УДК 699:694

М.М. Альменбаев[2], Е.А. Анохин[1], О.В. Арцыбашева[3], Ж.К. Макишев[2], Е.Ю. Полищук[1], А.Б. Сивенков[1], Г.Ш. Хасанова[2]

([1]Академия ГПС МЧС России; [2]Кокшетауский технический институт КЧС МВД Республики Казахстан, [3]ЦУКС ГУ МЧС России по Брянской области; e-mail: 89168092021@mail.ru)

ПРИМЕНЕНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ДЕРЕВЯННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ДЛИТЕЛЬНОГО СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ

Представлены результаты исследований эффективности огнебиозащитных пропиточных композиций по снижению горючести деревянных конструкций длительного срока эксплуатации.

Ключевые слова: деревянные конструкции, огнезащита, антипирены.

M.M. Almenbayev, E.A. Anokhin, O.V. Artsybasheva, Zh.K. Makishev, E.Yu. Polishchuk, A.B. Sivenkov, G.Sh. Khassanova

THE USE OF FIRE-RETARDANT IMPREGNATING COMPOSITIONS FOR WOODEN STRUCTURES LONG TERM OPERATION

The results of a study of the effectiveness of the fire and bio protective impregnation compositions to reduce the flammability of wood structures long term operation are presented.

Key words: wooden constructions, fire protection, flame retardants.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 12 сентября 2016 г.

Введение

Древесина является природным композиционным материалом, имеющим широкое применение в жилом и гражданском строительстве, служит источником получения тепловой энергии и разнообразных химических веществ. Особенно привлекательна древесина из-за своего большого возобновляемого экологически благоприятного ресурса.

Одной из ключевых проблем применения древесины, материалов и конструкций на её основе в различных отраслях народного хозяйства является их высокая горючесть. Именно по этой причине учеными различных стран мира последние столетия уделяется большое внимание разработке средств огнезащиты, которые позволяют эффективно снизить горючесть и воспламеняемость древесных материалов.

Разработка эффективных огнезащитных составов и покрытий для древесины имеет богатейшую многовековую историю. Научное обоснование выбора различных веществ и соединений для огнезащиты древесины своими корнями уходит в XIX век. Важной, с точки зрения заложения научных основ применения различных замедлителей горения для древесины, стала работа французского ученого Гей-Люсака [1]. Им впервые было предложено обрабатывать целлю-

лозосодержащие материалы смесью буры и фосфата аммония. Эти замедлители горения, обладающие высокой огнезащитной эффективностью, в настоящее время активно применяются при разработке рецептур огнезащитных составов.

В дальнейшем перечень базовых веществ и соединений для огнезащиты древесины значительно расширился и составил уже несколько десятков различных веществ и соединений, а также их смесей, снижающих горючесть древесных материалов. С 60-х годов прошлого столетия разработка эффективной огнезащиты была тесно связана с результатами теоретических и экспериментальных исследований закономерностей процессов возникновения и горения органических природных материалов. Большие успехи развития данного направления связаны с именами таких отечественных и зарубежных ученых как Абдурагимов И.М., Асеева Р.М., Баратов А.Н., Бахман Н.Н., Берлин А.А., Бирюков В.Г., Кодолов В.И., Леонович А.А., Молчадский И.С., Покровская Е.Н., Роговин З.А., Таубкин С.И., Халтуринский Н.А., Хрулев В.М., Di Blasi, Parker W.J., Kashiwagi T., Tran H.C., Hilado C.J., Tewarson A., De Ris J., Roberts A.и многих других.

В последние десятилетия интерес к проблеме разработки эффективных огнезащитных составов и покрытий для древесины с изучением их эффективности и механизма огнезащитного действия не угасает. Это связано, прежде всего, с активным развитием технологий производства конструкций индустриального назначения из древесины, а также позитивными тенденциями в области деревянного домостроения. Наиболее важные результаты исследований, а также перспективы развития данного направления представлены в работах [2-6]. Вместе с этим, необходимо отметить, что основная масса исследований была проведена по современным образцам древесины с размерами, ограниченными конкретной методикой огневых испытаний. Лишь небольшая часть исследований была проведена по огнезащите древесины длительного естественного старения, в том числе памятников деревянного зодчества [7, 8].

Пристальное внимание учёных было обращено на то, что в процессе длительной эксплуатации значительно изменяются химический состав и морфологическая структура древесного композита. Это может привести к изменениям особенностей термического и термоокислительного разложения древесины, её горючести [4]. Важной особенностью состояния ***деревянных конструкций*** (***ДК***) длительного срока эксплуатации в условиях пожара является высокая степень их термического повреждения (обугливания) и значительный тепловой эффект [9], что должно быть учтено при выборе веществ и соединений для разработки огнезащитных составов.

Однако работ по данной проблеме фактически не проводилось. Только в последнее время было положено начало системным исследованиям возможностей снижения горючести ДК путём применения огнезащитных композиций. Так в работе [10] методами термического анализа были выявлены наиболее важные характеристики, на которые необходимо обращать внимание при разработке огнезащитных составов для древесины длительного естественного старения, в том числе, скорость и теплота окисления угольного остатка. Эти харак-

теристики тесно взаимосвязаны со степенью термического повреждения, скоростью обугливания и интенсивностью тепловыделения ДК, определяющих в конечном итоге их горючесть и огнестойкость. Было установлено, что при использовании предлагаемых огнезащитных композиций возможно эффективное снижение окислительной и теплотворной способностей образующегося угольного слоя.

Также представляло важность выяснение сущности механизма огнезащитных композиций по снижению скорости и теплоты окисления угольного остатка, а также их способности снижать тепловой эффект при огневом испытании и степень термического повреждения ДК в условиях стандартного температурного режима пожара.

Объекты и методы исследований

В качестве образцов для огневых испытаний использовались деревянные сосновые бревна со сроком эксплуатации 81 год диаметром от 220 до 240 *мм*, а также брус сосны современной сечением 140×140 *мм*, которые собирались в вертикальную ограждающую конструкцию размером 2400×1300 *мм* и монтировались в установку "Огневая печь" по ГОСТ 30403-2012. Испытания по оценке класса пожарной опасности образцов ограждающих ДК с огнезащитой проводились в условиях стандартного температурного режима пожара в течение 15 и 45 *мин*. В ходе испытаний фиксировалась температура в геометрическом центре огневой камеры и в контрольной зоне тепловой камеры.

Огневым испытаниям подвергались как деревянные конструкции без огнезащиты, так и конструкции с огнезащитными пропиточными составами, получившими условное обозначение 2 и 2К.

Состав № 2 включает в себя соли аммония (аммоний фосфорнокислый однозамещенный ($NH_4H_2PO_4$) и сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$), а также модифицирующие добавки. При расходе поверхностного нанесения 400 *г/м*^{2} состав обеспечивает I группу огнезащитной эффективности по ГОСТ Р 53292-2009. Состав № 2К также обеспечивает I группу огнезащитной эффективности при расходе 400 *г/м*^{2}, представляет водный раствор комплекса веществ и соединений, включающий: диметилфосфит ($C_2H_7PO_3$), аммоний фосфорнокислый однозамещённый ($NH_4H_2PO_4$) и модифицирующие добавки.

Для исследования влияния огнезащитных составов на особенности структуры и целостности угольного слоя был использован метод электронной микроскопии. Для оценки элементного анализа исследуемых образцов, а также установления факта наличия фосфора в угольном слое после длительного огневого испытания использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (энергия пучка электронов составила 20 *кэВ*).

Результаты исследований

По результатам огневых испытаний продолжительностью 45 *мин.* было установлено, что независимо от срока эксплуатации на протяжении всего времени эксперимента составы с расходом поверхностного нанесения 400 *г/м*^{2} снижают температуру в огневой камере установки в пределах 20-80 °*С*, что свидетельствует о значительном снижении общего теплового эффекта. Воспламенение образца современной ДК происходит через 2,5 *мин.* после начала стандартного температурного воздействия. Огнезащитная обработка ДК составами № 2 и № 2К позволяет повысить устойчивость конструкций к воспламенению в 1,4 и 1,8 раза. Карбонизация и последующее обугливание поверхностного слоя ДК с огнезащитой в среднем на 1-2 *мин.* опережают аналогичные процессы для необработанной древесины, что согласуется с "классической" теорией снижения горючести древесины. Это подтверждается также результатами, полученными с использованием методов термического анализа [10].

Особый интерес представляет оценка влияния разработанных огнезащитных составов на интенсивность процесса обугливания – главного процесса, определяющего огнестойкость ДК.

Средние скорости обугливания ДК различного срока эксплуатации с огнезащитой в огневой и тепловой камерах установки представлены в табл. 1.

Таблица 1

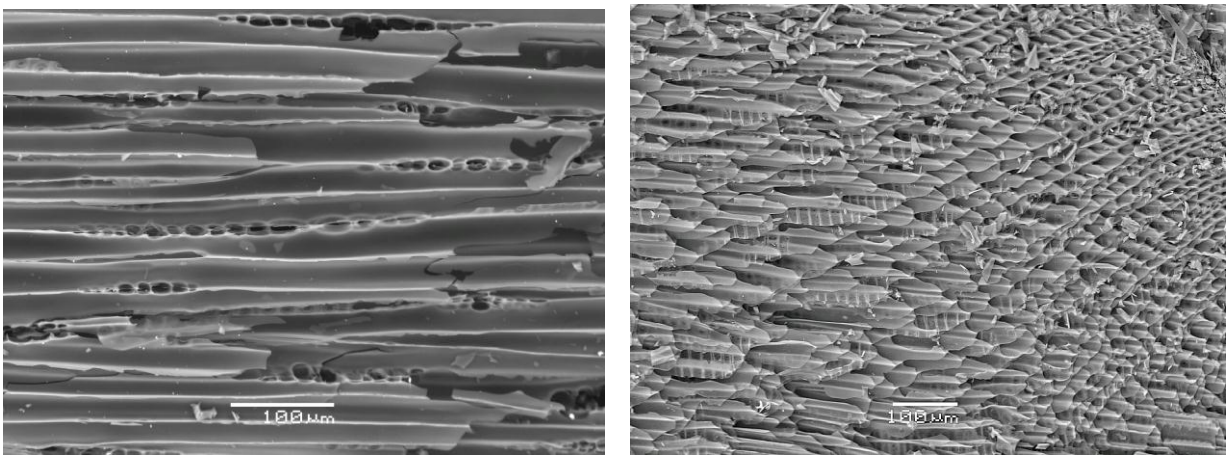
Скорости обугливания ДК различного срока эксплуатации без огнезащиты и с огнезащитой, *мм/мин.*

Место замера глубины обугливания*	Современная ограждающая деревянная конструкция (древесина сосна)			Ограждающая деревянная конструкция длительного срока эксплуатации (81 год)		
	Без огне-защиты	Состав № 2	Состав № 2К	Без огне-защиты	Состав № 2	Состав № 2К
Тепловая камера	0,61	0,52	0,41	0,75	0,69	0,61
Огневая камера	0,72	0,67	0,57	1,06	0,95	0,82

Примечание: * – представлены средние скорости обугливания в камерах установки по результатам не менее 30 замеров глубины обугливания в каждой камере

Как видно из представленных результатов, огнезащитный состав № 2К является наиболее эффективным в снижении скорости обугливания ДК различного срока эксплуатации. Так, скорости обугливания для образцов ДК с составом № 2К в огневой камере установки ниже в 1,26-1,29 раза, по сравнению с конструкциями без огнезащиты. Несмотря на видимый огнезащитный эффект составов в снижении пожароопасных показателей ДК, класс их горючести остался на прежнем уровне – К3. Сказывается относительно небольшое количество антипирена в поверхностном слое конструкции и весьма продолжительное огневое воздействие (45 *мин.*).

Представляет интерес анализ степени термического повреждения исследуемых образцов ДК с огнезащитными составами, а также целостности угольного слоя методом электронной микроскопии. Необходимо было понять, как изменяется структура угольного слоя для ДК при увеличении их срока эксплуатации. Для исследований были отобраны образцы углей после испытаний ограждающих ДК в тепловой камере установки. На рис. 2 представлены реплики поверхности угольного слоя для образцов современной ДК (*а*) и ДК со сроком эксплуатации 81 год (*б*).

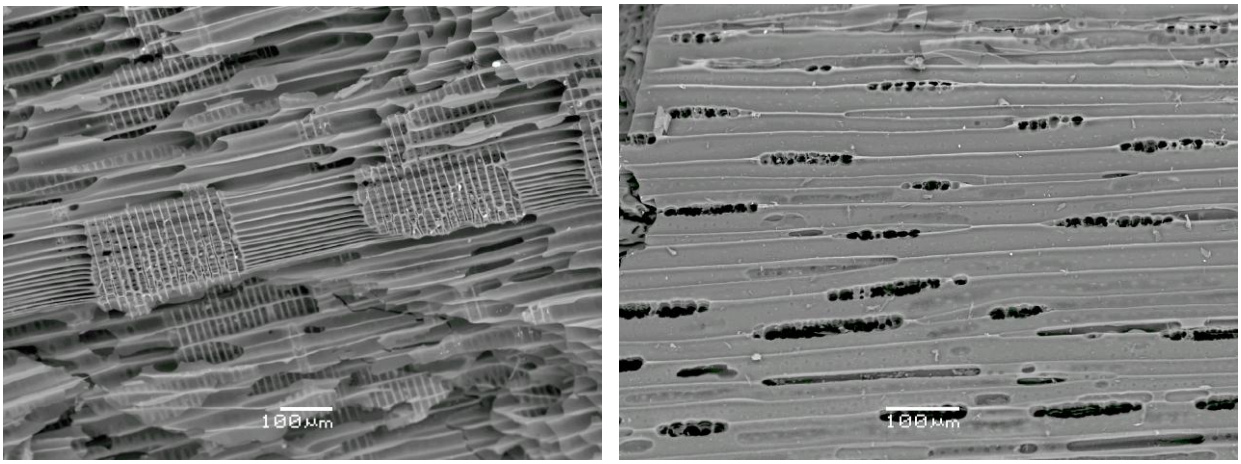


а) *б*)

Рис. 2. Структура угольного слоя современной ограждающей ДК (*а*) и ДК со сроком эксплуатации 81 год (*б*) на момент выключения газовой горелки (увеличение ×500 раз)

Представленные реплики свидетельствуют о том, что для угольного слоя древесины длительного срока эксплуатации характерна более развитая и открытая внутренняя поверхность, по сравнению с образцом современной древесины. Это во многом объясняет повышенную окислительную способность угля для ДК длительного срока эксплуатации. Полученные результаты методом электронной микроскопии позволили установить характерные изменения в структуре угольного остатка исследуемых образцов при использовании огнезащитных составов. В качестве примера на рис. 3 (*а*, *б*) представлены реплики поверхности угольного слоя образцов ограждающих ДК длительного срока эксплуатации с огнезащитными составами после огневых испытаний.

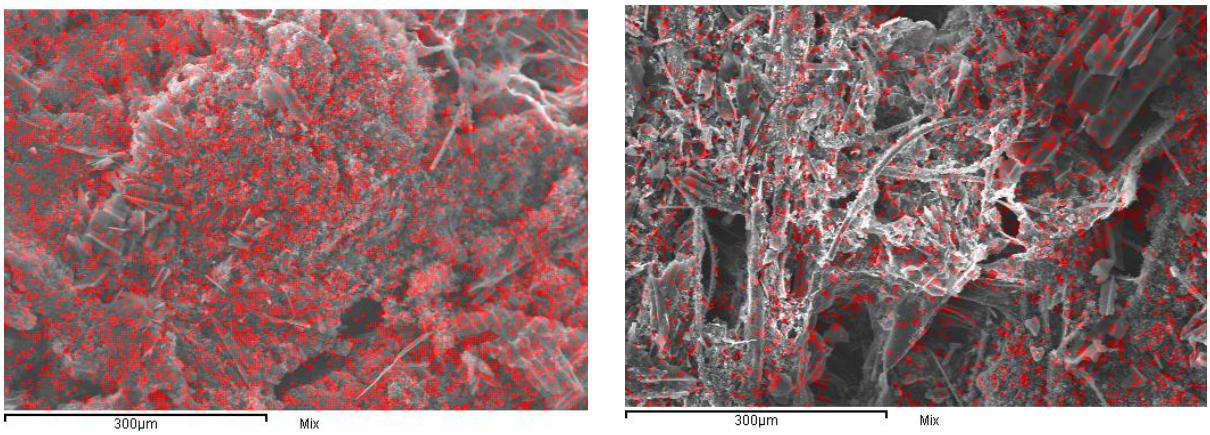
Обугленный плотный слой, формирующийся на поверхности древесины при испытаниях, характеризуется большей однородностью и отсутствием ярко выраженной "сотоподобной" открытой структуры, по сравнению с обугленной поверхностью необработанной древесины. Состав № 2 способствует образованию пространственно-сшитой структуры угольного слоя, а для состава № 2К характерно образование стеклообразного термостойкого слоя на поверхности угля.



а) *б*)

Рис. 3. Структура угольного слоя образцов ограждающих ДК длительного срока эксплуатации после огневых испытаний с огнезащитным пропиточным составом № 2 (*а*) и с огнезащитным пропиточным составом № 2К (*б*) (увеличение ×500 раз)

По результатам исследований методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что после длительного огневого воздействия (45 *мин.*) в образованном угольном слое было обнаружено наличие элементов фосфора (рис. 4). Визуально можно определить, что элементы фосфора, являющиеся одними из наиболее известных ингибиторов процесса горения и тления целлюлозосодержащих и древесных материалов, равномерно распределены в структуре угля (красные точки).



а) *б*)

Рис. 4. Результаты фоторегистрации элементов фосфора в структуре угольного слоя образцов ограждающих ДК длительного срока эксплуатации после огневых испытаний с огнезащитным пропиточным составом № 2 (*а*) и с огнезащитным пропиточным составом № 2К (*б*) (увеличение ×200 раз)

Сочетание вышеуказанных механизмов с длительной термической устойчивостью элементов фосфора позволяют значительно уменьшить его свободную удельную поверхность структуры угольного слоя, снизить его окислительную и теплотворную способности.

Наличие значительного количества элементов фосфора в структуре угольного слоя также подтверждается при анализе энергетических спектров излучения исследуемых образцов угольного остатка (рис. 5).

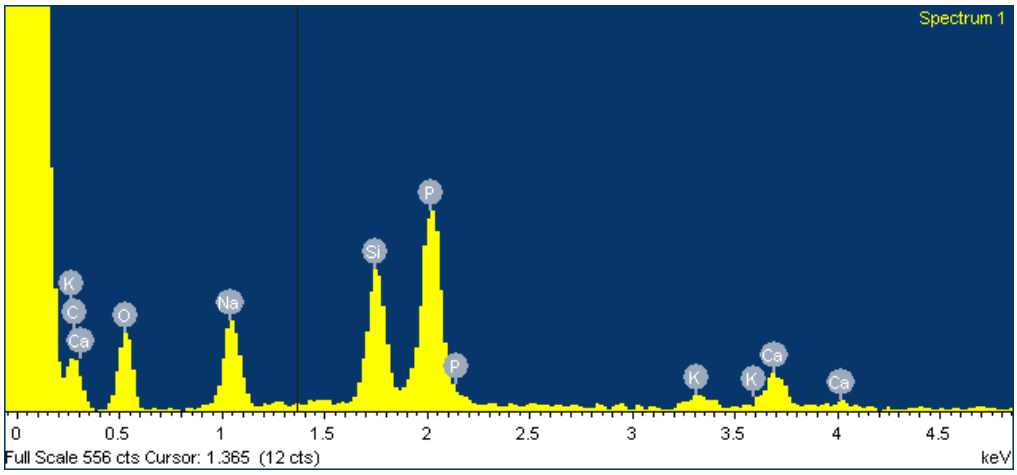
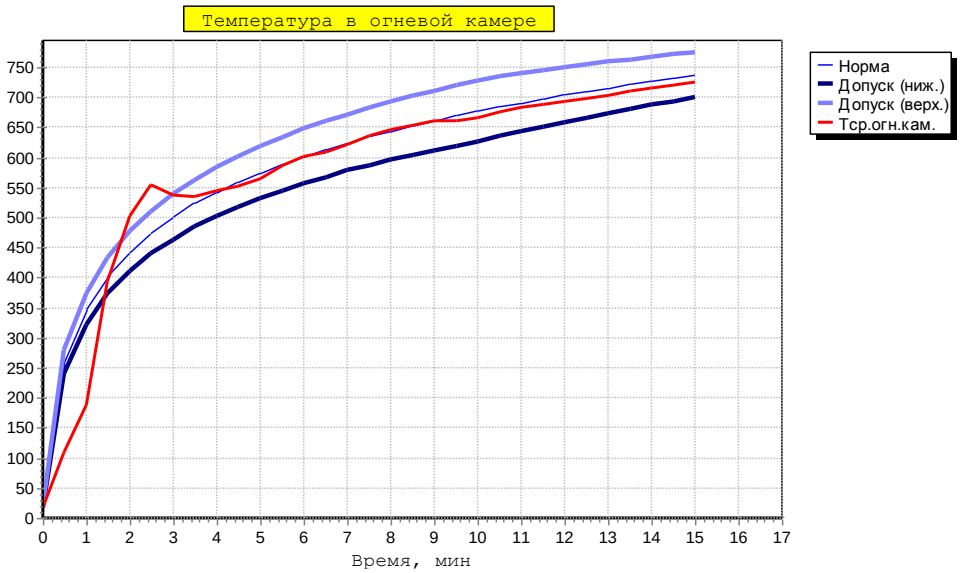


Рис. 5. Энергетические спектры угольного слоя образцов ограждающих ДК длительного срока эксплуатации после огневых испытаний с огнезащитным пропиточным составом № 2К

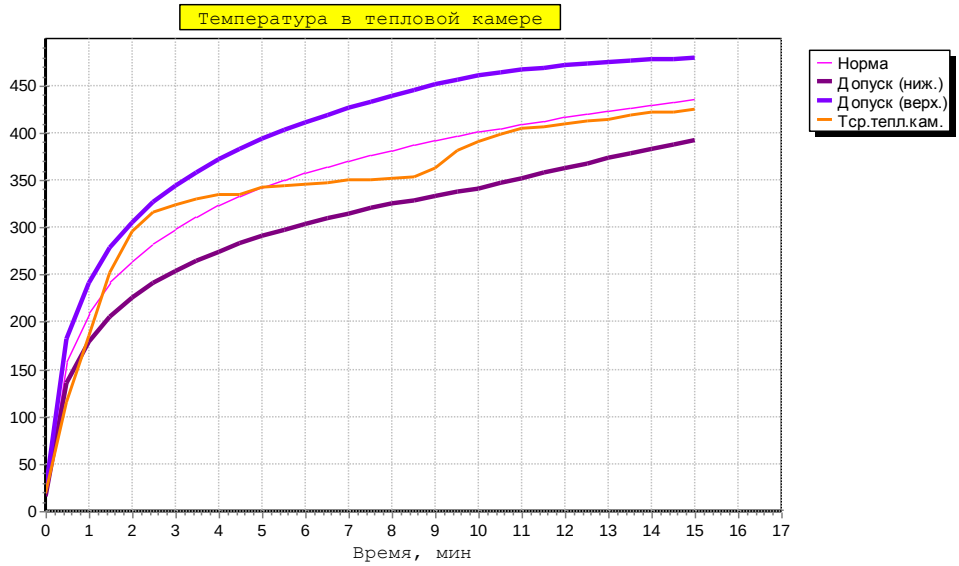
Из рис. 5 видно, что помимо традиционных элементов характерных для древесного угля, таких как углерод (83,07-88,97 %) и кислород (8,03-11,56 %) обнаружено повышенное содержание элементов фосфора (0,45-1,67 %). Природное содержание элементов фосфора в древесном сосновом угле обычно составляет не более 0,016 %. Кроме этого, в незначительном количестве идентифицированы следы элементов K, Ca, Na.

Обнаруженная способность антипиренов к изменению структуры и свойств угольного слоя позволяет обеспечить его более высокую устойчивость к выгоранию и окислению, что благоприятно сказывается на снижении теплового эффекта и степени термического выгорания во время огневых испытаний.

Для демонстрации возможности повышения класса горючести ДК длительного срока эксплуатации путем применения огнезащитных пропиточных композиций были проведены огневые испытания по ГОСТ 30403-2012 продолжительностью 15 *мин*. При этом расход составов был увеличен до 650-720 *г/м*^{2}. Огневые испытания проводились с целью определения класса горючести ДК с огнезащитой, а также оценки величины прироста температуры в огневой и тепловой камерах, а также степени термического повреждения и интенсивности обугливания (глубина и скорость обугливания) исследуемых образцов в условиях принятых огневых испытаний.



а)



б)

Рис. 6. Динамика нарастания температур в огневой (*а*) и тепловой (*б*) камерах при испытании ДК со сроком эксплуатации 81 год с огнезащитным составом № 2К (расход поверхностного нанесения – 710 *г*/*м*^{2})

На протяжении испытаний значения температуры в огневой камере не превышали допустимых значений, определенных ГОСТ 30247.0-94, а в тепловой камере – ГОСТ 30403-2012. По результатам огневых испытаний ДК с огнезащитой было установлено отсутствие теплового эффекта. При этом было зафиксировано наличие пламенного горения газов, выделяющихся при термическом разложении материалов образца, продолжительностью более 5 *с* и повреждение образца на глубину более 2 *мм* в контрольной зоне. По результатам огневых испытаний были определены глубина и скорость обугливания исследуемых образцов ограждающих ДК длительного срока эксплуатации с огнезащитой. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры обугливания образцов деревянных конструкций длительного срока эксплуатации

Место замера	Глубина обугливания, *мм*	Скорость обугливания, *мм/мин.*
Деревянная конструкция длительного срока эксплуатации (81 год)		
Нижняя балка (0,10 *м* от нижнего уровня установки)	19	0,95
Место установки термопар в огневой камере (0,75 *м* от нижнего уровня установки)	15	0,88
Место установки термопар в тепловой камере (1,8 *м* от нижнего уровня установки)	8	0,4
Деревянная конструкция длительного срока эксплуатации (81 год) с огнезащитным составом № 2К		
Нижняя балка (0,10 *м* от нижнего уровня установки)	16	0,87
Место установки термопар в огневой камере (0,75 *м* от нижнего уровня установки)	14	0,81
Место установки термопар в тепловой камере (1,8 *м* от нижнего уровня установки)	7	0,37

По результатам, представленным в табл. 2, установлена общая тенденция снижения скорости обугливания ДК в 1,1-1,2 раза при использовании огнезащитного состава № 2К, однако менее значимая, по сравнению с вариантом продолжительного огневого воздействия (45 *мин.*). Тем не менее, образец ограждающей ДК длительного срока эксплуатации (81 год) с огнезащитным составом № 2К с расходом его поверхностного нанесения 710 *г/м*^{2}, в соответствии с ГОСТ 30403-2012 относится к классу пожарной опасности К2(15).

Заключение

В статье представлены результаты исследований эффективности огнебиозащитных пропиточных композиций по снижению горючести деревянных конструкций длительного срока эксплуатации. По результатам исследований механизма огнезащитного действия составов с использованием физико-химических методов показано, что предложенные антипирены обладают уникальным свойством оказывать влияние на структуру и свойства образующегося угольного слоя, в том числе на его теплотворную и окислительную способности. Это играет решающую роль в снижении теплового эффекта при горении деревянных конструкций и степени их термического повреждения (обугливания). По результатам огневых испытаний показано, что предложенные пропиточные составы позволяют переводить деревянные конструкции длительного срока эксплуатации в класс конструктивной пожарной опасности К2(15) по ГОСТ 30403-2012.

Литература

1. ***Gay-Lussac J.L.*** Note on Properties of Salts for Making Fabrics Incombustible // Ann. Chim. 1821. Vol. 2. № 18. Pp. 211-217.

2. ***Леонович А.А., Шелоумов А.В., Щербаков Д.В.*** Комплексный водорастворимый биоогнезащитный состав для древесины и древесных материалов // Извести Санкт-петербургской лесотехнической Академии. СПб.: СПбГЛТА, 2004. Вып. 171. С. 93-97.

3. ***Балакин В.М., Литвинец Ю. И., Полищук Е. Ю., Рукавишников А.В.*** Изучение огнезащитной эффективности азотфосфорсодержащих составов для древесины // Пожаровзрывобезопасность. 2007. № 5. С. 30-41

4. ***Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б.*** Горение древесины и её пожароопасные свойства: монография. М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. 262 с.

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

6. ***Бирюков В.Г., Мишков С.Н., Соболев А.В.*** Выбор метода огнезащиты клееных материалов на основе древесного шпона // Технологии техносферной безопасности. Вып. 1 (53). 2014. http://ipb.mos.ru/ttb.

7. ***Тычино Н.А., Федосеенко И.Г., Баранов А.В.*** Особенности строения и огнебиозащиты археологической древесины // Пожаровзрывобезопасность. 2007. Т. 16. № 1. С. 19-25.

8. ***Покровская Е.Н., Нагановский Ю.К.*** Огнебиозащита памятников деревянного зодчества // Пожаровзрывобезопасность. 2004. № 6. С. 33-36.

9. ***Анохин Е.А., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б.*** Пожарная опасность ограждающих деревянных конструкций с длительным сроком эксплуатации // Пожаровзрывобезопасность. 2016. Т. 25, № 10. С. 30-40.

10. ***Альменбаев М.М., Анохин Е.А., Макишев Ж.К. и др.*** Термический анализ древесины различного срока эксплуатации с огнезащитными составами // Технологии техносферной безопасности. Вып. 3 (67), 2016. http://ipb.mos.ru/ttb.