

*М.М. Альменбаев<sup>2</sup>, Е.А. Анохин<sup>1</sup>, Ж.К. Макишев<sup>2</sup>,  
Е.Ю. Полищук<sup>1</sup>, А.Б. Сивенков<sup>1</sup>*

(<sup>1</sup>Академия ГПС МЧС России; <sup>2</sup>Кокшетауский технический институт  
КЧС МВД Республики Казахстан; e-mail: 89168092021@mail.ru)

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛИЧНОГО СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ С ОГНЕЗАЩИТНЫМИ СОСТАВАМИ**

*Проведён анализ результатов исследований процесса термического и термоокислительного разложения древесины различного срока эксплуатации (до 200 лет) с новыми огнезащитными составами, эффективно снижающими скорость и теплоту окисления угля. Установлены характеристики термического анализа, определяющие эффективность антипиренов для древесины длительного срока эксплуатации.*

*Ключевые слова: древесина, срок эксплуатации, термический анализ, уголь, огнезащита, антипирены.*

*M.M. Almenbayev, E.A. Anokhin, Zh. K. Makishev,  
E.Yu. Polishchuk, A.B. Sivenkov*

## **THERMAL ANALYSIS OF WOOD OF VARIOUS LIFESPAN WITH FLAME RETARDANTS**

*Analysis of research results of process of thermal and thermal oxidative wood decomposition of various operating period (over 200 years) with the use of new flame retardants was carried out. The most important characteristics of thermal analysis determining the efficiency of fire retardants for wood long life. The developed compositions are effective in reducing the speed and heat of oxidation coal, determining in the end the fire danger and fire resistance of wooden structures.*

*Key words: wood, lifespan, thermal analysis, fire protection, flame retardants.*

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 18 мая 2016 г.

### **Введение**

Древесина является одним из наиболее востребованных конструктивных материалов для строительства зданий и сооружений различного функционального назначения. Широкое применение **деревянных конструкций (ДК)** обусловлено уникальными физико-механическими характеристиками, устойчивостью к действию агрессивной среды, а также природной декоративностью рисунка и текстуры древесины. Однако, высокая горючесть ДК ограничивает их применение в строительной сфере. Применение конструкций из древесины для объектов деревянного строительства значительно повышает их горючесть, а в случае возникновения пожара способствует образованию **опасных факторов пожара (ОФП)**, представляющих значительную опасность для жизни и здоровья человека. В последние десятилетия независимые исследования показали, что в условиях длительной эксплуатации в древесине происходят необратимые изменения структуры древесного композита и его физико-химических свойств. Это сказывается на характеристиках горючести древесного материала и огнестойкости деревянных конструкций [1, 2].

Применение методов термического анализа позволяет достаточно оперативно и точно оценить особенности состояния различных материалов в условиях высокотемпературного нагрева, выделить отдельные стадии термодеструкции и идентифицировать механизмы их горения с использованием микрообразцов (навесок). Это позволяет проводить качественную прогнозную оценку состояния полноформатных материалов и конструкций в условиях длительного огневого воздействия. Так в работах [3, 4] с использованием методов термического анализа получены результаты, свидетельствующие о том, что для древесины длительного естественного старения характерна высокая теплота и скорость окисления угольного остатка. Полученные результаты успешно используются для прогнозной оценки показателей огнестойкости и горючести деревянных конструкций. Не случайно методы термического анализа все чаще применяются для изучения термической стабильности различных веществ и материалов в зарубежной и отечественной практике исследований, а также нормативно закреплены для оценки горючести и идентификации веществ и материалов, а также средств огнезащиты [5].

Применение огнезащитных составов и покрытий является традиционным способом снижения горючести древесины, материалов и конструкций на её основе. В рамках исследования эффективности, механизма огнезащитного действия и идентификации различных антипиренов и огнезащитных покрытий методы термического анализа в настоящее время позиционируются как одни из основных, ставшие уже традиционными. Накопленный опыт по результатам ранее проведенных исследований позволяет достоверно анализировать эффективность различных антипиренов для древесины, а также их способность изменять отдельные стадии процесса термического разложения с учётом механизмов огнезащитного действия [6, 7].

Исследования, как правило, были проведены по эффективности огнезащиты для современных образцов древесины, что обусловлено действующей методикой оценки огнезащитной эффективности составов и веществ для древесины по ГОСТ Р 53292-2009 [8].

Исследования эффективности и механизма огнезащитного действия антипиренов в отношении древесины длительного естественного старения фактически не проводились. Лишь небольшая часть исследований была посвящена разработке огнебиозащитных пропиточных составов для древесины длительного срока эксплуатации. В основном эти работы были нацелены на повышение пожарной безопасности памятников деревянного зодчества [9, 10]. Системные исследования особенностей процесса термического и термоокислительного разложения древесины длительного естественного старения с огнезащитными пропиточными составами (антипиренами) не проводились.

Важным представлялось выяснение возможностей оценки эффективности различных антипиренов для древесины длительного естественного старения с использованием методов термического анализа (*термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)*), а также установления ключевых параметров процесса термодеструкции исследуемых образцов, позволяющих проводить прогнозную оценку горючести ДК.

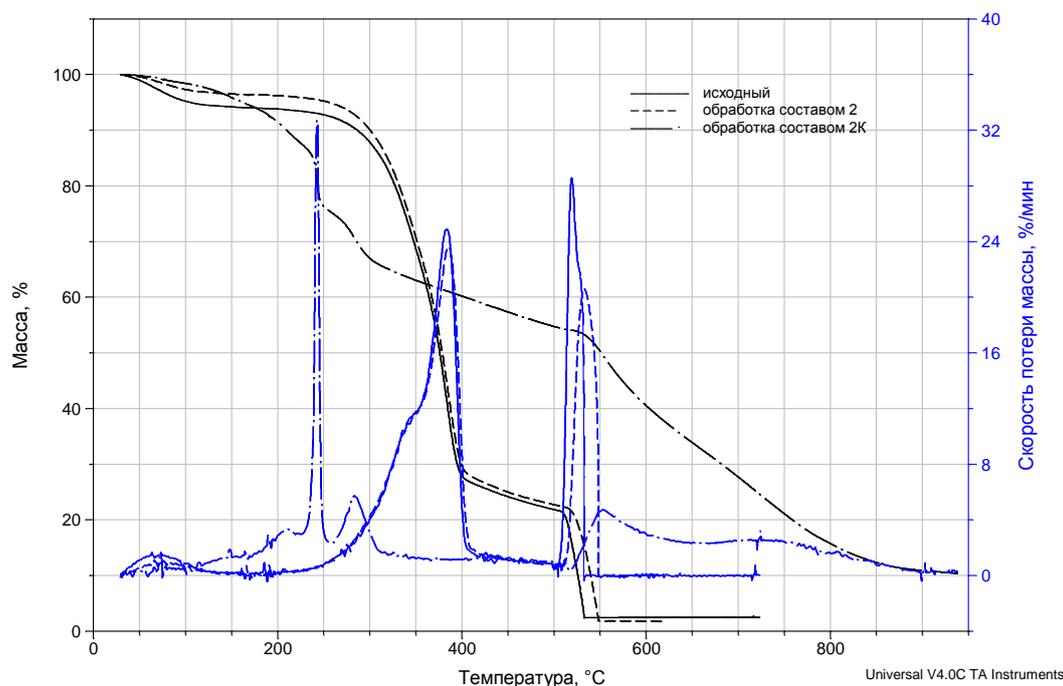
### **Объекты и методы исследования**

Для исследований были выбраны два принципиально новых огнезащитных пропиточных состава, содержащие классические антипирены в сочетании с синергическими добавками, позволяющими модифицировать не только углеводную часть древесины, но и ароматический комплекс древесного композита с образованием поперечных сшивок, а также изменять свойства и структуру угольного остатка и оказывать влияние на интенсивность процесса обугливания. В состав первой огнезащитной пропиточной композиции входят как традиционные антипирены – соли аммония (аммоний фосфорнокислый двузамещенный и аммоний сернокислый), так и полифункциональные синергические добавки с кислотностью  $pH = 4,5$  (далее – состав № 2). В состав второй огнезащитной композиции входит комплекс веществ и соединений, включающий в себя эфиры фосфористой кислоты (диметилфосфит), аммоний фосфорнокислый однозамещенный и полифункциональные синергические добавки с кислотностью  $pH = 2,0$  (далее – состав № 2К). Предложенные огнезащитные пропиточные композиции с расходом поверхностного нанесения  $400 \text{ г/м}^2$  на защищаемую поверхность обеспечивают (согласно ГОСТу 53292-2009 [8]) I группу огнезащитной эффективности (потеря массы – менее 9,0 %).

Отбор образцов древесины осуществлялся на объектах с деревянными конструкциями сроком эксплуатации от 80 до 200 лет. Объекты из древесины были расположены в Ярославской области, Борисоглебском районе (с. Кедское и с. Красный Октябрь). Подробная характеристика исследуемых образцов была представлена ранее в работе [4]. Образцы для исследования представляли собой микросрезы, которые отбирались путем срезания специальным резакон тонкого поверхностного слоя древесины, обработанной огнезащитными пропиточными составами с расходом не менее  $400 \text{ г/м}^2$ . Исследования проводились на термоанализаторе "Du Pont 9900" с использованием термовесов ТГА-951. Условия проведения термоаналитических экспериментов: скорость нагревания –  $20 \text{ }^\circ\text{C/мин.}$ ; атмосфера – азот до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , далее – воздух; расход газа –  $50 \text{ мл/мин.}$ ; масса навески –  $4...7 \text{ мг}$ . Условия проведения термического анализа выбирались таким образом, чтобы максимально выявить изменения в ходе термоаналитических зависимостей и определить по характерным точкам соответствующие закономерности основных процессов термодеструкции в различных средах. Для анализа ДСК-кривых исследуемых образцов был использован высокоточный термоанализатор типа Q 600. Условия проведения эксперимента были следующие: скорость нагревания –  $5 \text{ }^\circ\text{C/мин.}$ , атмосфера – азот до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , далее – воздух.

## Результаты и их обсуждение

Термический анализ исследуемых образцов в атмосфере азота проводился с последующей сменой среды на воздушную при температуре 500 °С со скоростью 20 °С/мин.. Полученные кривые ТГ и ДТГ представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** ТГ и ДТГ кривые образцов современной древесины сосны (без обработки и с обработкой составами 2 и 2К) (20 °С/мин., атмосфера – азот до 500 °С, далее – воздух)

Термогравиметрический анализ в проведенных условиях показал, что образцы материалов имеют три выраженные интервала деструкции:

- на первом интервале (30...150 °С) происходит выход влаги в пределах 3,5...5,79 % по массе;

- на втором интервале (150...450 °С) активно деструктирует собственно древесина сосны, при этом потеря массы составила примерно 60...70 %, при этом обработка составами 2 и 2К сместила максимум реакции разложения в область более низких температур, в том числе и по амплитуде (с 24,9 %/мин. до 23,6 и 5,7 %/мин.).

- на третьем этапе после изменения атмосферы азота на воздух происходит окисление кокса; скорость окисления кокса при использовании огнезащитных составов снижается с 28,6 до 20,6 и 4,72 %/мин. для составов 2 и 2К соответственно).

Обращает на себя внимание то, что огнезащитный состав 2К, активно модифицируя компоненты древесного композита, резко изменил основные характеристики процесса термодеструкции (табл. 1).

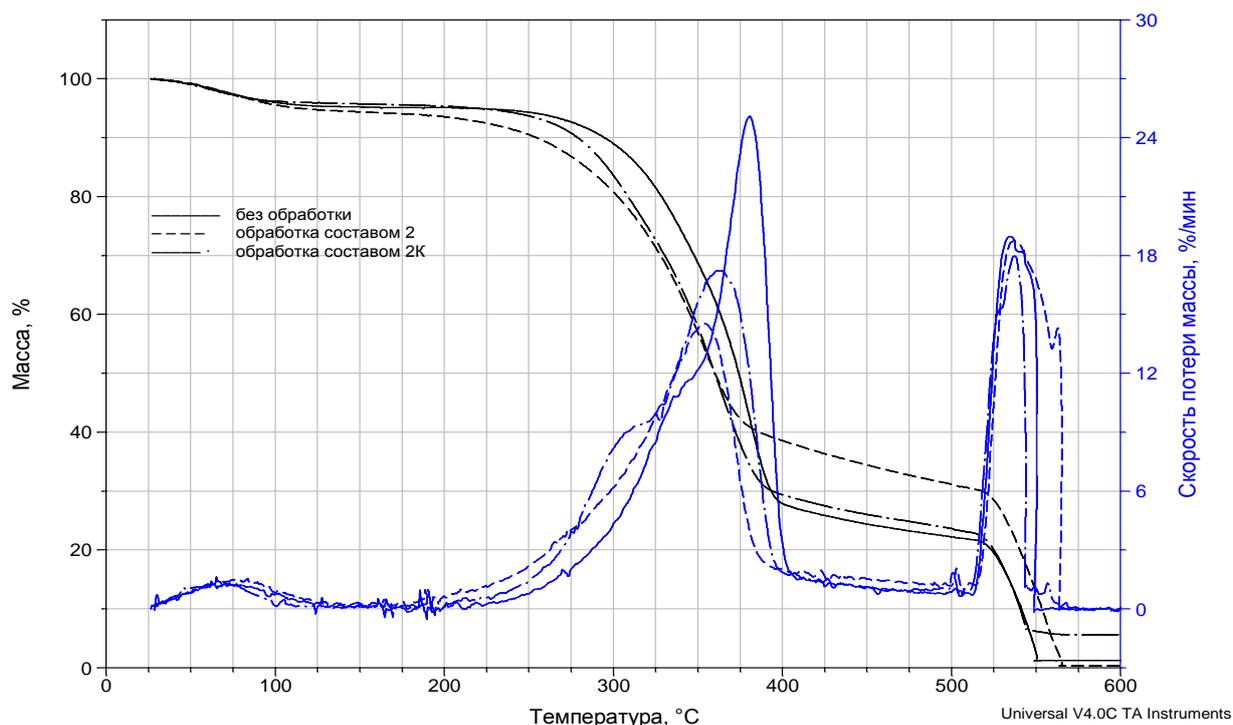
**Результаты термического анализа современной древесины с антипиренами**

Характеристика	Наименование образца		
	Сосна нативная	Сосна с составом № 2	Сосна с составом № 2К
в интервале 30...150 °С			
Потеря массы, %	5,79	3,5	4,18
в интервале 150...450 °С			
Потеря массы, %	70,05	71,6	38,5
Максимум ДТГ $T, °C/A, \% \cdot \text{мин.}^{-1}$	383/24,9	385/23,6	283/5,7
в интервале 450...600 °С			
Скорость окисления угля, $\% \cdot \text{мин.}^{-1}$	28,6	20,6	4,72

Наибольшие изменения претерпела стадия в интервале температур 150...450 °С. Наблюдается значительное смещение максимума ДТГ до температуры 283 °С, а также заметно снижение потери массы образца с 70,05 до 38,5 %.

Если провести анализ кривых ТГ и ДТГ, то можно свидетельствовать о том, что высокая потеря массы образца древесины с составом 2К наблюдается при температуре порядка 215 °С, обусловленная активным протеканием процессов дегидратации и карбонизации древесного материала. Можно сделать вывод, что состав 2К в явном виде работает по классическому механизму "каталитической дегидратации". Большой интерес представляет влияние огнезащитных пропиточных составов на особенности термического распада древесины длительного срока эксплуатации. На рис. 2 представлены ТГ и ДТГ кривые образцов древесины сосны длительного срока эксплуатации (81 год эксплуатации) без обработки и с обработкой составами 2 и 2К.

Анализ ТГ и ДТГ кривых древесины длительного естественного старения показывает наличие трёх ярко выраженных интервалов деструкции, как и в случае образцов древесины современной. Температурные стадии имеют аналогичные интервалы. Визуально по изменению ТГ и ДТГ кривых можно сделать вывод о том, что состав № 2, учитывая классические представления об эффективности и механизме огнезащитного действия антипиренов, является более эффективным, по сравнению с составом № 2К. Более раннее начало процесса карбонизации приводит в интервале температур 150...450 °С к наименьшей потере массы (60 %). Основные термические характеристики представлены в табл. 2.



**Рис.2.** ТГ и ДТГ кривые образцов древесины сосны длительного срока эксплуатации (без обработки и с обработкой составами 2 и 2К) (20 °С/мин., атмосфера – азот до 500 °С, далее – воздух)

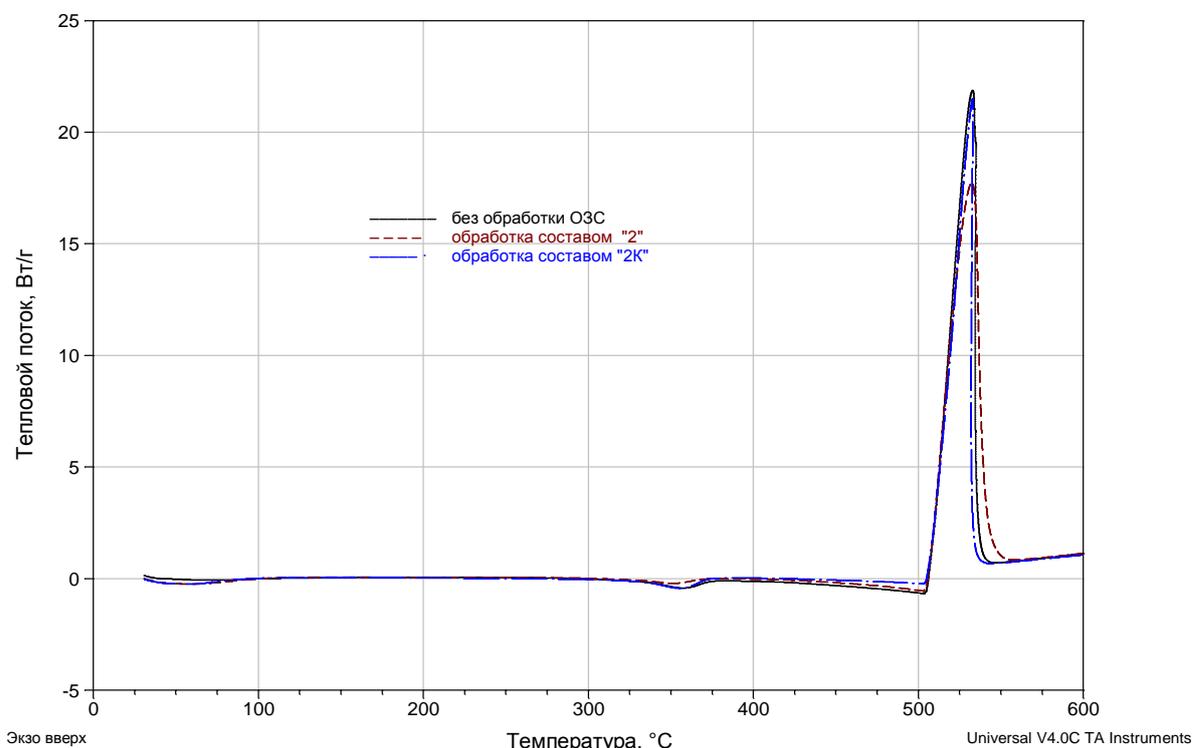
Таблица 2

**Результаты термического анализа древесины длительного срока эксплуатации (81 год) с антипиренами**

Характеристика	Наименование образца		
	Сосна (81 год эксплуатации)	Сосна (81 год эксплуатации) с составом № 2	Сосна (81 год эксплуатации) с составом № 2К
в интервале 30...150 °С			
Потеря массы, %	4,78	5,6	4,28
в интервале 150...450 °С			
Потеря массы, %	70,85	60,0	69,7
Максимум ДТГ $T, ^\circ\text{C}/A, \text{\%}\cdot\text{мин.}^{-1}$	380/25,1	353/14,5	362/17,2
в интервале 450...600 °С			
Скорость окисления угля, $\text{\%}\cdot\text{мин.}^{-1}$	18,97	18,74	17,97

Однако, учитывая особенности поведения ДК длительного срока эксплуатации, которые характеризуются высокой степенью термического повреждения и значительным тепловыделением при горении, важным является не просто снижение потери массы, но и структура образующегося угля, его окислительная и теплотворная способность. В этом плане, применение состава 2К для древесины длительного естественного старения более предпочтительно, учитывая снижение скорости окисления угольного остатка (с 18,97 до 17,97 %/мин.).

С целью установления возможности снижения тепловыделения окислительного процесса образующегося угля, с учётом огнезащитных составов, были сняты кривые ДСК с помощью термоанализатора "Q 600" (рис. 3).



**Рис. 3.** ДСК кривые образцов древесины сосны длительного срока эксплуатации (без обработки и с обработкой составами 2 и 2К) (5 °С/мин., атмосфера – азот до 500 °С, далее – воздух)

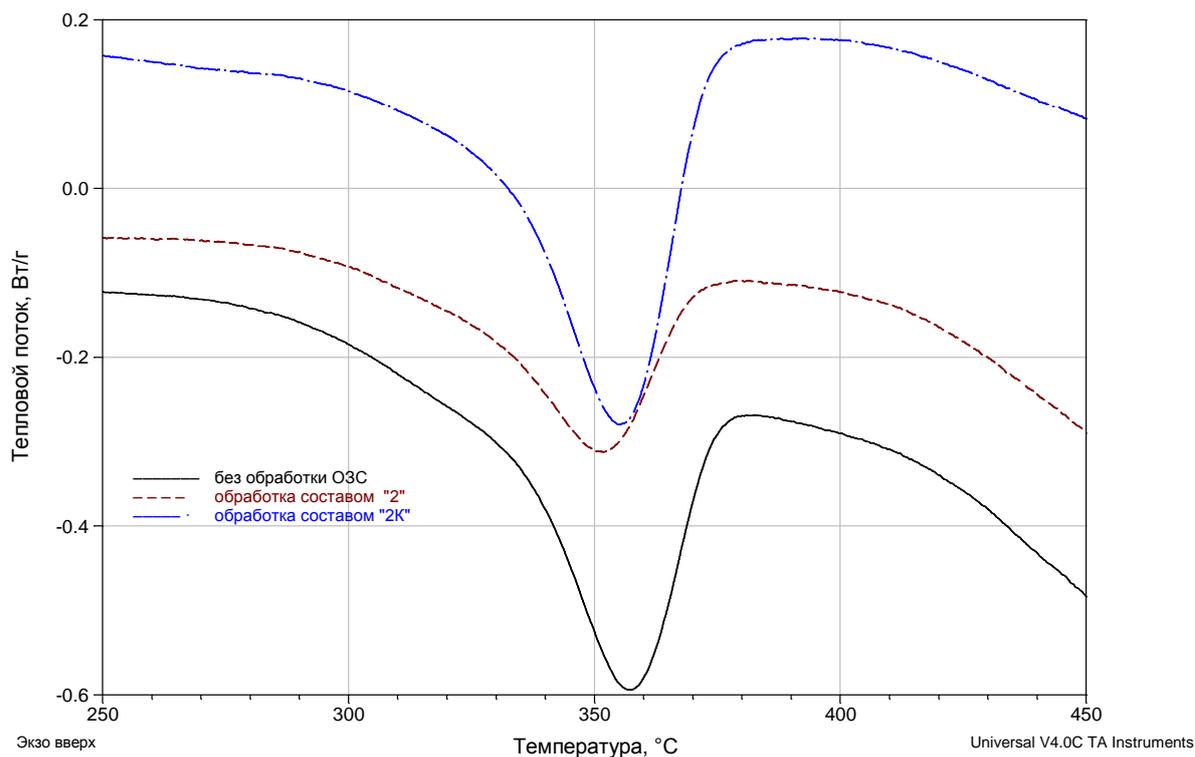
Анализ кривых ДСК показывает, что эндо- и экзопроцессы термораспада исследуемых образцов находятся фактически в одном интервале температур. Наиболее важными температурными интервалами, характеризующимися поглощением и выделением тепла, являются диапазоны от 250 до 400 °С (эндоэффект, рис. 4) и от 480 до 600 °С (экзоэффект, рис. 5).

Теплота пиролиза и теплота окисления угля при использовании предложенных огнезащитных составов значительно различаются (табл. 3).

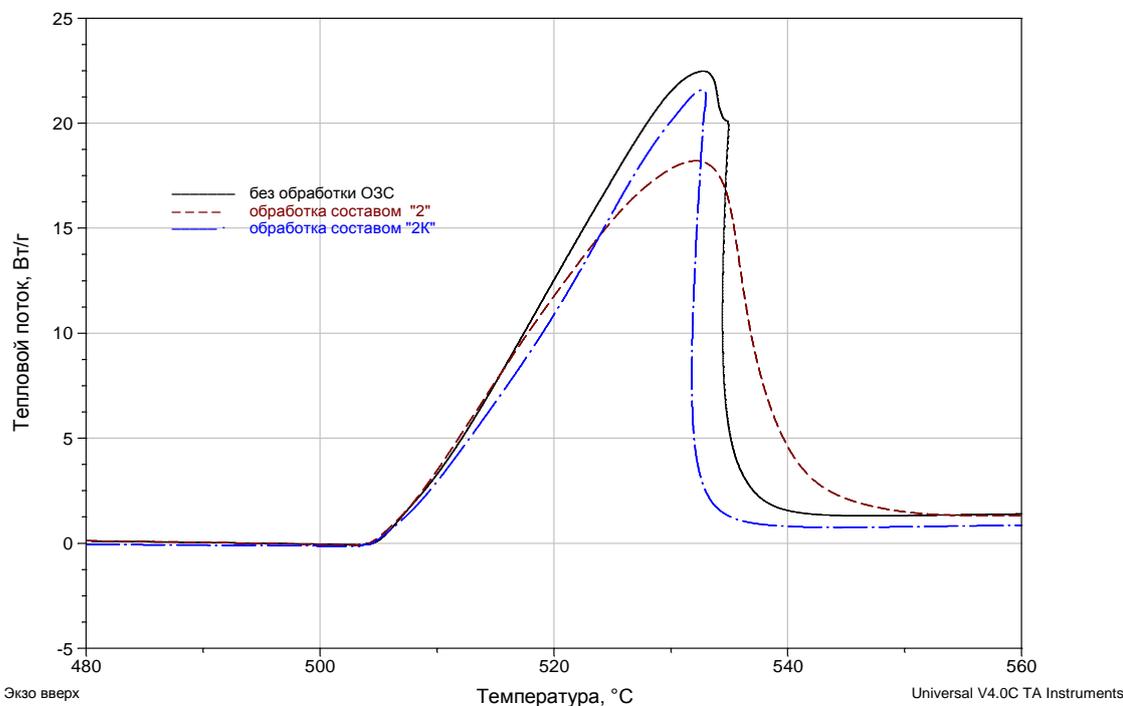
Таблица 3

**Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии образцов древесины длительного срока эксплуатации с огнезащитными составами**

Характеристика ДСК	Наименование образца		
	Сосна (81 год эксплуатации)	Сосна (81 год эксплуатации) с составом № 2	Сосна (81 год эксплуатации) с составом № 2К
Теплота пиролиза, Дж/г (азот)	-164,6	-102,5	-170,3
Теплота окисления угля, Дж/г (воздух)	+4315	+4442	+3374

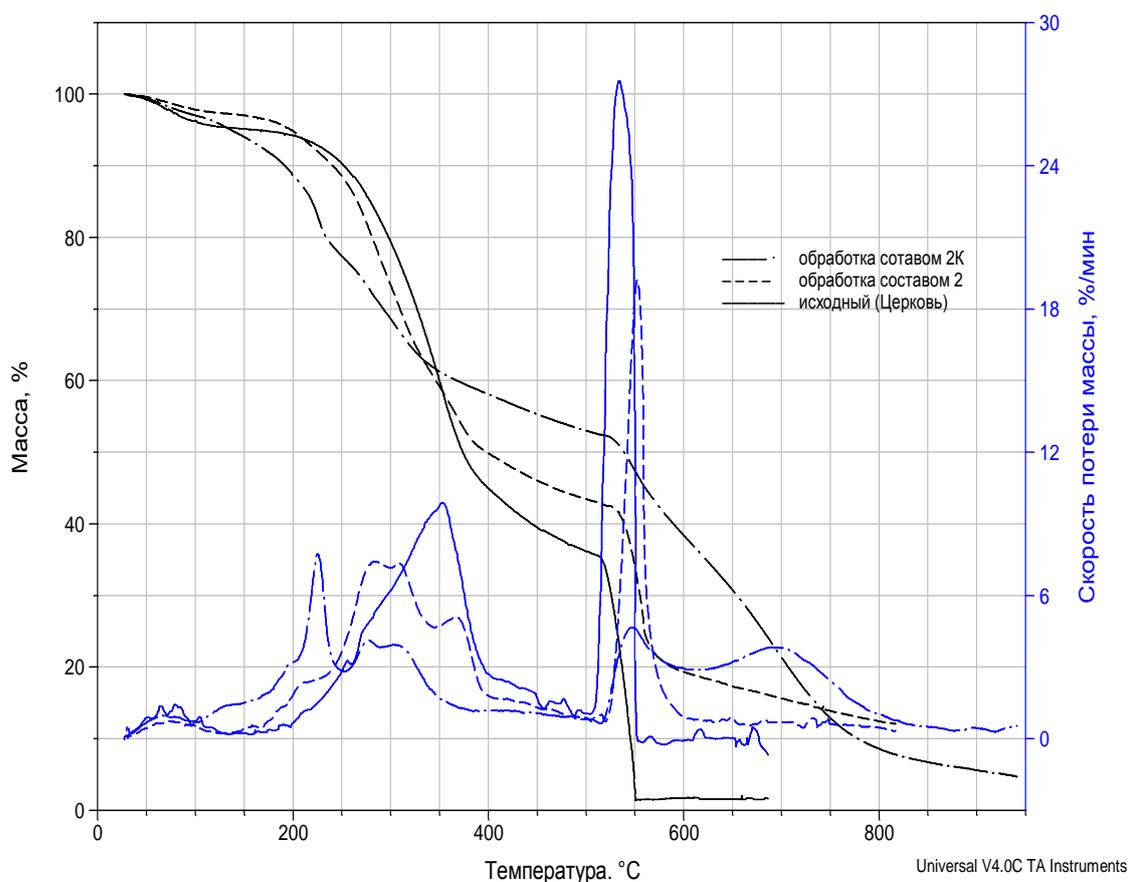


**Рис. 4.** ДСК кривые образцов древесины сосны длительного срока эксплуатации (без обработки и с обработкой составами 2 и 2К) в интервале 250...450 °С (атмосфера – азот)



**Рис. 5.** ДСК кривые образцов древесины сосны длительного срока эксплуатации (без обработки и с обработкой составами 2 и 2К) в интервале 480...560 °С (атмосфера – воздух)

Заслуживает особого внимания результат снижения теплоты окисления угля для древесины длительного срока эксплуатации при наличии состава № 2К в 1,27 раза. Полученный результат свидетельствует о том, что данный состав способствует в конечном итоге не только снижению потери массы образца при воздействии высоких температур, но и образованию угля со значительно меньшей окислительной и теплотворной способностью, по сравнению с углем необработанной древесины длительного естественного старения. Важным является то, что при более продолжительной эксплуатации деревянных конструкций (до 200 лет эксплуатации) данный состав сохраняет свою эффективность в снижении скорости окисления образующегося угольного остатка (рис. 6).



**Рис. 6.** ТГ и ДТГ кривые образцов древесины со сроком эксплуатации 200 лет (без обработки и с обработкой составами 2 и 2К) ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ , атмосфера – азот до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , далее – воздух)

Термогравиметрический анализ древесины сосны со сроком эксплуатации 200 лет показал, что составы 2 и 2К активно модифицируют компоненты древесины.

Составы способствуют ускорению процессов карбонизации древесного материала, при этом максимум ДТГ смещается с  $353\text{ }^{\circ}\text{C}$  для древесины длительного естественного старения без огнезащиты до  $309$  и  $278\text{ }^{\circ}\text{C}$  для этой же древесины с огнезащитными составами 2 и 2К (табл. 4).

**Результаты термического анализа древесины длительного срока эксплуатации (200 лет) с антипиренами**

Характеристика	Наименование образца		
	Сосна (200 лет эксплуатации)	Сосна (200 лет эксплуатации) с составом № 2	Сосна (200 лет эксплуатации) с составом № 2К
в интервале 30...150 °С			
Потеря массы, %	4,84	3,0	6,0
в интервале 150...450 °С			
Потеря массы, %	55,73	51,0	38,7
Максимум ДТГ $T, °C/A, \% \cdot \text{мин.}^{-1}$	353/9,9	309/7,3	278/4,1
в интервале 450...600 °С			
Скорость окисления кокса, $\% \cdot \text{мин.}^{-1}$	27,5	19,2	4,7

Наблюдается появление дополнительных ДТГ пиков в интервале 150...450 °С и снижение скорости деструкции. Кроме этого, температурный интервал окисления расширился в сторону более высоких температур. Модификация структуры древесины используемыми составами привела к резкому снижению скорости окисления кокса с 27,5 до 19,2 (состав 2) и 4,7  $\%/\text{мин.}$  (состав 2К).

#### Основные выводы

По результатам исследований установлено, что разработанные антипирены обладают высокой эффективностью в отношении современной древесины. Показано влияние химической природы антипиренов на особенности термораспада древесного материала. Наиболее важными показателями термического анализа являются потеря массы и значения характеристических температур, соответствующих протеканию отдельных стадий термического распада древесного материала. Применение антипиренов способствует более раннему процессу углеобразования древесины, что приводит к снижению потери массы образцов в температурном интервале 150-450 °С. При разработке и применении антипиренов для древесины длительного срока эксплуатации определяющими характеристиками являются скорость и теплота окисления угольного остатка.

Разработанные составы позволяют эффективно снизить данные характеристики, особенно огнезащитный состав на основе эфира фосфористых кислот и полифункциональных синергических добавок: теплота окисления угольного остатка для древесины (81 год эксплуатации) с этим антипиреном снижается в 1,27 раза, по сравнению с углем современной древесины. Показано, что при повышении срока эксплуатации ДК эффективность данного антипирена в снижении указанных характеристик термического анализа сохраняется.

Это является чрезвычайно важным, поскольку эти характеристики тесно связаны со степенью термического повреждения, скоростью обугливания и интенсивностью тепловыделения ДК, определяющих в конечном итоге их горючесть и огнестойкость.

## Литература

1. *Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B.* Fire behavior and fire protection in timber buildings. Germany: Springer Series in Wood Science, Springer. 2014. 280 p.
2. *Макишев Ж.К., Сивенков А.Б.* Огнестойкость деревянных конструкций длительного срока эксплуатации // Пожаровзрывобезопасность. 2016. Т. 25. № 3. С. 34-44.
3. *Макишев Ж.К., Сивенков А.Б.* Изучение процесса обугливания деревянных конструкций различного срока эксплуатации методами термического анализа // Технологии техносферной безопасности. Вып. 1 (65). 2016. <http://ipb.mos.ru/ttb/2016-1>.
4. *Альменбаев М.М., Анохин Е.А., Макишев Ж.К. и др.* Термический анализ древесины длительного естественного старения // Технологии техносферной безопасности. Вып. 2 (66). 2016. <http://ipb.mos.ru/ttb/2016-2>.
5. *ГОСТ Р 53293-2009.* Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа.
6. *Асеева Р.М., Крашенинникова Н.Н., Кулаков В.С. и др.* Эффективность и механизм действия двух огнезащитных систем для древесины // Пожаровзрывобезопасность. 2007. № 5. С. 23-30.
7. *Покровская Е.Н., Кобелев А.А., Нагановский Ю.К.* Механизм и эффективность огнезащиты фосфор- и кремнийорганических систем для древесины // Пожаровзрывобезопасность. № 3. 2009. С. 44-48
8. *ГОСТ Р 53292-2009.* Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на её основе. Общие требования. Методы испытаний.
9. *Тычино Н.А., Федосеенко И.Г., Баранов А.В.* Особенности строения и огнебиозащиты археологической древесины // Пожаровзрывобезопасность. Т. 16. 2007. № 1.
10. *Покровская Е.Н., Нагановский Ю.К.* Огнебиозащита памятников деревянного зодчества // Пожаровзрывобезопасность. № 6. 2004. С. 33-36.