

УДК 614.842.615

О.Ю. Цапко

АСПЕКТИ ВОГНЕЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ СПЕЦІАЛЬНИМИ ЗАСОБАМИ

Підвищити рівень пожежної безпеки об'єктів, де використовуються будівельні конструкції з деревини, можливо за допомогою її вогнезахисного оброблення, суть якого полягає в наданні деревині здатності протистояти дії полум'я, поширенню полум'я поверхнею, в запобіганні вільному доступу кисню, який сприяє деструкції деревини і прискоренню процесу горіння. В зв'язку з цим визначається необхідність розвитку робіт в даному напрямку з наданням особливої уваги розробці ефективних вогнезахисних покриттів з метою їх використання при спорудженні як об'єктів загальнобудівельного, так і спеціального призначення.

На сьогодні існує два способи вогнезахисту деревини. Перший – це просочення антипіренами, частіше за все на основі неорганічних солей, другий засіб – це нанесення на поверхню деревини покриття на органічному чи неорганічному в'язучому.

Для комплексного захисту деревини від загоряння і біологічного руйнування запропоновано невелику кількість препаратів: сульфат амонію, діамонійфосфат, ортоборат натрію і фтористий натрій [1], або сульфат міді, буру, карбонат амонію і борну кислоту [2]. До складу засобу вогнезахисту, який запропоновано в [3], входять продукти гідролізу полісахаридів, фосфор- і азотовмісні антипірени. Сутність вогнезахисного ефекту такої композиції полягає в гальмуванні процесів горіння целюлози за рахунок утворення у процесі піролізу деревини великої кількості негорючих газів (внаслідок розкладу інгредієнтів) та інтенсивного обвуглювання.

Вогнезахисні властивості антипіренних компонентів за умови додавання до них антисептиків в деяких випадках погіршуються, рідко залишаються незмінними, а частіше за все покращуються. Такий результат дії антисептичного компонента на антипірен залежить від його вмісту в деревині [4, 5].

Додавання фториду натрію до пари “діамонійфосфат + сечовина” і додавання біхромату калію до пари “бура + борна кислота” призводить до помітного зниження антипіренної ефективності цих пар. Ефективність пари “бура + борна кислота” різко збільшується з додаванням до неї значних кількостей пентахлорфеноляту натрію (ПХФН). Встановлено позитивний вплив ПХФН на вогнезахисні властивості трихлоретилфосфату (ТХЕФ). За помірного для вогнезахисту поглинання (40 кг/м^3) ефективність препарату удвічі вища порівняно з чистим ТХЕФ [6]. Наведені речовини, які покращують вогнебіозахисні властивості деревини є шкідливими і відносяться до I та II класу небезпеки [7].

В європейських державах встановлено вимоги до безпечності захисних засобів і вогнезахисної деревини для людей та теплокровних тварин. Встановлено [8 - 11], що сполуки фтору, арсену, хлорфенольні, металоорганічні сполуки шкідливі для людей і тварин, тому вони не повинні використовуватися згідно з правилами безпеки. Вказується [11] на небажане використання для житлових приміщень пентахлорфенолу та його солей, оскільки вони, виділяючись із деревини, спричиняють головний біль, важкість, а також захворювання на тонзиліт, фарингіт, бронхіт. Наявність високо небезпечних речовин у рецептурі вогнебіозахисних препаратів зменшує перспективу використання останніх для вогнезахисту будівельних конструкцій з деревини.

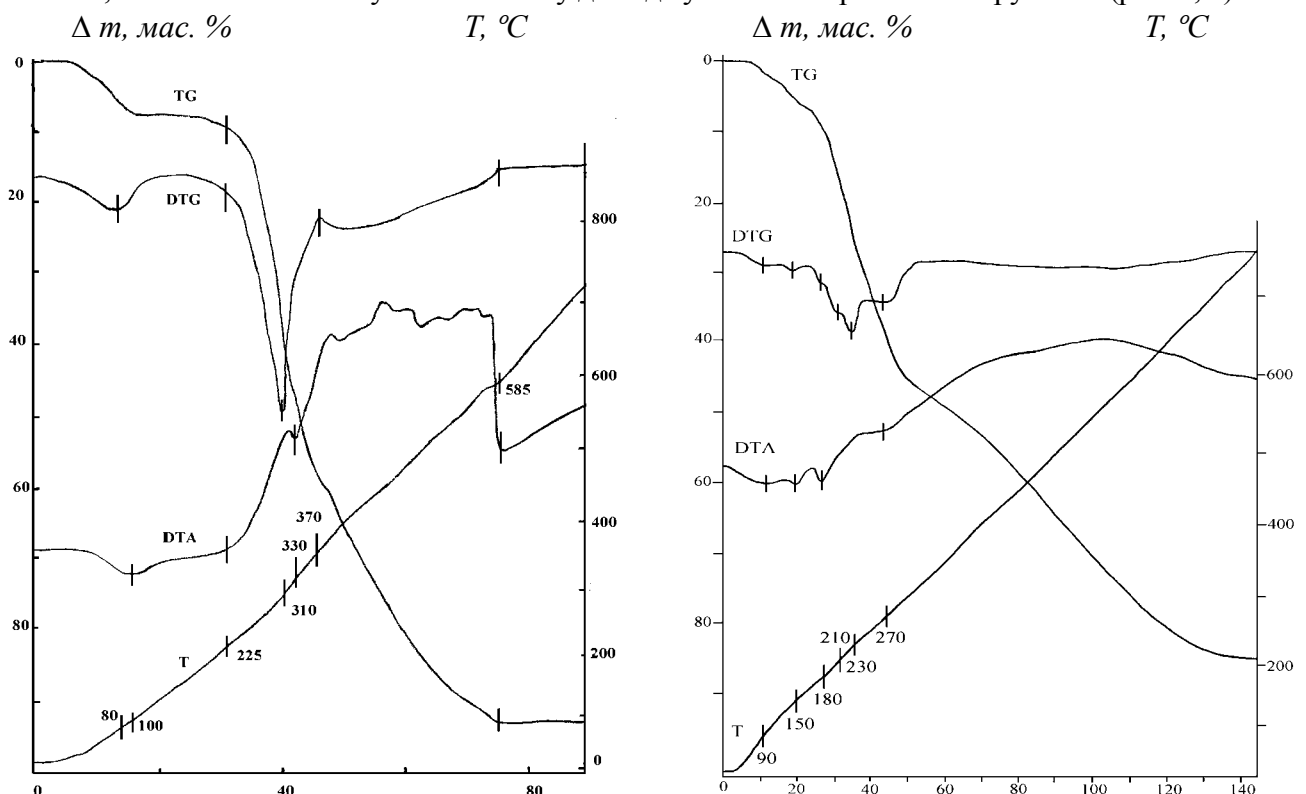
Практично всі антипірени легко вимиваються із деревини, тому науковий і практичний інтерес викликає новий підхід до вогнебіозахисту деревини, який полягає в комбінованому використанні антипіренів, що легко вимиваються, та водорозчинних полімерних антисептиків.

Спочатку деревину просочують необхідною кількістю антипірену, а потім обробляють поверхню деревини водним розчином полімерного антисептика, наприклад, полігексаметиленгуанідінфосфату (“Гембар”).

Для вогнезахисту будівельних конструкцій знайшли широке застосування спеціальні покриття та органічні основи, а саме, наприклад, добавки до поліолефіну застосовують хлорпарафіни, які добре поєднуються з полімером, досить ефективні, однак можуть утворювати висоли; гексахлорціклопентадієн, його димери і аддукти з бутадієном, дівінілбензолом, ціклооктадієном, дивініл-бензолом або малеїновим ангідридом - гексабромціклододекан, тетрабромціклооктан та ін., які при дії високої температури виділяють токсичні продукти горіння [12]. Підвищити ефективність вогнезахисного покриття уможливує, крім виділення парів води та інертних газів і утворення на поверхні будівельної конструкції спученого шару коксу, який у значній мірі знижує процеси передачі тепла до матеріалу [13].

Для оцінки вогнезахисної ефективності просочувальних засобів проведено дослідження термодеструкції деревини, що була оброблена сумішшю фосфату та сульфату амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти, що є найпоширеними на сьогодні.

З метою визначення області температур, за яких термічна деструкція матеріалів відбувається найбільш інтенсивно, проводилось попереднє термогравіметричне дослідження процесів термічної деструкції в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D. Якісний і кількісний склад цих сумішей визначали газохроматографічним методом з використанням газового хроматографа ЛХМ-7А. Безпосередні дані щодо процесів, що відбуваються у зразках матеріалів під час їх нагрівання в динамічному режимі, одержано в результаті термогравіметричних досліджень. Досліджували зразки тирси соснової деревини, а також обробленої вогнезахисними сумішшю фосфату та сульфату амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню - 21 % об.). У всіх дослідях маса зразка становила 190 мг, швидкість нагрівання - 5 градусів на хвилину, зразок порівняння - порошок α -корунду, матеріал тиглів - алунд, чутливість гальванометрів: DTA - 250 мкВ, DTG - 500 мкВ. Результати аналізу досліджуваних матеріалів ілюструються (рис. 1, 2).



Час, хвилини
аЧас, хвилини
б

Рис. 1. Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини: а - не обробленої та б - обробленої сумішшю на основі фосфатів та сульфатів амонію в нормальній повітряній атмосфері.

У всіх досліджених зразках за температур до 100 °С, відбуваються ендотермічні процеси, які супроводжуються втратою їх маси, а саме випаровуванням хімічно незв'язаної води без деструкції матеріалу зразків. Крім того, органічні речовини втрачають конституційну воду (ендоефект з максимумом при 190 °С на рис. 1а з додатковою втратою маси). Однак характер і послідовність термічних ефектів (криві DTA) для кожного матеріалу особливі, що пов'язане з відмінностями їх хімічного складу.

У зразку незахищеної деревини поряд з ендотермічними процесами піролізу (відщеплення летких продуктів) навіть за порівняно невисоких температур відбуваються екзотермічні окиснювальні процеси, про що свідчить хід кривої DTA в області першого піка кривої DTG (рис. 1а), а саме наявність помітного екзоефекту.

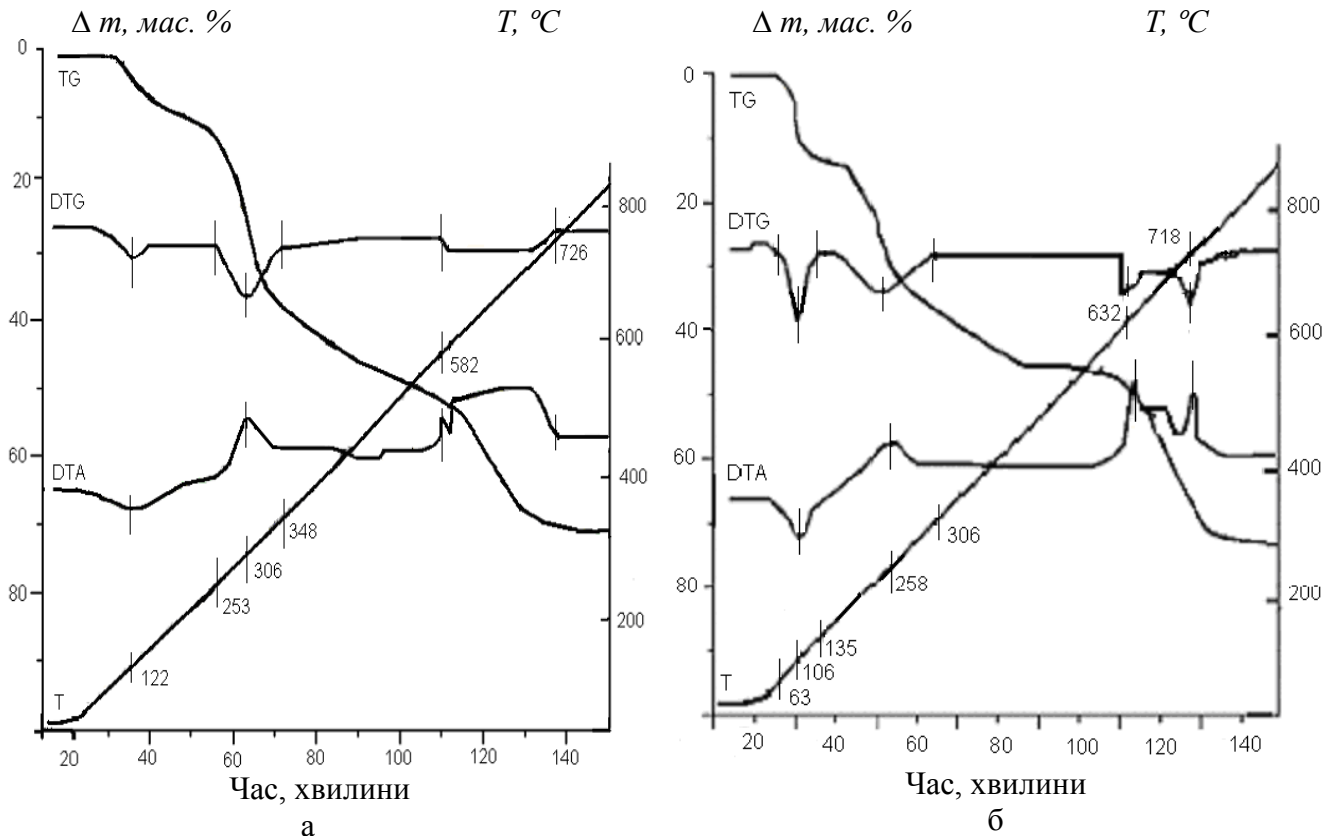


Рис. 2. Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини обробленої сумішшю на основі карбонату натрію і борної кислоти - а, сумішшю ортоборату натрію і борної кислоти - б в нормальній повітряній атмосфері.

Відмічається також наявність двох суттєво відмінних стадій деструкції у процесі нагрівання досліджуваного зразку незахищеної деревини, а саме характерною є стадія інтенсивної втрати маси до температур 370-390 °С, яка може бути зумовлена утворенням і полуменевим горінням газоподібних продуктів, та повільніша стадія (за більш високих температур - після того, як величина відносної втрати маси вже досягла 60 - 70 %), яка зумовлена здебільшого вигоранням карбонізованого залишку і характеризується більшим екзотермічним ефектом. Таке співвідношення величин термічних ефектів спостерігається, очевидно, внаслідок того, що полуменеве горіння (перша стадія) відбувається переважно за межами тигля і значно менше впливає на показання термометри, ніж гетерогенний процес окислення карбонізованого залишку на межі розділу "тверда речовина - газ" (друга стадія).

Окремого аналізу потребують зміни характеру кривих термогравіметричного аналізу зразків деревини (особливо кривих TG і DTA), що проявляються для деревини обробленої вогнезахисними засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислот (рис. 1б, 2а, 2б). Для них відмічено різну температуру початку термоокиснювальної деструкції деревини: (200-205 °С) - для деревини обробленої вогнезахисними засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію та 230-250 °С – для деревини, а також обробленої вогнезахисними сумішами карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти і температура, за якої спостерігається максимальна швидкість деструкції (210-325 °С); величина цієї швидкості також суттєво не змінюється (максимальні відхилення відповідних кривих DTG близькі за величиною). Натомість процеси деструкції на другій стадії у значній мірі залежать від природи вогнезахисної композиції: в міру її вогнезахисної дії сповільнюється втрата маси. Відповідно змінюється і вигляд кривих DTA, а

саме зменшується висота і збільшується ширина піків, які характеризують протікання екзотермічних перетворень, внаслідок чого закінчення процесу термоокиснювальної деструкції фіксується за вищих температур.

Така відмінність впливу вогнезахисних засобів на протікання деструкції на різних стадіях обумовлюється різними механізмами, за якими відбувається втрата маси зразків. Якщо на першій стадії йде переважно піроліз із відщепленням летких продуктів, швидкість якого не залежить від подальших хімічних перетворень цих продуктів, то на другій стадії швидкість втрати маси визначається кінетикою взаємодії карбонізованого залишку з окисником.

Одним з методів, який дає можливість дослідити утворення летких продуктів вогнезахисної деревини є газохроматографічний аналіз. Необхідно зазначити, що найвищий вміст летких компонентів визначається у газоподібних продуктах, які утворюються внаслідок піролізу (термічного розкладу без доступу повітря).

З урахуванням результатів термогравіметричних досліджень процес термодеструкції зразків рослинної сировини проводили в умовах, за яких утворення газоподібних продуктів відбувається з найбільшою швидкістю. Інтенсивне газовиділення починалось за температури 200-215 °С, за участі екзотермічних процесів температура зразка швидко зростала до 310-350 °С. Основна кількість (понад 90 %) продуктів піролізу надходила в газозбірник в діапазоні 210-420 °С, у якому, за даними термогравіметричного аналізу, деструкція відбувається за механізмом відщеплення летких продуктів.

Для одержання газоподібних продуктів термічної деструкції використане спеціальне обладнання. За методикою [14] були проведені дослідження та зібрані леткі продукти піролізу. Результати газохроматографічного аналізу одержаних горючих газових сумішей наведено в табл. 1.

Таблиця 1 Якісний і кількісний склад газоподібних продуктів термічної деструкції деревини

Компонент	Вміст компонентів у летких продуктах деструкції, % об.			
	соснової деревини	соснової деревини, обробленої сумішшю фосфатів та сульфатів амонію	соснової деревини, обробленої сумішшю карбонату натрію і борної кислоти	соснової деревини, обробленої сумішшю ортоборату натрію і борної кислоти
CO	39,08	15,8	16,35	24,37
CO ₂	51,93	не виявлено	82,58	67,36
CH ₄	6,05	0,54	0,46	6,74
C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	0,45	не виявлено	0,05	4,87
C ₃ H ₈	0,19	не виявлено	не виявлено	не виявлено
C ₃ H ₆	0,32	не виявлено	не виявлено	не виявлено
H ₂	0,73	0,44	0,56	3,83
O ₂	0,26	не виявлено	не виявлено	не виявлено
N ₂	0,99	83,22	не виявлено	не виявлено

Як видно з таблиці, після піролізу необробленої та обробленої деревини вогнезахисними засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти, суміші продуктів деструкції суттєво відрізняються за вмістом азоту, діоксиду вуглецю та кількістю горючих газів. Так для деревини, обробленої сумішшю фосфатів та сульфатів амонію кількість азоту збільшилась більше, ніж у 80 разів, для деревини, обробленої сумішшю карбонату натрію і борної кислоти виявлено збільшення діоксиду вуглецю в 1,5 рази, а для деревини, обробленої сумішшю ортоборату натрію і борної кислоти – більше 10 % горючих газів та незначне підвищення кількості діоксиду вуглецю.

З метою встановлення відповідності вогнезахисних властивостей деревини обробленої сумішами на основі фосфатів та сульфатів амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти вимогам ГОСТ 30219 [15], проведено експериментальні дослідження для визначення вогнезахисної ефективності просочувальних засобів згідно з ГОСТ 16363 [16], та індексу поширення полум'я згідно з ГОСТ 12.1.044 [17].

Результати досліджень з визначення втрати маси зразків необробленої деревини та вогнезахищеної сумішами на основі фосфатів та сульфатів амонію карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти наведено на рис. 3.

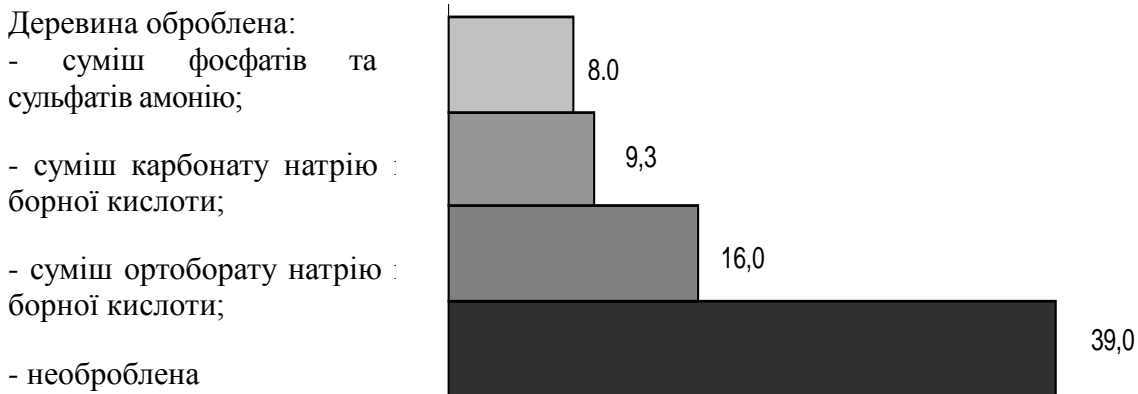


Рис. 3. Втрата маси зразків (Δm , %) необробленої деревини та вогнезахищеної сумішами на основі фосфатів та сульфатів амонію карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти.

Результати досліджень з визначення індексу поширення полум'я по поверхні зразків необробленої деревини та вогнезахищеної сумішами на основі фосфатів та сульфатів амонію карбонату натрію і борної кислоти, ортоборату натрію і борної кислоти наведено на рис. 4.

Результати досліджень (рис. 3, 4) з визначення ефективності вогнезахисту деревини показали незначну втрату маси для вогнезахищеної деревини (фосфатами та сульфатами амонію – 8 %, карбонатом натрію і борною кислотою – 9,3 % та ортоборатом натрію і борною кислотою – 16,0) та індекс поширення полум'я рівний 0 (фосфатів та сульфатів амонію), 9,8 (карбонату натрію і борної кислоти) та 23,1 (ортоборату натрію і борної кислоти), порівняно з деревиною без вогнезахисту.

Згідно з [16] за значенням втрати маси зразків після вогневих випробувань, індексу поширення полум'я по поверхні зразків деревини згідно з [92], деревина оброблена просочувальною сумішшю фосфатів та сульфатів амонію і карбонатом натрію і борною кислотою (за умови поглинання маси сухих солей 46,9 кг/м³ та 75,8 кг/м³ відповідно) забезпечує I групу вогнезахисної ефективності, а ортоборатом натрію і борною кислотою II групу (за умови поглинання маси сухих солей 87,6 кг/м³).

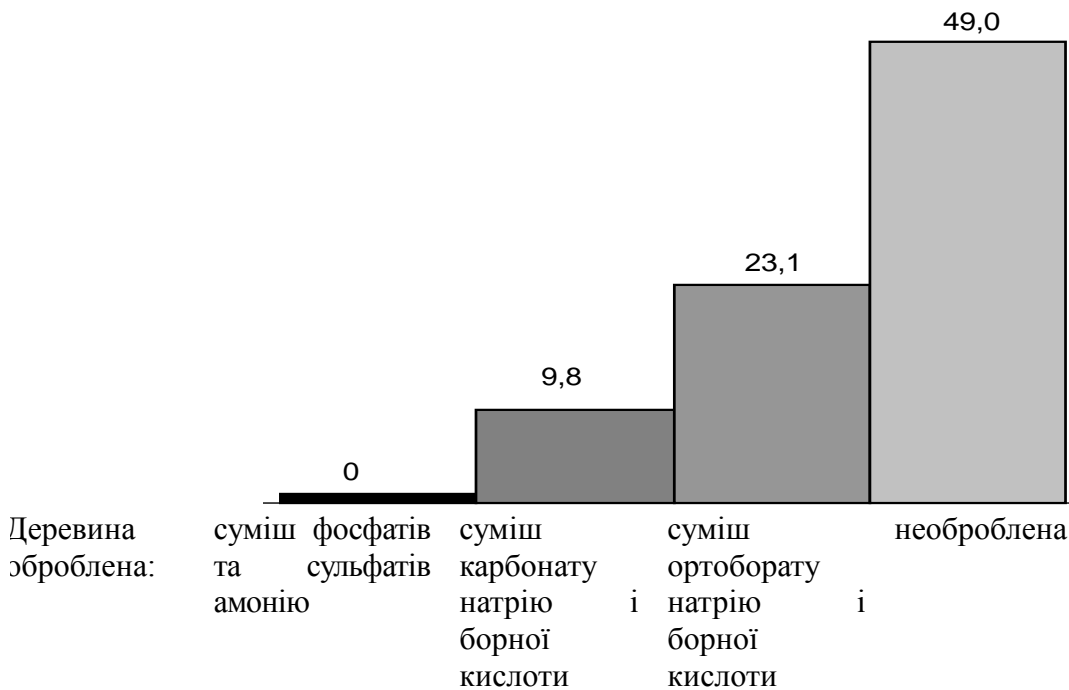


Рис. 4. Індекс поширення полум'я по поверхні зразків необробленої деревини та вогнезахисної сумішами на основі фосфатів та сульфатів амонію карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти.

Однак існуючі просочувальні засоби, що застосовуються для захисту матеріалів від термічної і біологічної дії, вміщують у своїх складах високотоксичні сполуки, підвищують гігроскопічність та корозійність виробів, мають обмежену сферу застосування (вологість до 80 %) та вимиваються при експлуатації. Вогнезахисті покриття на неорганічній основі не мають біозахисних властивостей і під дією атмосфери втрачають адгезійні властивості та осипаються. На недостатньому рівні знаходяться і технології оброблення, так поверхнєве нанесення просочувальних розчинів має низьку ефективність захисту, а автоклавне потребує застосування металоємного обладнання.

Вогнезахисні спучуючі композиції являють собою досить складні багатокомпонентні системи, оскільки до їх складу входять три основні компоненти: каталізатор коксоутворення, коксоутворюючий і спінюючий агенти. В якості каталізатора, як правило, виступають фосфоріміщуючі з'єднання і найчастіше поліфосфат амонію (ПФА), для утворення вуглецевого каркасу спіненого шару, як правило, використовують поліспирти, а в якості порофору - органічні аміни або амідні, що виділяють при підвищених температурах негорючі гази – діоксид вуглецю, азот, аміак, які і спінюють систему. Найбільш популярними в сучасних рецептурах, що спучуються з поліспиртів є гліцерин і пентаеритрит, а з амінів - меламін і карбамід. Для виконання звичайних захисно-декоративних функцій і для тривалого збереження вогнезахисних характеристик в процесі експлуатації в якості плівкоутворювачів при виготовленні вогнезахисних композицій, що спучуються, найчастіше використовуються термопластичні полімери, а саме гомо- або сополімери вінілацетату або інші водно-дисперсійні в'язучі [18, 19].

Проведені дослідження (ГОСТ 12.1.044 [17]) з визначення групи горючості деревини, обробленої запропонованими покриттями на основі неорганічних і органічних речовин.

Результати досліджень з визначення втрати маси зразків (Δm , %) та приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння (Δt , °C) необробленої деревини та вогнезахисної покриттям наведено на рис. 5, 6.

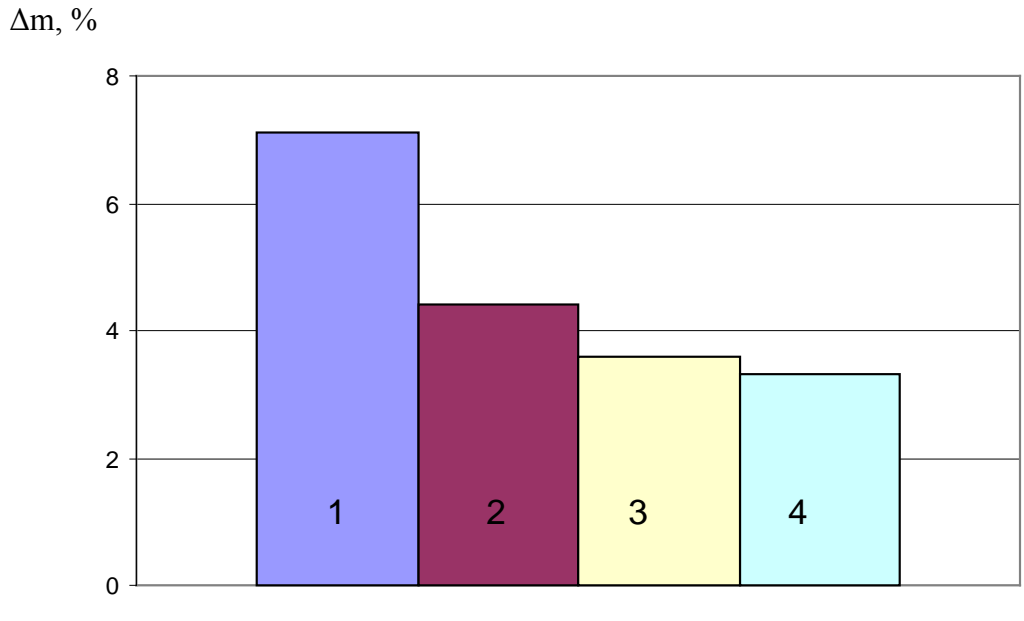


Рис. 5. Результати втрати маси зразків Δm , % з витратою геоцементного покриття: 1 – 280 г/м², 2 – 430 г/м²; та органіно-мінерального: 3 – 265 г/м², 4 – 330 г/м².

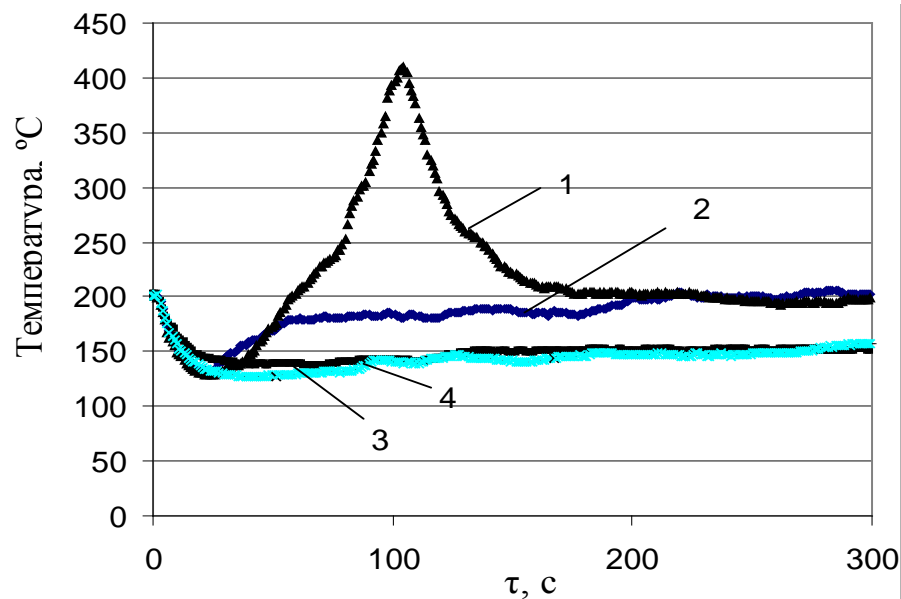


Рис. 5. Динаміка наростання температури димових газів при випробуваннях деревини з витратою геоцементного покриття: 1 – 280 г/м², 2 – 430 г/м²; та органіно-мінерального: 3 – 265 г/м², 4 – 330 г/м².

Дослідження показали, що при одноразовому нанесенні геоцементного покриття (витрата 280 г/м²) модифікована деревина відноситься до матеріалів середньої займистості. Така кількість покриття не забезпечує необхідного шару і потребує повторного нанесення. При початковій температурі газоподібних продуктів горіння $T = 200$ °C, при дії полум'я пальника на вогнезахисний зразок з двократним покриттям, температура газоподібних продуктів горіння становила $T \leq 185$ °C. Ще більшу ефективність показало органіно-мінеральне покриття (крива 3, 4).

Таким чином, проведені дослідження за допомогою термогравіметрії та газової хроматографії засвідчують, що механізм вогнезахисної ефективності різний для традиційних

засобів. Наявність сумішей сольових антипіренів на деревині змінює процес термодеструкції, зменшує кількість горючих газів, які флегматизуються великою кількістю азоту та діоксиду вуглецю, утворюють захисний коксовий залишок на поверхні матеріалу та ізолюють від доступу високої температури ф повітря, що відповідно підтверджується результатами визначення вогнезахисної ефективності захисних засобів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Эрмуш Н.А., Короткая Т.Я., Калниньш А.Я. Применение препарата МБ-1 для защитной обработки деревянных конструкций. – В кн.: Проблемы модификации древесины, перспективы развития ее производства и применения в народном хозяйстве. Материалы Всесоюзн. научно-техн. конф. Гродно, 1979. - Минск, 1979. - с.220-222.
2. Advanced Fireproofing Systems Ltd. Improvements relating to fire proofing compositions. – Brit. Pat. № 1570604, C09D5/18, C 3 B, 4. III. 1977, 2. VII. 1980.
3. Тичино Н.А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 6. – М.: ВНИИПО, 2002. - с.38-43.
4. Максименко Н.А. Изыскание комплексных препаратов для защиты древесины от возгорания и биоразрушения применительно к старым ценным постройкам. Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. – М.: МЛТИ, 1979. - 22с.
5. Максименко Н.А. Невывываемый огнезащитный препарат. – Мех. обработка древесины: Экспресс-информ. ВНИПИЭИЛеспром “Защита древесины”. Вып. 1С, 1981. - с.5-6.
6. Максименко Н.А. Исследование токсичности огнебиозащитных препаратов. – В кн.: Вторая Всесоюзн. конференция по биоповреждениям. Тез. докл. 4 II, г. Горький, 1981. - с. 144-145.
7. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Киев: Госстандарт Украины, 1995.
8. Baker J.M., a.o. Research in wood protection at the Princes Risborough Laboratory. 1975-1976 - Build. Res Establ. Curr. Pap., 1977, № 37. – 14p.
9. Becker G. Situation und Tendenzen der Holzschutzmittel Anwendung. – Holz als Roh und Werkstoff, 1978, 36, № 7. - S.255-260.
10. Dobbs A.J., Grant C. The volatilization of arsenic on burning of copper-chrome-arsenic (CCA) treated wood. – Holzforschung, 1978, 32, № 1. - S.32-35.
11. Krauses Chr., Englert N. Zur Gesundheitlichen Pentachlorphenolhaltiger Holzschutzmittel in Wohnrdumen. – Holz als Roh und Werkstoff, 1980, №11. -S. 429-432.
12. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник / С.В. Собурь. – 2-е изд., доп. (с изм.). – М.: Спецтехника, 2003. – 240 с.
13. Романенков И.Г. Огнезащита строительных конструкций / И.Г. Романенков, Ф.А. Левитес. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
14. Откідач Д.М., Цапко Ю.В., Соколенко К.І. Флегматизування горючих газових середовищ. – К.: Пожінформтехніка, 2005. - 196 с.
15. ГОСТ 30219-95. Межгосударственный стандарт. Древесина огнезащитная. Общие технические требования. Методы испытаний. Транспортирование и хранение. – К., 1997. (Госстандарт Украины).
16. ГОСТ 16363-98 Межгосударственный стандарт. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств. – К.: Изд-во стандартов, 2000.
17. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: ГОСТ 12.1.044–1989 - [Дата введения 1991–01–01]. - М.: Издательство стандартов, 1990. - 143 с.
18. Ненахов С.А. Влияние концентрации газообразующегося агента на закономерности развития пенококса огнезащитных составов / [С.А. Ненахов, В.П. Пименова] // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. №3. – С. 14-26.

19. Ненахов С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) / [С.А. Ненахов, В.П. Пименова] // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. №8. – С. 11-58.