

*Д.Т. Казьяхметова, к.х.н., КТИ МВД Республики Казахстан,
Г.Ш. Хасанова, КТИ МВД Республики Казахстан,
Е.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУГЗУ*

ИНГИБИТОРЫ ГОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

В статье представлены материалы теоретического исследования современных средств огнезащиты древесины. Описаны последние литературные данные по химическому составу современных огнезащитных средств. Высказаны представления о перспективах развития и основных направлениях научных исследований в области огнезащиты, по созданию высокоэффективных огнезащитных материалов для деревянных конструкций и задачи для достижения данной цели.

Ключевые слова: целлюлозосодержащие материалы, древесина, огнезащитные средства, ингибиторы горения, пожарная опасность.

Постановка проблемы. Мировая статистика пожаров показывает, что пожары, связанные с горением лесов, древесных и других конденсированных органических материалов представляют реальную опасность для современной цивилизации и вносят существенный вклад в дестабилизацию жизни на планете [1]. Древесина стала фактически первым объектом органической полимерной природы с целью исследования закономерностей горения и факторов, влияющих на этот процесс. Знание и понимание таких закономерностей позволяет разработать целый ряд мероприятий, с помощью которых можно регулировать процесс горения целлюлозосодержащих материалов (ЦСМ).

Одной из основных проблем при разработке средств огнезащиты ЦСМ является выбор эффективных ингибиторов горения. Данный обзор посвящен анализу казахстанского рынка средств пассивной огнезащиты строительных конструкций и перспектив его развития.

Анализ последних достижений и публикаций. Для предотвращения возникновения и распространения пожара в зданиях и сооружениях с несущими и ограждающими конструкциями, а также отделочными и облицовочными материалами из древесины широкое применение находят огнезащитные средства, которые различают по способу применения и механизму обработки. За последние 15 лет прогресс в области пассивной огнезащиты в Казахстане идет весьма быстро. По оценке специалистов, ассортимент средств защиты строительных конструкций растет. Для обеспечения огнезащиты строительных конструкций используется ряд средств, включающих в себя вспучивающиеся краски, обмазки,

штукатурные составы, минераловатные плиты, сухую штукатурку и другие материалы - все они имеют различную эффективность, обладают своими достоинствами и недостатками. В настоящее время разработаны и активно внедряются эффективные огнезащитные средства и составы производства Республики Казахстан, имеющие адресный характер применения, сертифицированные в области пожарной безопасности. К ним, в частности, относятся следующие марки: "Бирлик-2М", "Покрозан", "ПОС-1", "ПОС-БИО", «X-FLAME».

Действие всех указанных огнезащитных средств направлено на изменение кинетики химической реакции окисления продуктов пиролиза ЦСМ. Детальный механизм и кинетика химических реакций пиролиза древесины к настоящему времени изучены не полностью и продолжают оставаться предметом многочисленных исследований [2] – [10].

Химические процессы при пиролизе древесины обычно рассматривают в виде двух стадий, связанных с первичными реакциями пиролиза исходной древесины и вторичными реакциями образовавшихся продуктов разложения.

Полагают, что первичный пиролиз древесины при малой массе образца, умеренной температуре (до 500 °С) и достаточно небольшой скорости нагрева можно смоделировать, учитывая поведение основных компонентов и их относительный вклад в химический состав древесины [3].

Наиболее значительные успехи в области изучения пожарной опасности древесины и ее огнезащиты достигнуты в работах Р.М. Асеевой, А.А. Леоновича, Ф.А. Левитес, Е.Н. Покровской, Б.Б. Серкова, В.Л. Страхова, А.Б. Сивенкова. В работах этих ученых основательно исследован механизм огнезащиты древесины, также предложены огнезащитные составы для снижения пожарной опасности.

Многие исследователи приходят к выводу о том, что на кинетику первичных реакций пиролиза большое влияние оказывает химический состав древесины. Считается, что пиролиз основных компонентов древесины протекает независимо друг на друга, но зависит от их количественного соотношения.

Постановка задачи и ее решение. Целью работы является теоретическое исследование средств огнезащиты древесины и других ЦСМ.

Горение древесины – окислительно-восстановительный процесс, который сопровождается разложением материала, выделением тепла и образованием различных продуктов реакций. При горении пиролиз древесины осуществляется за счет одновременного протекания химических и физических процессов массопередачи и теплопередачи.

В большинстве случаев при моделировании процессов пиролиза древесина рассматривается как гомогенный материал с равномерно распределенными порами. Первичный процесс разложения этой однородной системы приводит к образованию трех групп продуктов – не-

конденсирующихся газов, конденсирующихся паров летучих смолистых продуктов, а также коксового нелетучего остатка (рис. 1).

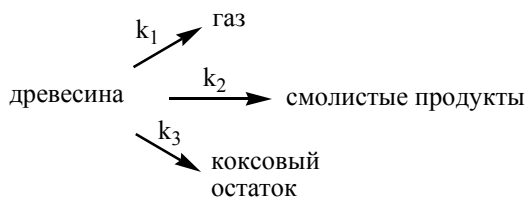


Рис. 1. Схема реакций первичного пиролиза древесины

Вторичный пиролиз смолистой фракции рассматривают в виде двух конкурирующих направлений (рис. 2).

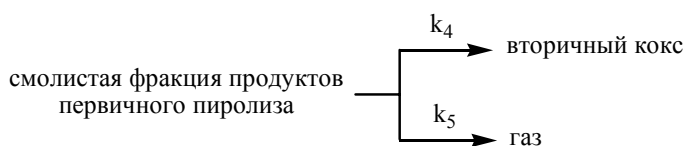


Рис. 2. Схема реакций вторичного пиролиза смолистой фракции

Основным химическим компонентом древесины является целлюлоза, содержание которой практически постоянно и составляет в среднем $(42 \pm 2)\%$ в расчете на абсолютно сухую массу образца [4, 5]. Анализ более поздних литературных данных показывает, что содержание целлюлозы в древесине хвойных пород может изменяться от 32,6 до 55%, а лиственных – от 33,7 до 49% [6, 7].

Пиролиз целлюлозы в настоящее время является наиболее изученным. Например, установлено, что целлюлоза активно разлагается в температурном диапазоне $(325-375)^\circ\text{C}$ [6].

Механизм и кинетика первичного пиролиза целлюлозы может быть представлена следующей простой схемой (рис. 3).

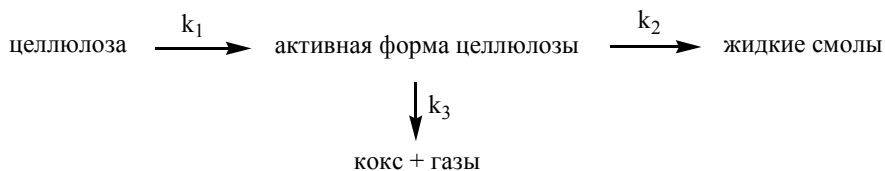


Рис. 3. Схема реакций первичного пиролиза целлюлозы

В этой схеме лимитирующей стадией низкотемпературного пиролиза целлюлозы является образование так называемой активной формы целлюлозы с уменьшенной длиной цепи макромолекулы в результате разрыва гликозидных связей по закону случая. Уменьшение степени по-

лимеризации сопровождается появлением свободных радикалов, выделением воды и оксидов углерода. Образование низкомолекулярных продуктов обусловлено частичной фрагментацией как «активной целлюлозы», так и левоглюкозана. Для пиролиза целлюлозы характерен наименьший выход твердого коксового остатка, образование которого происходит за счет смолистой фракции первичного пиролиза целлюлозы (рис. 4).

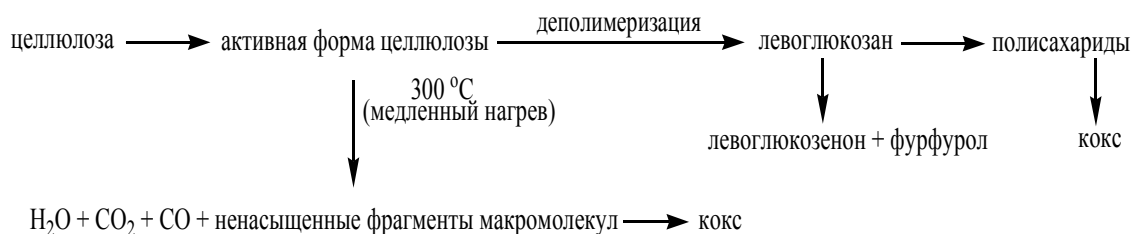


Рис. 4. Схема реакций термохимических превращений целлюлозы

Медленный нагрев целлюлозы при температуре ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$ благоприятен для реакций внутри- и межмолекулярной дегидратации, образования сшитой структуры и ненасыщенных фрагментов, которые впоследствии участвуют в реакциях карбонизации полимера [8].

Главнейшие доводы, которые выставляются в пользу химического соединения лигнина с целлюлозой, заключаются в том, что при действии различных химических реагентов на клеточную мембрану нельзя полностью изолировать отдельные составные части друг от друга. Кроме того, тот факт, что древесная клетчатка не растворяется непосредственно в аммиачном растворе окиси меди, а лишь после предварительной обработки энергичными реагентами, как, например, горячим раствором едкого натра, или кипящими слабыми кислотами некоторыми другими растворяющими лигнин, или разрушающими связь между целлюлозой и лигнином, указывает именно на более всего вероятное химическое соединение между ними.

Охарактеризовав, таким образом, в общих чертах влияние внешних факторов на содержание лигнина в древесине, нельзя не остановиться на вопросе: какова же роль лигнина и какое он имеет значение для снижения пожарной опасности древесины, в том числе длительной эксплуатации.

Ароматическая часть древесины, лигнин, представляет собой смесь ароматических полимеров родственного строения, т.е. трехмерные полимеры, являющиеся продуктами реакции полимеризации и конденсации кумарилового, кониферилового и синапового спиртов. Его массовая доля составляет в древесине 19-30 %. Лигнин придает древесине дополнительную прочность. Его единицы связаны между собой простыми эфирными С-О-С и С-С связями. Благодаря участию функциональных групп этих спиртов в реакциях полимеризации и конденсации образуется пространственная структура лигнина (рис. 5).

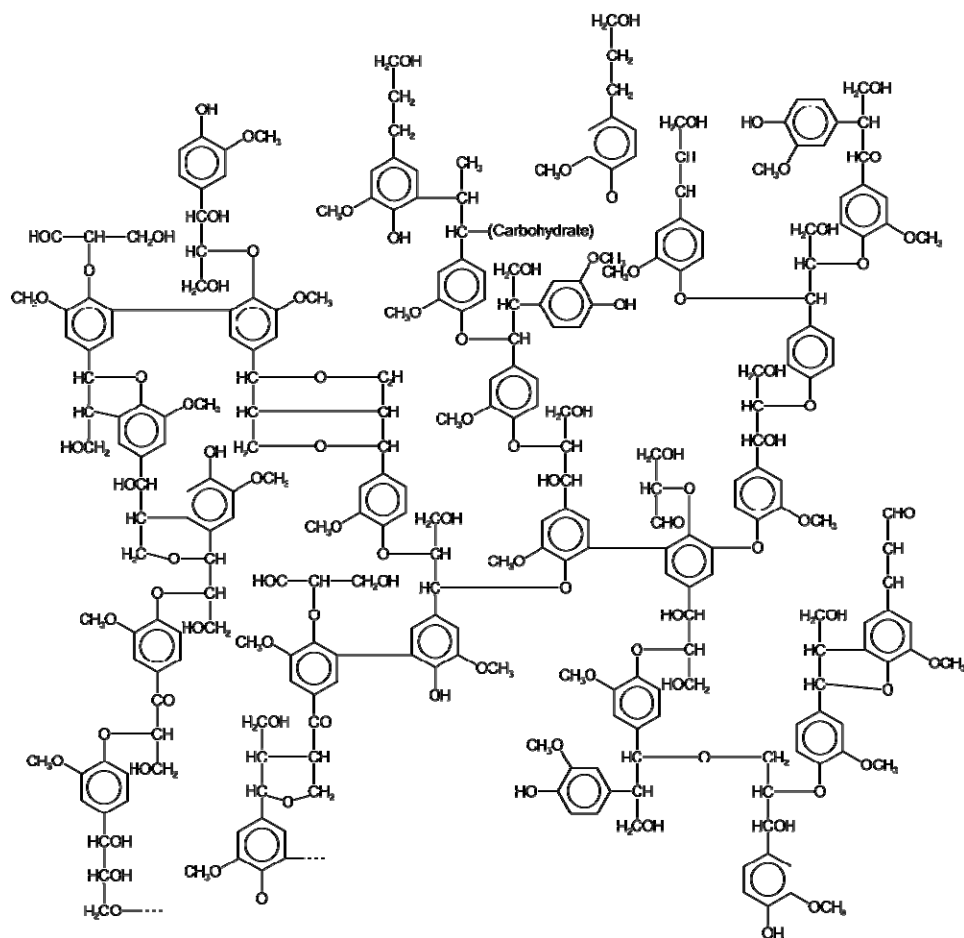


Рис. 5. Схема пространственного строения лигнина

Высказывались мнения, что лигнин придает прочность древесине и противостоит разрушению различными микроорганизмами. Зонтаг и Шеленберг провели ряд опытов по определению твердости, сопротивления на разрыв и некоторых других факторов различных древесных пород и на основании полученных данных считают, что в том дереве, в котором одеревеневших элементов больше, выше твердость [14].

С точки зрения химической науки термин разложение лигнина представляет небольшой интерес, но имеет определенное техническое значение [15]. Лигнин и трудногидролизуемые полисахариды в зависимости от породы древесины составляют (55-75) % от массы её абсолютно сухого вещества и при пиролизе образуют (85-90) % массы углеродного остатка. При этом нужно учитывать, что около 90% массы трудногидролизуемых полисахаридов составляет целлюлоза. При усыхании древесины по мере увеличения длительности срока прекращения его жизнедеятельности изменяется ее химический состав [16].

По литературным данным [14, 15] термическая обработка природного лигнина древесины в присутствии воды вызывает активацию и деполимеризацию лигнина.

Известно, что лигнин может физически и химически изменяться во время термической обработки. Баланс метоксинов, выведенный на основании продуктов окисления показал, что выделяются метоксилсо-держающие полимерные фенольные продукты. Количество этих продуктов увеличивалось с ростом температуры. При 200⁰С в осадке было найдено 45% всех метоксиров.

Табл. 1. Содержание трудногидролизуемых полисахаридов и лигнина от давности усыхания древесины [16]

Характеристики древесины		
Давность усыхания, лет	Содержание трудногидролизуемых полисахаридов, %	Содержание лигнина в модификации Комарова, %
0	40,3±0,53	28,8±0,35
2	39,1±0,17	27,4±0,08
3	40,9±0,2	27,1±0,22
7	33,7±0,18	28,2±0,07
12	34,7±0,19	27,1±0,11

Полимерные фенольные продукты, содержащие большую часть метоксиров, при дальнейшем окислении с нитробензолом не давали ванилина. Это показало, что при термической обработке древесины в присутствии воды происходила конденсация лигнина. В тех случаях когда не имела места реакция взаимодействия активированного лигнина с продуктами восстановления нитробензола, вызывающая автоконденсацию, лигнин вел себя как прекоденсированный фенопласт, который в ходе термообработки постепенно твердел. По мнению Кратцля, поведение лигнина согласуется с существующими представлениями о его биологической структуре.

Еловая древесина, нагревавшаяся без воды в течение 20ч при 200⁰С и окисленная, дала значительно больше ванилина и меньше полимерных фенольных веществ, чем при нагреве с водой. Это показывало, что углеводы оказывали определенное защитное действие на лигнин. Когда эту защиту удаляли мягким гидролизом с водой или сильной минеральной кислотой, лигнин, активированный термической обработкой, подвергался конденсации [15].

В настоящее время разработано большое число огнезащитных пропиточных составов для древесины, которые отличаются друг от друга различным набором и количественным сочетанием низкомолекулярных неорганических веществ и производных органических соединений, проявляющих свойства антипиренов.

По сведениям С.Р. МакИнтайр [9] два столетия назад Дж. Л.Гей-Люссак [10] впервые предложил обрабатывать фосфатом аммония и бурой древесину для придания ей огнезащитных свойств. Получаемый

огнезащитный эффект таков, что системы на этой основе используются до сих пор. После этого многие неорганические соединения были испытаны как огнезащитные материалы либо добавки.

К числу веществ, часто используемых в рецептурах огнезащитных пропиточных составов, следует отнести различные производные фосфорной и фосфоновых кислот: моно- и диаммонийфосфаты или их смеси (аммофос), мочевино-, меламино- и амидофосфаты, амидометилфосфонаты. В табл. 2 предложены типичные современные составы огнезащитных средств, созданные на водной и органической основе.

Табл. 2. Типичные современные составы огнезащитных покрытий [10]

№ п/п	Компонент	Концентрация компонентов, % масс.	
		органическая	водная
1	Растворитель	26,3	-
2	Вода	-	18,0
3	Полифосфат аммония	25,5	24,0
4	Меламин	8,5	8,0
5	Пентаэритрит	8,5	8,0
6	Смола (связующее)	10,5	25,5
7	Диоксид титана	9,5	11,5
8	Хлорированный парафин	4,5	-
9	Прочие добавки	6,7	5,0

По сведениям литературы [11] полифосфат аммония (ПФА) является одним из основных компонентов по важности и количеству в композициях огнезащитных покрытий для древесины. Достаточно убедительно показана роль ПФА как источника неорганической кислоты во вспенивающихся огнезащитных добавках [12]. Многолетние исследования подтвердили, что фосфаты и другие производные фосфорной кислоты термически разлагаются. Образуя фосфорную кислоту, которая является хорошим замедлителем горения (ретардантом) благодаря низкой летучести [13].

Выводы. Таким образом, выбор оптимального способа снижения горючести целлюлозосодержащих материалов в большой степени зависит от химической природы самого полимерного материала. Механизм огнезащиты древесины и уровень огнезащитной эффективности древесины различного срока эксплуатации зависит от механизма действия антипиренов при ее термическом разложении в условиях пожара. Обзор литературных источников показал, что для исследования влияния химического состава целлюлозосодержащих материалов необходимо учитывать термодинамический подход, а именно направлением пиролиза древесины в сторону снижения выхода горючих газов и увеличения выхода углеродистых остатков.

Из имеющихся в литературе данных следует, что при подборе за-

медлителей горения или огнезащитного состава для древесины и других полимерных материалов необходимо проводить комплексное исследование свойств самих огнезащитных составов с учетом изменения свойств этих материалов в процессе термических превращений данных веществ. Кроме того, необходимо знать поведение полученных огнезащитных материалов в процессе эксплуатации, при действии экстремальных тепловых нагрузок или при горении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брушлинский Н.Н. Человечество и пожары (краткий очерк) / Н.Н. Брушлинский, С.В. Соколов, П. Вагнер // Москва, Академия ГПС МЧС России. - 2007. – 121 с.
2. Di Blasi C. Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis / C. Di Blasi // Progress in Energy and Combustion Science. – 2008. - Vol. 34. – P. 47-90.
3. Siau J.F. Transport Processes in Wood / J.F. Siau // Berlin, N.Y., Tokyo, Springer-Verlag. - 1984. – 301 p.
4. Overend R.P. Fundamentals of Biomass Thermochemical Conversion // R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge. Elsevier, London.- 1985. – P. 1.
5. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения / Б.Н. Уголев // Москва: Изд-во МГУ.- 2001. – 340 с.
6. Серков Б.Б. Тепловыделение при горении древесины / Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков, Б.Д. Тхань, Р.М. Асеева // Вестник Московского Государственного Университета леса, Лесной Вестник.- № 5, 2003. – С. 74-79.
7. Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства / Р.М. Асеева, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков. – М.: Академия ГПС МЧС России. - 2010. – С. 47.
8. Zickler G.A. In Situ X-ray Diffraction investigation of Thermal Decomposition of Wood Cellulose / G.A. Zickler // J. Anal. Appl. Pyrolysis.- 2007. - Vol. 80. – P. 134-140.
9. McIntyre Craig R. History of Fire Retardant Wood / C.R. McIntyre // ASTM Standardization.- June 2003.
10. Gay-Lussac J.L. Note on Properties of Salts for Making Fabrics Incombustible / J.L. Gay-Lussac // Ann. Chim. – 1821. – Vol. 2, No 18. – P. 211-217.
11. Ненахов С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность.- 2010. - №8. – С. 11-58.
12. Vandersall H. L. Intumescent Coating Systems. Their Development and Chemistry / H. L. Vandersall // J. Fire and Flame. – 1971. –

№ 2. – Р. 97-140.

13. Weil E. D. Phosphorus Flame retardant. Encyclopedia of Chemical Technology by Othmer K. 4th Ed. / E. D. Weil // J. Wiley and Sons. New York. – 1993. – Vol. 10. – P. 976-998.

14. Топольский П.А. Очерки по химии лигнина / П.А. Топольский - М.: Химия. - 1953. – 123 с.

15. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина / Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс // Лесная промышленность. – 1964. - 863 с.

16. Епифанцева Н.С. Изменение химического состава древесины и свойств получаемых активных углей в зависимости от длительности и сроков и усыхания дерева Н.С. Епифанцева, Ю.Я. Симкин // Современные проблемы науки и образования. - 2008. - №4. – С.111-112.

Д.Т. Казьяхметова, Г.Ш. Хасанова, О.В. Тарахно

Інгібітори горіння целюлозовмісних матеріалів

У статті представлені матеріали теоретичного дослідження сучасних засобів вогнезахисту деревини. Проаналізовані останні літературні данні щодо хімічного складу сучасних вогнезахисних засобів. Виказані уявлення щодо перспектив розвитку і основних напрямків наукових досліджень по створенню високоефективних вогнезахисних матеріалів для дерев'яних конструкцій та задачі для досягнення цієї мети.

Ключові слова: целюлозовмісні матеріали, деревина, вогнезахисні засоби, інгібітори горіння, пожежна небезпека.

D.T. Kazyakhmetova, G.Sh. Hasanova, E.V. Tarakhno

Flame retardant cellulose-containing materials

The article presents a theoretical study aimed at investigating the modern means of wood fire protection. The recent published data on the chemical composition of modern flame retardants are described. It is expressed the views on prospects of development and the main directions of scientific research in the field of fire protection for creation of highly efficient flame retardants for wood structures and objectives to achieve this goal.

Keywords: cellulosic materials, wood, flame retardants, flame retardants, fire danger.