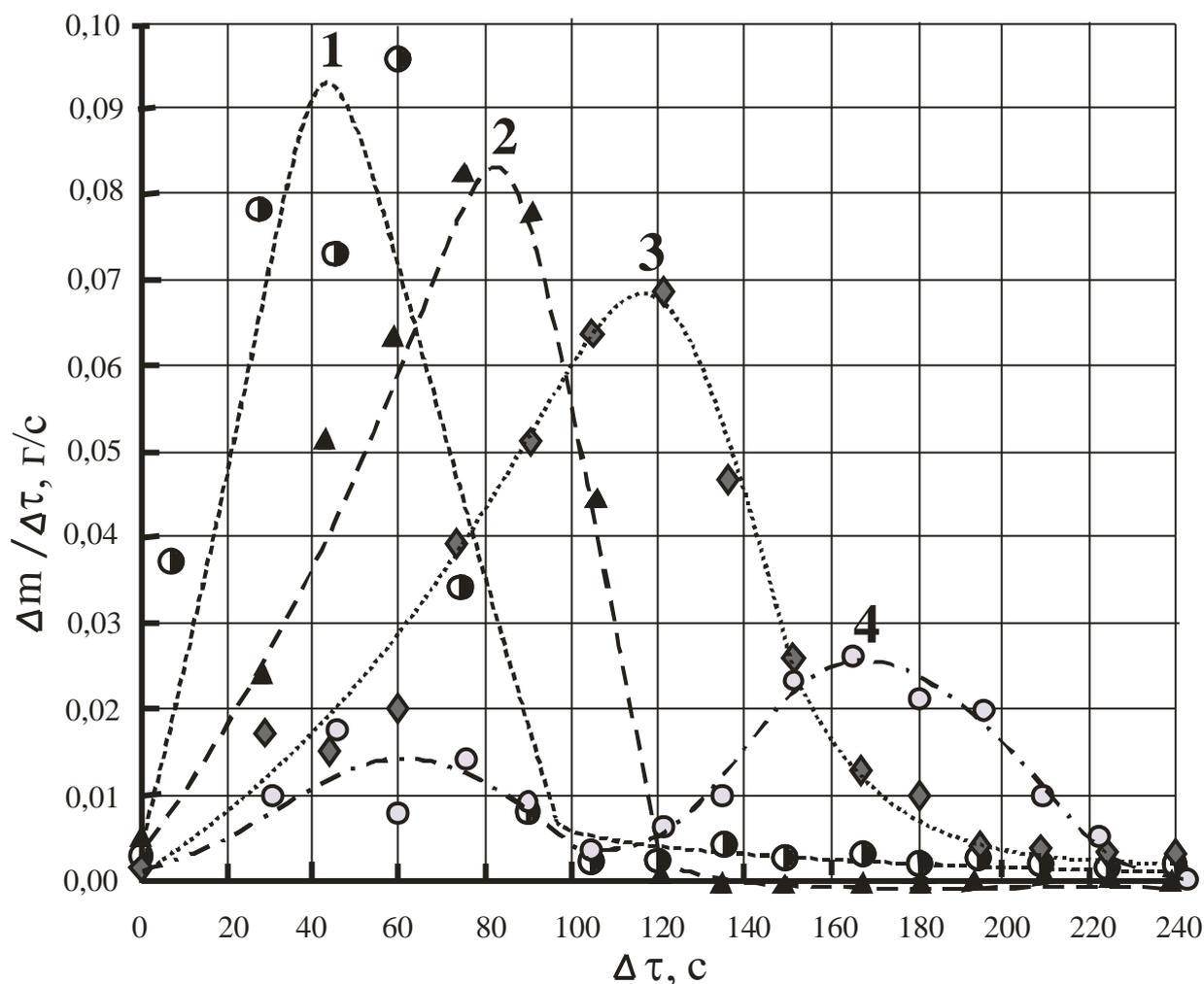


Рисунок 3. Зависимость первой производной убыли массы образцов древесины:
1 – древесина необработанная; 2 – «Профивуд»; 3 – «Огнебио»; 4 – КСД

Отсутствие ярко выраженных максимумов у образцов, обработанных вспучивающимися антипиренами, свидетельствует о наибольшей эффективности огнезащитных составов.

Выводы

Применение гравиметрического метода позволяет исследовать эффективность огнезащитных составов. Предложенный метод может использоваться в качестве экспресс-метода и основан на применении установки «огневая труба» для первичной оценки эффективности огнезащитных со-

ставов. В отличие от применяемой установки, модифицированная позволяет исследовать потерю массы образца во времени.

Результаты исследований совпадают с заявленной производителем эффективностью антипиренов, что позволяет судить о возможности применения вновь разработанного метода.

Дальнейшие исследования с применением модифицированного прибора позволят изучить механизм процесса термической деструкции древесины во времени, учитывая влияние не только типа антипирена, но и его расхода.

Литература

1. Серков Б. Б., Асеева Р. М., Сивенков А. Б. Физико-химические основы горения и пожарная опасность древесины (Ч. 2) // Технологии техносферной безопасности. 2012. Вып. № 1 (41). URL: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2012-1/01-01-12.ttb.pdf>
2. Кошелева О. Э., Паули И. А., Николаев Н. Ю. Изучение термодеструкции древесины после обработки химическими реагентами // Известия вузов. Строительство. 2017. № 2. С. 101–108. URL: elibrary_29410910_65578133.pdf
3. Кошелева О. Э., Логвиненко В. А. Термический анализ древесины. Ч. 2 // Известия вузов. Строительство. 2016. № 3. С. 95–99. URL: elibrary_26299239_93513619.pdf
4. Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. С. 17–30. URL: <https://Desktop/bf7590c7e60b8159553bbf6b80255f48%20.pdf>
5. Кулаков В. С. и др. Снижение пожарной опасности деревянных строительных конструкций способом глубокой пропитки древесины огнебиозащитным составом КСД-А (марка 1) // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. № 3. С. 31–38. URL: elibrary_17821682_13141763.pdf
6. ГОСТ Р 53292–2009. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200071904>

References

1. Serkov B. B., Aseeva R. M., Sivenkov A. B. Fiziko-ximicheskie osnovy` gorenija i pozhar'naya opasnost` drevesiny` (Ch. 2) // Tehnologii texnosfer-noj bezopasnosti. 2012. Vy`p. № 1 (41). URL: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2012-1/01-01-12.ttb.pdf>
2. Kosheleva O. E` et al. Izuchenie termodestrukcii drevesiny` posle obrabotki ximicheskimi reagentami // Izvestiya vuzov. Stroitel`stvo. 2017. № 2. S. 101–108. URL: elibrary_29410910_65578133.pdf
3. Kosheleva O. E`, Logvinenko V. A. Termicheskij analiz drevesiny`. Ch. 2 // Izvestiya vuzov. Stroitel`stvo. 2016. № 3. S. 95–99. URL: elibrary_26299239_93513619.pdf
4. Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Aniskina A. A. Termicheskij analiz drevesiny` osnovny`x lesoobrazuyushhix porod Srednej Sibiri // Sibir-skij lesnoj zhurnal. 2015. № 6. S. 17–30. URL: <https://Desktop/bf7590c7e60b8159553bbf6b80255f48%20.pdf>
5. Kulakov V. S. et al. Snizhenie pozhar'noj opasnosti derevyanny`x stroitel`ny`x konstrukcij sposobom glubokoj propitki drevesiny` ognebiozashhitny`m sostavom KSD-A (marka 1) // Pozharovzry`vobezopasnost`. 2012. T. 21. № 3. S. 31–38. URL: elibrary_17821682_13141763.pdf
6. GOST R 53292–2009. Ogneshhitny`e sostavy` i veshhestva dlya drevesiny` i materialov na ee osnove. Obshhie trebovaniya. Metody` ispy`tanij. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200071904>