

*Р.М. Асеева<sup>1</sup>, Л.П. Вахрушев<sup>2</sup>, С.М. Ломакин<sup>3</sup>, И.М. Нестеров<sup>2</sup>,  
П.А. Сахаров<sup>3</sup>, Б.Б. Серков<sup>1</sup>, А.Б. Сивенков<sup>1</sup>*

(<sup>1</sup>Академия ГПС МЧС России, <sup>2</sup>ООО "Тейваз", <sup>3</sup>Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля РАН; e-mail: rm-aseeva@yandex.ru)

## **ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НОВОГО ОГНЕЗАЩИТНОГО СРЕДСТВА ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ – "FRACKFIRE"**

*Приведены результаты термического анализа одного из продуктов нового класса огнезащитных средств для древесины, выпускаемых под маркой FRACKFIRE. Определены кинетические параметры и механизм некоторых стадий разложения этого экологически безопасного коксообразующего интумесцентного антипирена.*

*Ключевые слова: термический анализ, интумесцентный антипирен, древесина.*

*R.M. Aseeva, L.P. Vakhrushev, S.M. Lomakin, I.M. Nesterov,  
P.A. Sakharov, B.B. Serkov, A.B. Sivenkov*

## **THERMOOXIDATIVE DECOMPOSITION OF FRACKFIRE AS NEW FIRE PROTECTIVE PRODUCT FOR WOOD**

*Presents the results of thermal analysis of one of new fire protective products for wood marked as FRACKFIRE. Kinetic parameters and the mechanism of some decomposition stages of the environmental safe, intumescent and char-forming fire retardant are determined.*

*Key words: thermal analysis, intumescent fire retardant, wood.*

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 24 декабря 2014 г.

Строительство является приоритетным стратегическим направлением в экономике России. Его успешное развитие сопряжено с отечественным производством базовых строительных материалов и изделий, определяющих возможность увеличения объёмов строительства с применением новых технологий и продукции улучшенного качества. Важное место в строительном комплексе страны занимает сектор *деревянного домостроения*, на 70-80 % ориентированный на *малоэтажный жилой фонд*. Средний годовой темп роста потребности в подобных зданиях в период до 2020 г., по прогнозу экспертов недвижимости, составит 20-25 % [1].

Обеспечение пожарной безопасности является одной из главных проблем деревянного домостроения. Эта проблема решается путём применения средств так называемой *активной и пассивной огнезащиты*. Среди средств пассивной огнезащиты конструкций и материалов из древесины, помимо обычных средств конструктивной защиты (облицовок, штукатурок и пр.), большое распространение получили *огнезащитные пропиточные составы и покрытия* с применением различных *антипиренов*.

Можно считать доказанной высокую эффективность огнезащитного действия антипиренов интумесцентного (вспенивающегося) типа [2]. Особый интерес вызывает разработка экологически безопасных **тонкослойных огнезащитных интумесцентных покрытий** для древесины, которые позволяют сохранять в нормальных условиях эксплуатации деревянных зданий эстетичный вид и фактуру натуральной древесины.

Ранее была показана высокая эффективность огнезащитного действия интумесцентных покрытий на основе модифицированных полисахаридов, не имеющих в своем составе галоген-, фосфорсодержащих соединений, тяжёлых металлов переменной валентности и других токсичных веществ [3]. В настоящее время Институтом биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, совместно с производственной фирмой ООО "Тейваз", разработан новый класс высокоэффективных экологически безопасных антипиренов, получаемых окислением крахмалосодержащего растительного сырья по уникальной технологии, выпускаемых под маркой "FRACKFIRE".

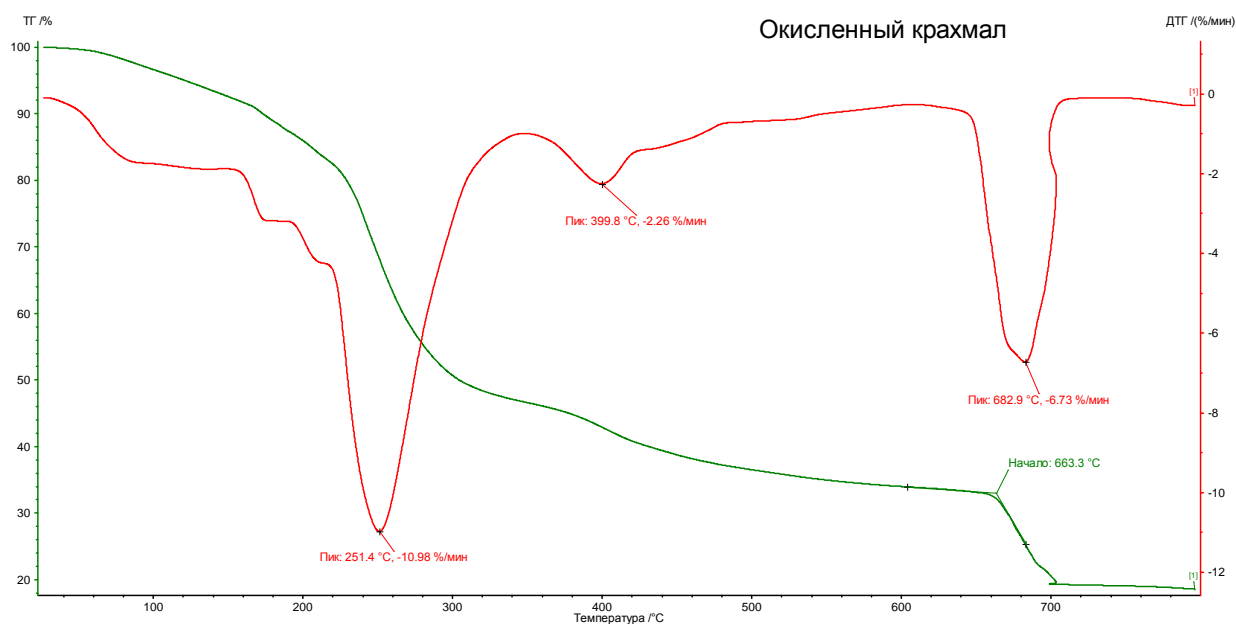
Продукты этого класса антипиренов характеризуются тем, что сочетают в себе одновременно не только свойства связующих и пленкообразующих веществ, но и вспенивающих агентов, а также коксообразователей. Отличаются тем, что образуют на поверхности древесины (при нанесении их водных растворов) тонкослойные покрытия с более высокой адгезией к матрице и более высокой прочностью вспененного теплоизолирующего слоя после огневого воздействия, по сравнению с [3]. Покрытия не выделяют при горении высокотоксичных летучих продуктов разложения и имеют низкую дымообразующую способность. В зависимости от специфики технологического процесса, продукты FRACKFIRE обеспечивают I или II группу огнезащитной эффективности древесины по ГОСТ Р 53292-2009.

Представляло интерес получить детальную информацию об изменениях состояния продуктов FRACKFIRE при высокотемпературном и огневом воздействии. Авторами настоящей статьи изучалась кинетика и механизм процесса термического разложения на воздухе одного из продуктов FRACKFIRE, полученного на основе картофельного крахмала, имеющего II группу огнезащитной эффективности древесины.

С этой целью проведен термический анализ образцов в динамических условиях нагрева на воздухе до 800 °С со скоростью подъёма температуры 10 град/мин. Для анализа использовали термомикровесы фирмы NETZSCH (Германия). Вес образцов составлял 5-7 мг, скорость потока воздуха – 20 мл/мин. Температурная калибровка проведена по тепловым эффектам стандартных веществ Al, Ag.

На рис. 1 представлены ТГ и ДТГ кривые исследуемого образца. Видно, что процесс потери массы является многостадийным. На первом этапе до 150 °С образец теряет около 6 % массы за счёт испарения адсорбированной влаги, которое требует затраты тепла. Последующие 3 стадии от 150 до 350 °С экзотермичны и представляют собой суперпозицию реакций, по-видимому, идущих с разными кинетическими параметрами. По ДТГ кривым выделены

интервалы указанных стадий: 150-200 °C ( $T_{\max} = 179,6$  °C); 185-230 °C ( $T_{\max} = 220$  °C) и 214-350 °C ( $T_{\max} = 251,4$  °C). Последний пик является самым интенсивным, отражает разложение полисахаридной составляющей антипирена FRACKFIRE. С повышением температуры трансформации в макроструктуре продолжают. На ДТГ кривой отчётливо проявляются пики с  $T_{\max}$  при 399,8 и 682,9 °C. Последняя стадия довольно интенсивна. Она начинается при температуре 663,3 °C как экзотермическая, но после 700 °C идёт с поглощением значительного количества тепла. Нелетучий остаток после нагревания образца до 796 °C составляет 18,5 %.



**Рис. 1.** ТГ и ДТГ кривые образца FRACKFIRE при динамическом нагреве на воздухе со скоростью 10 град/мин

Каждую стадию разложения продукта FRACKFIRE в рассматриваемых температурных интервалах анализировали как целую ТГ кривую с  $\alpha$  от 0 до 1. Расчёт эффективных кинетических параметров разложения вещества основан на уравнении:

$$d\alpha/dT = A \exp(-E/RT) f(\alpha)/\beta \quad (1)$$

или после разделения переменных:

$$d\alpha / f(\alpha) = A/\beta \exp(-E/RT) dT \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень конверсии на данной стадии разложения;

$T$  – температура, °K;

$A$  – предэкспоненциальный множитель;

$E$  – энергия активации;

$\beta$  – скорость нагрева;

$f(\alpha)$  – функция, определяющая физический (трансляционный) механизм гетерогенного процесса разложения, его индивидуальный закон изменения скорости разложения вещества от степени конверсии.

Интеграл левой части уравнения (2) обозначают символом  $g(\alpha)$  и называют интегрированной функцией конверсии. Все установленные в настоящее время функции подразделены на 4 группы по механизму, контролирующему кинетику гетерогенного процесса разложения веществ:

- 1 группа – представляет диффузионные процессы (обозначены  $D$ );
- 2 группа – реакции на границе раздела фаз ( $B$ );
- 3 группа – зарождение ядер (нуклеация) по закону случая и рост зародышей ( $R$ );
- 4 группа – химические реакции со степенным законом изменения потери массы в зависимости от конверсии ( $P$ ) [4].

Интегрирование правой части уравнения (2) представляет значительные трудности. Известны различные методы приближенного решения [4]. Нами использована наиболее точная аппроксимация Горбачева [5]. В этом случае уравнение (2) приобретает вид:

$$g(\alpha) = \{A RT^2/\beta (E + 2RT)\} \exp(-E/RT). \quad (3)$$

Определение функции  $g(\alpha)$  проведено по методу Criado [6] с применением табулированных значений параметрических характеристик [5].

В соответствии с [6] проведена оценка значений приведенной скорости разложения при  $\alpha = 0,75$ , отнесённой к скорости полураспада вещества при  $\alpha = 0,5$ . Приведённая скорость:  $V = (T_{0,75}/T_{0,5})^2 (d\alpha/dT)_{0,75}/(d\alpha/dT)_{0,5}$ , как было установлено [6], не зависит от кинетических параметров реакции разложения и скорости нагрева вещества, а зависит только от физического механизма гетерогенного процесса. Она может быть определена по ДТГ кривой по отношению расстояний соответствующих точек от базовой линии, так как величина  $(T/T_{0,5})^2$  близка к 1. Для выяснения механизма разных стадий разложения исследуемого образца использованы также значения  $\alpha_{\max}$ , соответствующие максимальной приведенной скорости и имеющие диагностический характер [5].

В результате сделан вывод, что разложение образца в интервале 150-200 °С осуществляется по механизму нуклеации и роста ядер по закону случая –  $R(n)$ : значение  $\alpha_{\max} = 0,64$  (табулированное значение – 0,63). Эту стадию начинает перекрывать процесс потери массы, протекающий по диффузионному механизму  $D3$ :  $\alpha_{\max} = 0,707$  (табулированное значение 0,70).

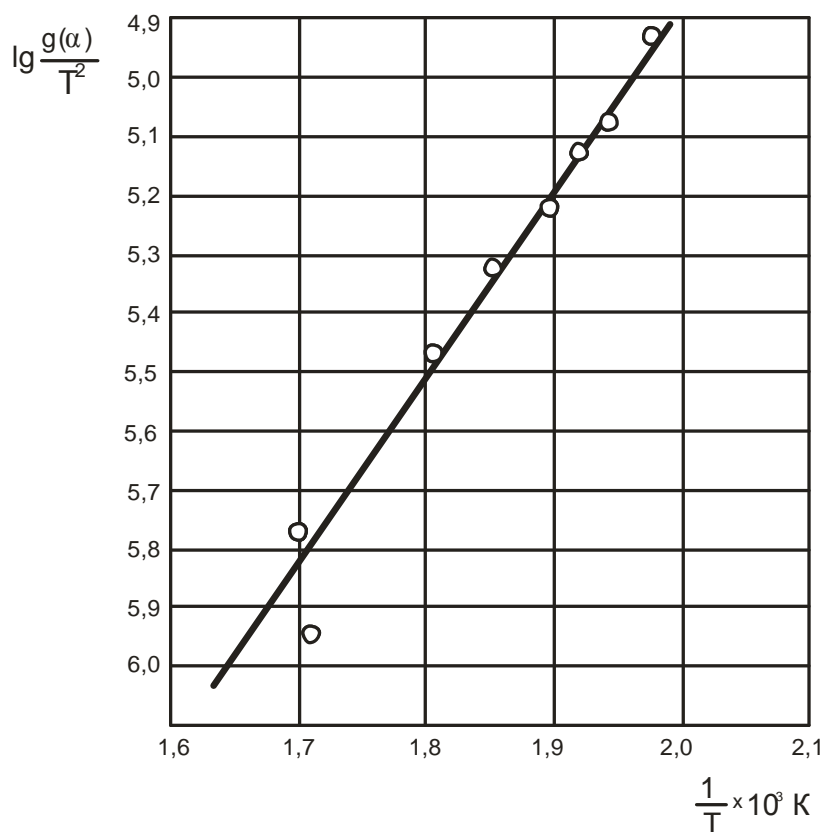
Наиболее интенсивная 3-я стадия процесса разложения исследуемого продукта FRACKFIRE осуществляется по механизму нуклеации по закону случая –  $R(n)$ . Экспериментально найденные значения:  $\alpha_{\max} = 0,62$ ; приведенная скорость  $V = 1,003$ . (Табулированные значения для  $R(n)$  [5]:  $\alpha_{\max} = 0,63$ ;  $V = 1,00$ ).

Таким образом, интегрированная функция конверсии отвечает уравнению:  $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^n$ . Общее уравнение Аррениуса для расчёта кинетических параметров рассматриваемой стадии разложения образца выглядит следующим образом:

$$-\ln(1 - \alpha)^n = \{ART^2/\beta(E + 2RT)\} \exp(-E/RT). \quad (4)$$

Значения эффективной энергии активации разложения образца рассчитаны по тангенсу угла наклона прямой в координатах уравнения (4):  $\lg\{g(\alpha)/T^2\} - 1/T$  при порядке реакции  $n = 1$ :  $E_{\text{эфф}} = 2,3 R \text{tg}\alpha$ .

В качестве примера на рис. 2 представлена полученная анаморфоза для данной стадии разложения образца в температурном интервале 214-350 °С.



**Рис. 2.** Зависимость функции  $\lg\{g(\alpha)/T^2\}$  от  $1/T$  для 3 стадии разложения образца FRACKFIRE при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин

Итак, наиболее интенсивное термоокислительное разложение исследуемого продукта FRACKFIRE осуществляется в интервале 214-350 °С по механизму, контролируемому процессом зарождения и роста ядер по закону случая  $R(n = 1)$  с эффективной энергией активации  $E_{\text{эфф}} = 118,98 \text{ кДж/моль}$  и предэкспоненциальным множителем  $\lg A = 11,37 \text{ мин}^{-1}$ . Его уверенно можно связать с разложением оксидата крахмалосодержащей компоненты. При последующем ужесточении температурного воздействия на образец включаются реакции окисления и трансформации образовавшегося вспененного кокса, а также глубокого преобразования структуры покрытия. Основываясь на принятом подходе [6], можно прийти к заключению, что в интервале 350-600 °С ( $T_{\text{max}} = 399,8 \text{ °С}$ ) процесс разложения и трансформации коксового остатка в атмосфере воздуха протекает по диффузионному механизму ( $D3$ ) или с участием реакций на границе раздела фаз  $B(n = 1/3)$ .

Для точного выбора необходимо провести дополнительную работу по термическому анализу продукта FRACKFIRE при разной скорости нагрева. Глубокое преобразование структуры покрытия при температуре 600-800 °С ( $T_{\max} = 682,9$  °С) происходит по механизму нуклеации по закону случая  $R(n = 1)$ . Эффективная энергия активации этой стадии разложения исследуемого продукта FRACKFIRE равна 230,71 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель  $\lg A = 17,217 \text{ мин}^{-1}$ .

### Литература

1. **Кобелева С.А.** Перспективы деревянного домостроения // Актуальные проблемы лесного комплекса. Вып. 32. Брянск: изд-во Брянской государственной инженерно-технологической академии, 2012. С. 83-86.
2. **Романенков И.Г., Левитес Ф.А.** Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат, 1991, 320 с.
3. **Сивенков А.Б., Серков Б.Б., Асеева Р.М., Сахаров Ан.М., Сахаров П.А., Скибида И.П.** Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов // Пожаровзрывобезопасность. Т. 11. № 1, 2002. С. 39-44.
4. **Шестак Я.** Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 456 с.
5. **Rogers F.E., Ohlemiller T.J.** Pyrolysis Kinetics of a Polyurethane Foam by Thermogravimetry. A General Kinetic Method // J. Macromol. Science-Chem 1091. Vol. 15A. № 1. Pp.169-185.
6. **Criado J.M.** Kinetic Analysis of DTG Data from Master Curves // Thermochimica Acta, 1978. Vol. 24. Pp.186-189.
7. **Арцыбашева О.В., Гречко А.Ю., Серков Б.Б., Сивенков А.Б.** Исследование параметров обугливания деревянных конструкций длительного срока эксплуатации // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2013. № 3. С. 64-68.
8. **Арцыбашева О.В., Визгалова Г.И., Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б.** Анализ способов и средств огнезащиты для снижения пожарной опасности и повышения огнестойкости деревянных конструкций // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2014. № 3. С. 13-20.