

На правах рукописи

Кобелев Артем Александрович

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО
ОГНЕБИОВЛАГОЗАЩИТНОГО СОСТАВА НА
ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ
ПОВЕРХНОСТНУЮ МОДИФИКАЦИЮ ДРЕВЕСИНЫ**

05.26.03-05 - Пожарная и промышленная безопасность

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Академии Государственной противопожарной службы МЧС России на кафедре пожарной безопасности в строительстве.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Покровская Елена Николаевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Чибисов Андрей Леонидович
(ФГБУ ВНИИПО МЧС России, г. Балашиха)

доктор технических наук, профессор
Корольченко Александр Яковлевич
(ГОУ ВПО МГСУ, г. Москва)

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
(ИХФ РАН)

Защита состоится 21 февраля 2012 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.15 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20) в конференц-зале ректората.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Менделеева.

Автореферат разослан ___ января 2012 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.15



д.т.н., проф. Васин А.Я.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Главным недостатком деревянных строительных конструкций является их высокая пожарная опасность. При возникновении пожара на объекте с применением древесины и материалов на ее основе появляется возможность его быстрого распространения и увеличивается вероятность гибели людей от комплексного воздействия таких опасных факторов, как: высокая температура окружающей среды, дым, токсичность продуктов сгорания. По данным МЧС России в 2010 году на территории Российской Федерации произошло 179 098 пожаров и погибло 12 983 человека. При этом более 70 % пожаров произошло в жилом секторе, 34 % пожаров и 43 % гибели людей – в сельской местности. Как известно, самое широкое применение деревянные конструкции находят именно в этих сегментах строительной отрасли.

Не менее значительной проблемой применения древесины в строительстве является ее склонность к биоразрушению. При благоприятных для грибов и насекомых условиях разрушение конструкции может произойти достаточно быстро, в течение нескольких лет. При этом основным фактором, определяющим развитие грибов является температурно-влажностный режим эксплуатации.

Эти проблемы можно эффективно решать применением пропиточных составов поверхностного нанесения с комплексом защитных свойств - огнебиозащита. Такие составы сейчас активно внедряются в практику. Сравнительный анализ свойств современных комплексных составов показал, что имеется ряд недостатков. К основным из них относятся: высокий расход состава, низкая биозащитная или влагозащитная способность, высокая стоимость, необходимость применения дополнительных покрытий.

В результате исследований, проведенных в МГСУ профессором Покровской Е.Н. было установлено, что фосфорорганические соединения, являющиеся эффективными антипиренами и биоцидами, способны поверхностно модифицировать древесину в “мягких” условиях, а также выступать в качестве проводника для взаимодействия древесины с другими компонентами пропиточных составов, в т.ч. с кремнийорганическими гидрофобизаторами. Это позволило предположить, что возможно создание такого пропиточного состава на основе фосфор- и

кремнийорганических соединений, с учетом прохождения химического взаимодействия между ними и поверхностным слоем древесины, который будет обладать длительным комплексным защитным эффектом.

Целью диссертационной работы является разработка эффективного огнебиозащитного пропиточного состава для древесины на основе фосфор- и кремнийорганических соединений, обеспечивающих химическую модификацию ее поверхностного слоя.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие **основные задачи**:

-выбрать фосфор- и кремнийорганические соединения, обеспечивающие химическое модифицирование поверхностного слоя древесины в “мягких” условиях и высокие огнебиозащитные свойства;

-определить огнезащитную эффективность разрабатываемых составов в зависимости от природы фосфор-, кремнийорганических соединений, а также концентраций основных компонентов и расходов готовых растворов;

-определить влияние разработанных составов на пожарную опасность, био- и влагостойкость древесины, а также длительность комплексного защитного эффекта;

-определить особенности термического и термоокислительного разложения поверхностного слоя древесины, модифицированного фосфорорганическими и кремнийорганическими соединениями;

-определить свойства и структуру поверхностного углистого слоя древесины, предварительно модифицированной фосфор- и кремнийорганическими соединениями, после термоокислительного разложения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Научно обоснована возможность получения эффективных пропиточных составов комплексного огнебиозащитного действия для древесины на основе фосфор- и кремнийорганических соединений, способных модифицировать поверхность древесины в “мягких” условиях.

2. Впервые экспериментально получены результаты по влиянию строения ряда олигоорганосилоксанов на термическое разложение, воспламеняемость, дымообразующую способность, а также способность распространять пламя по своей

поверхности фосфорилированной древесины. Показано, что последовательная поверхностная модификация древесины фосфор-, кремнийорганическими соединениями позволяет получить высокий огнебиовлагозащитный эффект длительного действия.

3. Впервые экспериментально определены свойства поверхностных коксов, образующихся при термическом разложении древесины, модифицированной фосфор-, кремнийорганическими соединениями.

Практическая ценность работы состоит в том, что:

1. На основе фосфор- и кремнийорганических соединений, способных вступать в химическое взаимодействие с поверхностью древесины, разработан пропиточный огнебиовлагозащитный состав на основе диметилфосфита и полиэтилгидридсилоксана, эффективно снижающий пожарную опасность древесины, увеличивающий ее био- и влагостойкость.

2. Высокая биостойкость огнезащищенной древесины против большинства известных плесневых и дереворазрушающих грибов подтверждена исследованиями в различных условиях эксплуатации, в т.ч. в условиях тропического климата (Вьетнам).

Материалы диссертации внедрены при:

а) проведении огнезащитных работ в Кировской областной поликлинике, расположенной по адресу: г. Киров, ул. Воровского, 42;

б) проведении огнезащитных работ при ремонте и реконструкции жилых зданий с длительным сроком эксплуатации, расположенных по адресу: г. Казань, ул. Баумана;

в) проведении огнезащитных работ при ремонтно-восстановительных работах зданий ОАО “Сафьян”, расположенных по адресу: г. Рязань, ул. Прижелезнодорожная, 52;

Основные результаты работы были доложены на: Международной конференции “Композит-2007” (г. Энгельс Саратовской области, Саратовский государственный технический университет, 2007); - XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, РАН, 2007); 17-й Международной научно-практической конференции “Системы безопасности” (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2009); XI Международной межвузовской научно-практической конференции

молодых ученых, докторантов и аспирантов “Строительство – формирование среды жизнедеятельности” (г. Москва, Московский государственный строительный университет, 2008); X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры-2009” (г. Волгоград, Волгоградский государственный технический университет, 2009); VI Международной конференции “Полимерные материалы пониженной горючести” (г. Вологда, Вологодский государственный технический университет, 2011).

На защиту выносятся:

- результаты исследований по подбору фосфор- и кремнийорганических соединений, концентраций и расходов для разработки составов с комплексным огнебиозащитным эффектом;

- результаты исследования пожарной опасности, биостойкости, влаго- и водостойкости, древесины, модифицированной фосфор-, кремнийсодержащими пропиточными составами, а также длительность защитного эффекта.

- результаты исследований термического и термоокислительного разложения поверхностного слоя древесины, модифицированного фосфор-, кремнийорганическими соединениями;

- результаты исследований физико-химических свойств и структуры поверхностных коксов, образующихся при термоокислительном разложении древесины, модифицированной фосфор- и кремнийорганическими соединениями.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Содержание работы изложено на 162 страницах текста, включает в себя 19 таблиц, 32 рисунка, список использованной литературы из 122 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, отражена научная новизна работы и ее практическая значимость.

В первой главе содержится обзор литературы по теме исследования. На основании проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования диссертационной работы.

Во второй главе на основании проведенного анализа способности различных классов фосфор-, кремнийорганических соединений вступать в химическое взаимодействие с поверхностным слоем древесины был произведен выбор компонентов комплексного огнебиозащитного состава (таблица 1).

В качестве гидрофобизаторов были выбраны олигоорганосилоксаны, один из которых, полиэтилгидридсилоксан, является реакционноспособным и способен вступать в химическое взаимодействие с алкилфосфитом и древесиной.

Таблица 1. Компоненты разрабатываемых пропиточных составов

Наименование компонента	Общая формула	Интервал конц., % масс.	Растворитель
Антипирен, фунгицид	алкилфосфит $C_nH_{2n+1}PO_3$, где $n=1\div 3$	0 - 40	Вода
Гидрофобизатор	олигоорганосилоксаны: [C ₂ H ₅ SiHO] _n – полиэтилгидридсилоксан; [(CH ₃) ₂ SiO] _n – полидиметилсилоксан; [CH ₃ C ₆ H ₅ SiO] _n – полиметилфенилсилоксан; [CH ₃ CF ₃ C ₂ H ₄ SiO] _n – полиметилтрифторпропилсилоксан.	5	Гексан

Методом “керамической трубы” (ГОСТ Р 53292 – 2009) исследована способность составов на основе эфиров фосфористой кислоты и олигоорганосилоксанов повышать огнезащитность древесины в зависимости от строения олигоорганосилоксана, концентраций компонентов и расходов готовых растворов. Результаты исследований представлены на рисунках 1 и 2.

Параметры нанесения для кремнийорганических соединений были выбраны на основании анализа работ по поверхностной модификации древесины. Оптимальная концентрация КОС в растворе гексана – 5%. С учетом того, что достаточно одного слоя для достижения гидрофобного эффекта, расход составил 100 г/м².

В результате установлено, что II группа огнезащитной эффективности достигается для концентраций ДМФ 10, 20 и 40% при расходах готового раствора 500, 300 и 200 г/м² соответственно. I группа достигается при концентрации 20 и 40% и расходах готового раствора 700 и 400 г/м² соответственно. Из комплексных составов наибольшим огнезащитным эффектом обладает рецептура на основе диметилфосфита и полиэтилгидридсилоксана. Потеря массы - 9%, что соответствует I группе огнезащитной эффективности.

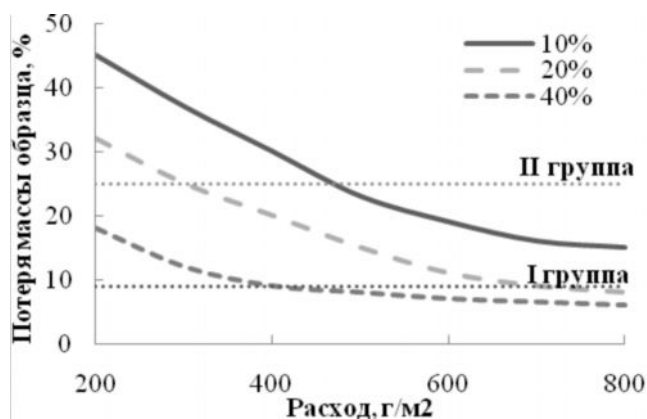


Рис. 1. Зависимость потери массы образцов древесины от концентрации и расхода ДМФ

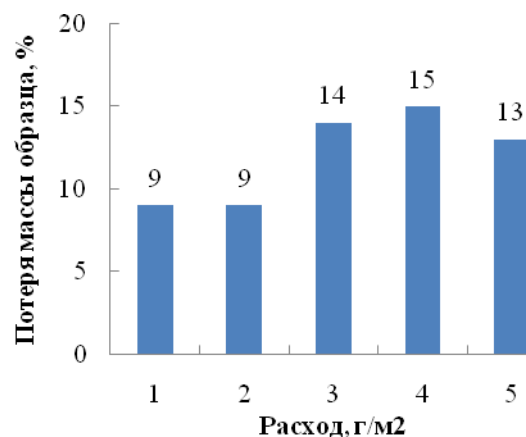


Рис.2. Потеря массы образцов древесины, модифицированных различными составами на основе ДМФ и КОС: 1 – ДМФ; 2 – ДМФ + ПЭГС; 3 – ДМФ+ПМС; 4 – ДМФ+ПФМС; 5 – ДМФ+ПМТФПС

В третьей главе приведены результаты исследования пожароопасных свойств древесины, ее био- и влагостойкости в присутствии фосфор-, кремнийорганических соединений.

В таблице 2 представлены результаты экспериментального определения следующих пожарно-технических характеристик древесины: воспламеняемость (В), распространение пламени по поверхности (ИРП), дымообразующая способность (Д).

В результате показано, что в присутствии пропиточных составов древесина переходит из группы материалов быстро распространяющих пламя ($I > 20$) в группу медленно распространяющих. За счет интенсивного коксообразования распространение практически прекращается (рис. 3). По дымообразующей способности материал переходит из группы Д3 (материалы с высокой дымообразующей способностью) в группу Д2 (материалы с умеренной дымообразующей способностью) (рис. 4). По воспламеняемости материал переходит из группы В3 (легковоспламеняемые) в группу В2 (умеренновоспламеняемые). При этом время до воспламенения образца также увеличивается с 15 до 65-90 секунд в зависимости от вида КОС.

В результате исследования токсичности продуктов сгорания древесины было установлено, что в присутствии разработанных пропиточных составов токсичность продуктов горения (на основании концентрации СО) несколько увеличивается. При этом группа материала по токсичности по ГОСТ 12.1.044-89 продуктов горения не

изменяется – ТЗ (высокоопасные материалы). Для древесины в присутствии разработанных составов характерно увеличение времени достижения максимальных концентраций CO и CO₂ на 8-10 мин.

Таблица 2. Экспериментальные значения показателей пожарной опасности древесины в присутствии фосфор-, кремнийорганических соединений

Состав	Распространение пламени			Дымообразующая способность		Воспламеняемость		
	l , мм	$V_{РП}$, мм/с	I	D_m , м ² /кг	Группа	q_{cr} , кВт/м ²	τ , с	Группа
Древесина	300	3,12	60	1005	Д3	12,5	15	В3
Древесина+ ДМФ	60	0,09	3,7	326	Д2	20	90	В2
Древесина+ ДМФ+ ПЭГС	45	0,09	1,2	294	Д2	20	80	В2
Древесина+ ДМФ+ПМС	50	0,11	3,3	302	Д2	20	70	В2
Древесина+ ДМФ+ ПФМС	50	0,11	3,3	312	Д2	20	65	В2
Древесина+ ДМФ+ ПМТФПС	55	0,11	3,5	308	Д2	20	70	В2

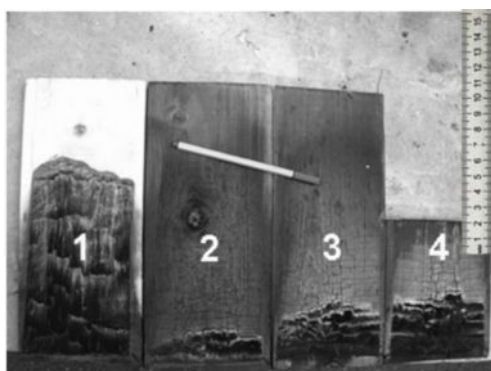


Рис. 3. Образцы древесины исходной (1) и обработанной огнезащитными составами ДМФ+ПЭГС (2), ДМФ+ПМС (3), ДМФ (4) после испытаний по методу ИРП

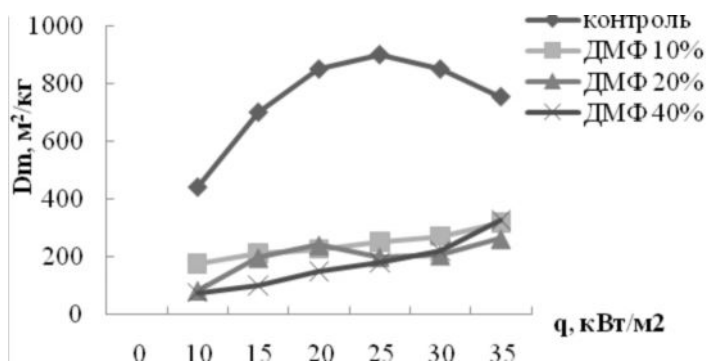


Рис. 4. Зависимость коэффициента дымообразования от плотности теплового потока для древесины исходной и обработанной огнезащитными составами с различными концентрациями ДМФ

Результаты исследований влагопоглощения и водопоглощения древесины в присутствии разработанных составов (табл. 3) показали, что применение только фосфорорганических соединений не снижает влаго- и водопоглощение древесины.

Применение составов ДМФ + КОС приводит к снижению влагопоглощения и водопоглощения на 30-50 %.

Таблица 3. Влаго- и водопоглощение образцами древесины исходной, а также в присутствии разработанных составов

№ п/п	Образцы древесины	Влагопоглощение за 30 суток, %	Водопоглощение за 4 суток, %
1	Древесина	12,0	61,0
2	Древесина + ДМФ	11,2	56,0
3	Древесина + ДМФ + ПЭГС	6,8	31,5
4	Древесина + ДМФ + ПМС	9,0	42,0
5	Древесина + ДМФ + ПФМС	8,1	39,0
6	Древесина + ДМФ + ПМТФС	8,6	43,0
7	Древесина + ПЭГС	-	24,0
8	Древесина + ПМС	-	25,5
9	Древесина + ПФМС	-	26,2
10	Древесина + ПМТФС	-	27,8

Исследования биостойкости древесины в присутствии разработанных пропиточных составов проводились в различных условиях эксплуатации. В результате лабораторных испытаний установлено, что контрольные образцы обросли грибами на 85 %, на них наблюдается интенсивное развитие мицелия всех видов тест-культур грибов и спороношение. Биостойкость древесины в присутствии составов ДМФ + КОС оценена в 100 %. На образцах в присутствии только кремнийорганических соединений видны 1-2 очага неразвитого мицелия *Penicillium*. Испытания в условиях тропического климата показали, что контрольные образцы обросли грибами на 30 %, имеются повреждения термитами. Все образцы, обработанные пропиточными составами ДМФ + КОС показали 100 % стойкость к воздействию микроорганизмов.

Испытания по оценке долговечности защитного действия разработанных составов проводились по методикам, изложенным в ГОСТ 9.308-85 и ГОСТ 9.054-75. В их основу положены атмосферостойкость и биостойкость материала в результате ускоренных испытаний в камере тепла и влаги Г-4. По результатам обследования поверхности образцов древесины было установлено, что в присутствии разработанных пропиточных составов защитный эффект может сохраняться до 20 лет при использовании в нормальных условиях.

В результате проведенных исследований, в качестве основы для разрабатываемого состава была выбрана огнезащитная композиция на основе

диметилфосфита и полиэтилгидридсилоксана. На ее основе был разработан состав “Фоккос”, на который были выпущены технические условия (ТУ-2345-001-08571133-2009) и отчет по классификационным испытаниям с подтверждением I группы огнезащитной эффективности, а также проведено опытное внедрение на ряде объектов огнезащиты. Сравнение состава “Фоккос” с современными составами с комплексным огнебиозащитным эффектом представлено в таблицах 4, 5.

Сравнение показало, что состав на основе ДМФ и ПЭГС по основному показателю – расходу состава для достижения необходимой огнезащитной эффективности превосходит большинство современных составов, за исключением составов “Пирилакс” и “КСД-А м.1”. При этом стоит отметить, что состав “КСД-А м.1.” обладает низкой биозащитной эффективностью. Состав “Пирилакс” является неустойчивым к воздействию влаги и требует применения дополнительного финишного покрытия, например, слоя акрилового лака с расходом не менее 120 г/м².

Таблица 4. Сравнительная таблица характеристик современных пропиточных составов с комплексным защитным эффектом и I группой огнезащитной эффективности по ГОСТ Р 53292-2009 (потеря массы не более 9%)

№ п/п	Наименование состава	Огнезащитная эффективность		Биозащитный эффект	Устойчивость к старению
		группа	расход, г/м ²		
1	Пирилакс	I	400	+	+
2	КСД-А м.1	I	400		+
3	Фоккос	I	400	+	+
4	Латик-В	I	700	+	+
5	Аттик	I	750	+	
6	Фоскон-Кострома	I	850	+	+

Таблица 5. Сравнительная таблица характеристик современных пропиточных составов с комплексным защитным эффектом и II группой огнезащитной эффективности по ГОСТ Р 53292-2009 (потеря массы не более 25%)

№ п/п	Наименование состава	Огнезащитная эффективность		Биозащитный эффект	Устойчивость к старению
		группа	расход, г/м ²		
1	Пирилакс	II	180	+	+
2	КСД-А м.1	II	180		+
3	Фоккос	II	200	+	+
4	Латик-В	II	300	+	+

5	Аттик	II	400	+	
6	Фоскон-Кострома	II	450	+	+
7	КСД	II	500	+	
8	Бохемит-антифлэш	II	600	+	
9	Сенеж Огнебио	II	600	+	
10	Текстурол Кваттро	II	750	+	+
11	ББ-11	II	1200	+	

Таким образом, разработанный состав является эффективным и по ряду характеристик превосходит современные антипирены с заявленным комплексным эффектом.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния разработанных пропиточных составов на процесс термического разложения древесины, а также на свойства кокса, образующегося при этом на ее поверхности.

Терморазложение древесины исследовали методом термогравиметрического анализа. Эксперименты проводились в атмосфере воздуха и атмосфере азота. Исследования проводились в соответствии с Рекомендациями ВНИИПО МЧС, изложенными в ГОСТ Р 53293-2009 со скоростью нагрева 20 °С/мин. Образцы изготавливались в виде пластин размерами 5 x 5 x 1 мм и массой 5-10 мг. Они были равномерно пропитаны предложенными составами с суммарным расходом 500 г/м² (рис. 5, 6).

Анализ кривых ТГ и ДТГ на рисунке 5 показывает, что терморазложение нативной древесины в атмосфере азота начинается с испарения свободной влаги. Это заметно по пику ДТГ с максимумом 84 °С. При температуре около 240 °С начинается интенсивная деструкция основных компонентов в последовательности гемицеллюлозы > целлюлоза > лигнин. В результате на графике образуется ступенчатый пик в интервале 240-400 °С. В данном интервале происходит выделение основной массы летучих продуктов, потеря массы – 65,7 %, с максимальной скоростью при температуре 378 °С. Введение в древесину антипиренов изменяет схему пиролиза. В присутствии ДМФ процесс испарения свободной влаги плавно переходит в ускоряющийся процесс дегидратации целлюлозы с максимумом при температуре 245 °С. Сдвиг начала пиролиза в низкотемпературную область приводит к тому, что в интервале высокотемпературного разложения 300-450 °С потеря массы снижается в 2,5 раза. В результате коксовый остаток увеличивается в 2 раза

Введение различных кремнийорганических соединений по-разному влияет на пиролиз фосфорилированной древесины. В присутствии ДМФ+ПЭГС пиролиз идет по схожему механизму, за исключением отсутствия пика при температуре 380 °С. В присутствии других КОС прослеживается следующая зависимость: снижение интенсивности реакций дегидратации приводит к усилению деполимеризации основных компонентов и появлению 2-х характерных пиков при температурах ~340 °С и ~380 °С. Это приводит к уменьшению коксового остатка и указывает на снижение огнезащитного эффекта ДМФ. ТГ и ДТГ-кривые для составов ДМФ+ПФМС и ДМФ+ПМТФПС не приведены вследствие их высокой схожимостью с ТГ и ДТГ-кривыми для состава ДМФ+ПМС.

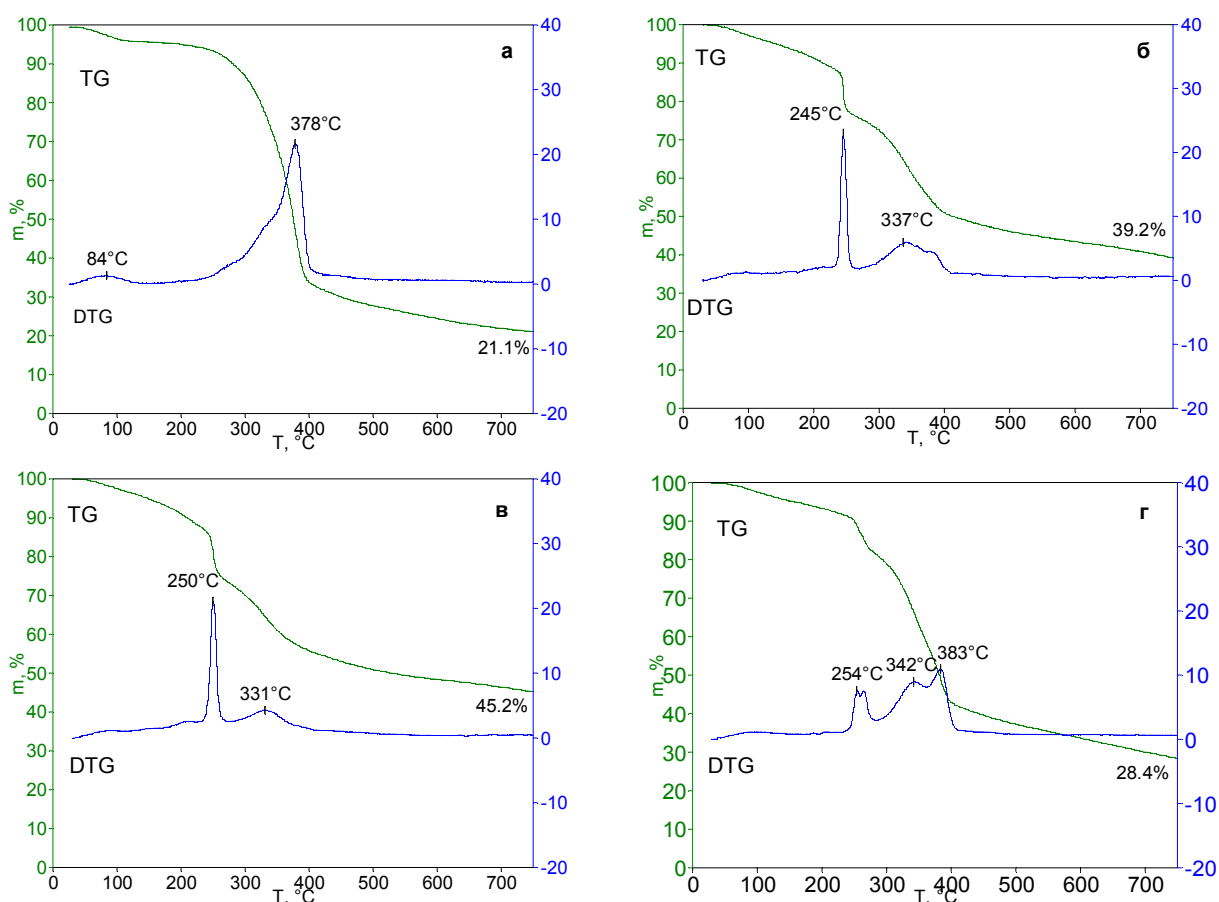


Рис. 5. ТГ и ДТГ-кривые образцов исходной древесины (а) и древесины, обработанной огнезащитными составами ДМФ (б), ДМФ + ПЭГС (в) и ДМФ+ПМС (г) при испытаниях в атмосфере азота при нагреве со скоростью 20 °С/мин

Как видно из рисунка б пиролиз нативной древесины в атмосфере воздуха проходит по механизму, близкому к пиролизу в азоте до температуры ~300 °С. После 300 °С в окислительной среде разложение целлюлозы и лигнина происходит более

интенсивно, пики ДТГ увеличиваются и сливаются: 350-360 °С вместо 340-380 °С. После 400 °С происходит вторичный пиролиз древесины с полной потерей массы при 468 °С.

Эффект огнезащиты при термоокислительном разложении, отражающем условия реального пожара, проявляется более четко. При этом механизм пиролиза не претерпевает значительных изменений, за исключением изменения формы пиков у образцов древесины в присутствии ДМФ+КОС в интервале 300-400 °С и появлении слабого пика в интервале 500-550 °С, указывающего на реакции вторичного пиролиза древесины. Коксовый остаток составляет от 11-13 % для образцов древесины в присутствии ДМФ+ПМС (ПФМС, ПМТФС) до 22-25 % для образцов ДМФ и ДМФ+ПЭГС.

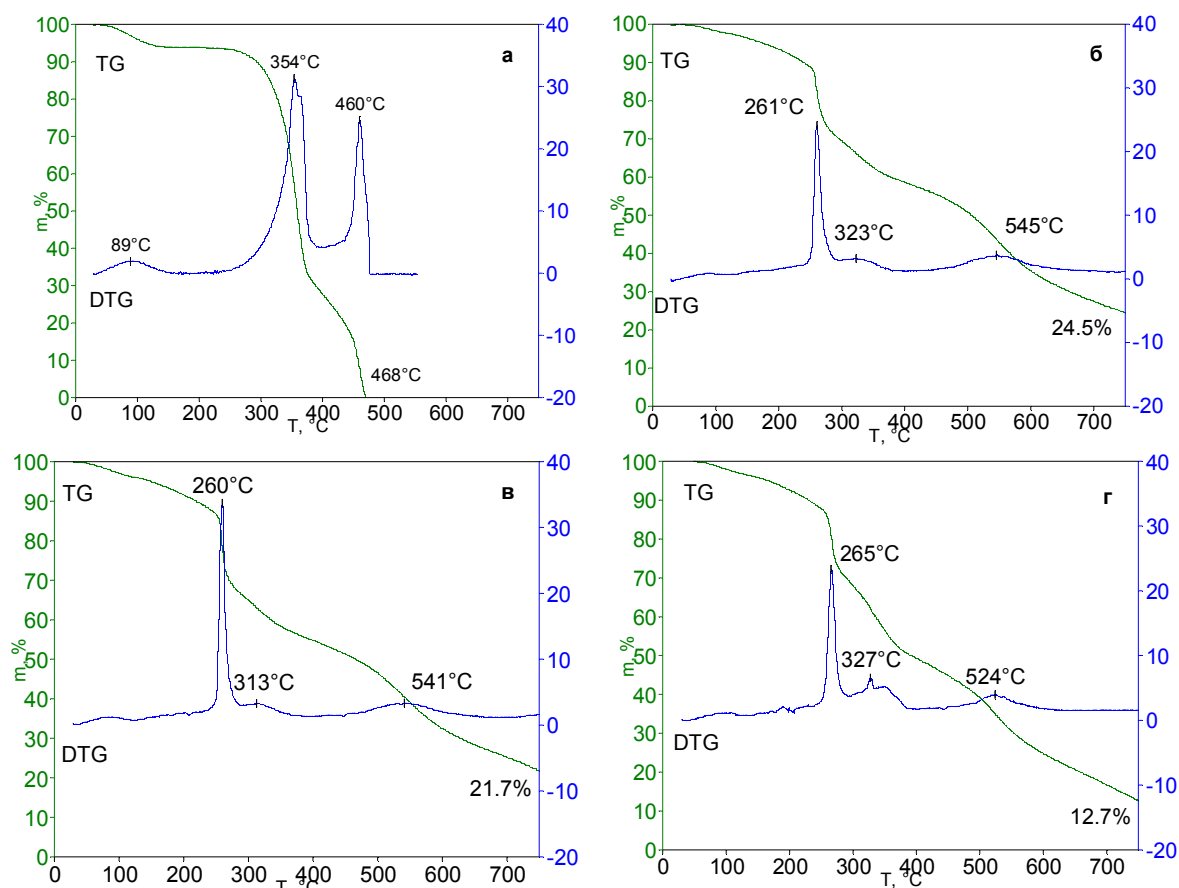


Рис. 6. ТГ и ДТГ-кривые образцов исходной древесины (а) и древесины, обработанной огнезащитными составами ДМФ (б), ДМФ + ПЭГС (в) и ДМФ+ПМС (г) при испытаниях в атмосфере воздуха при нагреве со скоростью 20 °С/мин

Таким образом, показан механизм пиролиза в присутствии фосфор-, кремнийсодержащих соединений и влияние различных кремнийорганических соединений на термоустойчивость фосфорилированной древесины. В случае

применения реакционноспособных соединений (ПЭГС) огнезащитный эффект от применения состава не снижается.

Свойства и структура карбонизованного остатка, образующегося на поверхности модифицированной древесины при термическом разложении изучались с помощью методов сорбции паров воды, элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Изучение пористой структуры кокса проводилось методом изотермической адсорбции паров воды. По полученным в результате эксперимента изотермам адсорбции были рассчитаны параметры пористой структуры углей исходной древесины и древесины в присутствии разработанных составов [Кельцев Н.В. *Основы адсорбционной техники* // М.: Мир. – 1984. – 592 С.] (таблица 6).

Рассчитанные параметры пористой структуры указывают на значительные изменения в поверхностном коксе. Диаметр пор снижается в 13 раз для древесины в присутствии ДМФ и, в среднем, в 8 раз для древесины в присутствии ДМФ и КОС.

Таблица 6. Параметры пористой структуры поверхностных коксовых слоев

№ п/п	Образцы поверхностных коксов	a_m , %	V_{Σ} , см ³ /г	d_{cp} , нм	$S_{уд}$, м ² /г
1	Древесина	4,0	0,0400	19,6	136,0
2	Древесина + ДМФ	53,2	0,5332	1,5	1814,0
3	Древесина + ДМФ + ПЭГС	34,0	0,3408	2,3	1160,0
4	Древесина + ДМФ + ПМС	36,9	0,3685	2,1	1259,0
5	Древесина + ДМФ + ПФМС	26,7	0,2677	2,9	911,0
6	Древесина + ДМФ + ПМТФС	31,4	0,3146	2,8	1113,0

Увеличение капиллярности угля может говорить о повышении его теплозащитных свойств. Наряду с этим необходимо учесть содержание в угле элементных фосфора и кремния (таблица 7). Высокое содержание Si в коксе наблюдается в случае применения реакционноспособного полиэтилгидридсилоксана (ПЭГС), что указывает на повышенную термостабильность кокса.

Анализ снимков электронного микроскопа (рис. 7) показывает, что для углей в присутствии только ДМФ характерна нерегулярная поверхность углеродистых структур, а для составов ДМФ + КОС просматривается регулярные капиллярные образования в поверхностном слое.

Таблица 7. Элементное содержание фосфора и кремния в поверхностном коксе

№ п/п	Образцы углистых структур	P, %	Si, %	(P + Si), %
1	Древесина	-	0,12	0,12
2	Древесина + ДМФ	4,30	0,10	4,40
3	Древесина + ДМФ + ПЭГС	2,60	2,10	4,70
4	Древесина + ДМФ + ПМС	3,60	0,45	4,05
5	Древесина + ДМФ + ПФМС	3,00	0,52	3,52
6	Древесина + ДМФ + ПМТФС	3,30	0,45	3,75

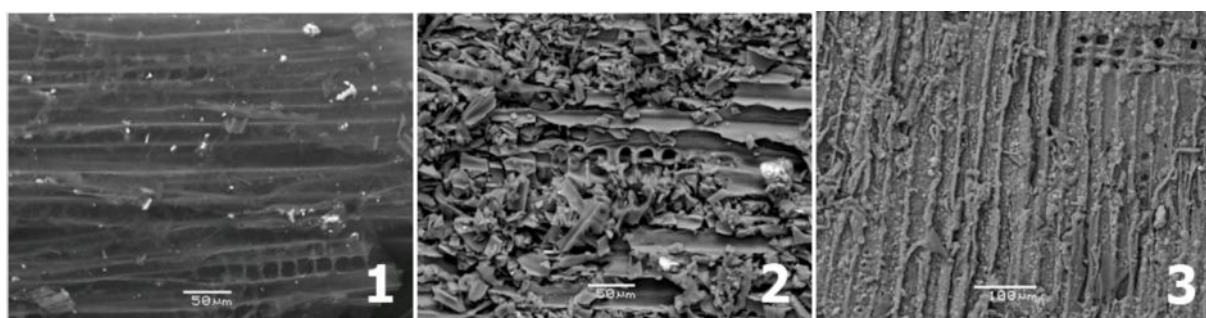


Рис. 7. Углеродистые структуры, снятые электронным микроскопом: нативная древесина 1; древесина, обработанная составом ДМФ 2; древесина, обработанная составом ДМФ + ПЭГС 3

Таким образом, экспериментально полученные показатели пожарной опасности древесины в присутствии эфиров фосфористой кислоты и олигоорганосилоксанов, био- и влагостойкость древесины, а также ее долговечность указывают на преимущество применения реакционноспособных компонентов для создания пропиточных составов для древесины с комплексным огнебиозащитным эффектом. Влияние поверхностной модификации на эффективность огнезащиты показано с помощью исследования процесса термического разложения древесины и определения свойств кокса, образующегося при этом на ее поверхности. Обнаруженные изменения свойств и механизмов делают актуальным проведение дальнейших исследований в области разработки эффективных огнезащитных пропиточных составов для древесины, исходя из способности компонентов состава вступать в химическое взаимодействие между собой и с древесиной.

ВЫВОДЫ

1. Научно обоснована возможность увеличения огнезащищенности древесины, с одновременным увеличением био- и влагостойкости, при поверхностной обработке

фосфор- и кремнийсодержащими пропиточными составами, компоненты которых химически модифицируют древесину в “мягких” условиях. Выбраны классы химических соединений для создания составов – эфиры фосфористой кислоты, олигоорганосилоксаны.

2. Методом “керамической трубы” (ГОСТ Р 53292 – 2009) определены оптимальные соотношения фосфор- и кремнийорганических соединений в комплексных составах в зависимости от строения кремнийорганического соединения, концентраций компонентов и расходов готовых растворов. Установлено, что наибольшим огнезащитным эффектом обладает состав на основе диметилфосфита и полиэтилгидридсилоксана (I группа огнезащ. эфф., потеря массы образца – 9%)

3. Разработан пропиточный состав для поверхностной обработки древесины “Фоккос” на основе диметилфосфита и полиэтилгидридсилоксана, обладающий комплексом эффективных защитных характеристик и длительным защитным эффектом. В основу разработки состава положен принцип прохождения химического взаимодействия между компонентами состава и древесиной.

4. Методом термогравиметрического анализа изучено термическое разложение древесины, модифицированной выбранными соединениями. Полученные результаты дают представление о механизме огнезащитного действия применяемых составов и влиянии природы различных кремнийорганических добавок на протекание процесса пиролиза фосфорилированной древесины: основной этап термодеструкции смещается в низкотемпературную область на 90-135⁰С. При этом масса коксового остатка увеличивается на 5-17% в атмосфере азота и 11-13% в атмосфере воздуха (для ПМС, ПФМС, ПМТФПС). В случае применения ПЭГС – 24% и 22% соответственно.

5. Методами сорбции паров, элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии изучены свойства и структура поверхностного кокса, образующегося при термическом разложении модифицированной древесины, влияющие на снижение ее пожарной опасности: эти коксы имеют регулярную пористую структуру с большой удельной поверхностью (900 - 1800 м²/г) и малым размером пор (1,5 – 3 нм). Они содержат 2,6 – 4,3 % фосфора и 0,45 – 0,52 % кремния (ПМС, ПФМС, ПМТФПС). В случае применения ПЭГС - 2,1% кремния.

6. Впервые экспериментально определены пожароопасные свойства древесины в присутствии эфиров фосфористой кислоты и олигосилоксанов: индекс распространения пламени снижается в 20 и более раз; дымообразующая способность древесины снижается в 3 раза; плотность критического поверхностного теплового потока q_{cr}^E для воспламенения древесины возрастает в 1,6 раза.

7. Установлено, что разработанный пропиточный состав обладает комплексным защитным эффектом: модифицированная древесина обладает 100%-ной биостойкостью; влаго- и водопоглощение снижается на 50%. Длительность защитного эффекта составляет не менее 20 лет. Данный эффект обусловлен поверхностной химической модификацией древесины при ее послойной обработке фосфор и кремнийорганическими соединениями.

8. Разработаны технические условия на огнебиозащитный состав “Фоккос” (ТУ-2345-001-08571133-2009). Разработанный состав внедрен при проведении огнезащитных работ на ряде объектов: Кировской областной поликлинике (г. Киров, ул. Воровского, 42), административных зданий ОАО “Сафьян” (г. Рязань, ул. Прижелезнодорожная, 52), ряда жилых зданий (г. Казань, ул. Баумана).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кобелев А.А. Покровская Е.Н. Комплексная оценка пожароопасных свойств, а также био- и водостойкости древесины в присутствии огнезащитных систем на основе фосфор- и кремнийорганических соединений // Вестник МГСУ. 2010. №1. С. 275-283.

2. Покровская Е.Н., Кобелев А.А. Состав и свойства углистого слоя, образующегося при горении древесины, модифицированной фосфор- и кремнийорганическими соединениями // Вестник МГСУ. 2008. №3. С. 128-133.

3. Кобелев А.А., Покровская Е.Н., Нагановский Ю.К. Механизм и эффективность огнезащиты фосфоркремнийорганических систем для древесины // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т.18. №3. С. 44-48.

4. Покровская Е.Н., Кобелев А.А. Исследование кинетических параметров термодеструкции древесины в присутствии огнезащитных систем на основе фосфор-

и кремнийорганических соединений // Вестник МГСУ. Спецвыпуск. 2008. №1. С. 575-578.

5. Кобелев А.А., Покровская Е.Н. Структура и свойства поверхностных коксовых слоев и их влияние на огнезащиту древесины в присутствии фосфор- и кремнийорганических пропиточных составов // Труды VI Международной конференции: Полимерные материалы пониженной горючести. Вологда: Волог. госуд. техн. ун-т, 2011. С. 17-20.

6. Покровская Е.Н., Серков Б.Б., Сивенков А.Б., Кобелев А.А. Огнезащита древесины на современном этапе // Вестник Академии Государственной противопожарной службы. М.: Академия ГПС МЧС РФ, 2007. №7. С. 76-85.

7. Покровская Е.Н., Кобелев А.А. Влияние элементоорганических соединений на увеличение долговечности древесных материалов // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т. М.: РАН, 2007. Т.2. С. 306.

8. Покровская Е.Н., Кобелев А.А. Влияние элементоорганических соединений на огнезащитные свойства при поверхностной обработке древесины // Доклады Международной конференции: Композит-2007. Энгельс: Саратовский госуд. техн. ун-т, 2007. С. 264-265.

Подписано в печать 18.01.2012. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз. Академия ГПС МЧС России.
129366, Москва, ул. Бориса Галушкина, 4.