

*В. Ф. Каблов, *И. Н. Хлобжева, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, Е. И. Седова*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ**

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

*E-mail: innanic.i@yandex.ru

Работа посвящена разработке новых огнезащитных составов на основе водополимерных растворов с добавлением бишофита, фосфорсодержащих соединений, а также поверхностно-активных веществ. Приведены результаты экспериментальных исследований функциональных свойств исследуемых огнезащитных составов для обработки древесины.

Ключевые слова: водополимерные составы, огнезащита древесины, полимерные связующие, фосфорсодержащие добавки, антипирены, поверхностно-активные вещества

Древесина, как широко распространенный строительный материал, представляет значительную пожарную опасность. Неуклонно растет интерес к новым эффективным средствам огнезащиты древесины, которые бы позволили в оптимальных условиях эксплуатации сохранять необходимые свойства природного материала. Для повышения пожарной безопасности деревянных конструкций широко применяются различные огнезащитные средства, среди которых составы на водополимерной основе с функциональными добавками занимают особое место благодаря экологической безопасности, удобству нанесения и относительно низкой стоимости.

Преимущества в применении огнезащитных водополимерных составов заключаются в том, что они, задерживаясь и растекаясь на вертикальных поверхностях, уменьшают возможность возникновения повторных возгораний за счет пленкообразующей способности полимеров. Кроме этого, они служат превентивной защитой конструкций, за счет высокой вязкости состава. При пожарах в первые секунды наблюдается интенсивное испарение воды из покрытия, чем достигается мощный эндотермический эффект за счет интенсивного поглощения тепла.

Известно, что огнезащитные составы при нагревании реагируют с компонентами древесины, а также ускоряют реакции дегидратации

и сшивания макромолекул, что приводит к образованию кокса с мелкопористой структурой и теплозащитными свойствами. Образующийся плотный слой защищает нижележащие слои от нагрева и замедляет массоперенос продуктов пиролиза в газовую фазу [1].

Таким образом, обработка деревянных конструкций составами на основе водорастворимых полимеров, позволит снизить вероятность воспламенения и предотвратить возникновение опасных для жизни ситуаций, и, соответственно, увеличит время покидания людьми мест возгорания.

Цель работы – разработка составов водорастворимых полимерных композиций с антипирюющими добавками для огнезащиты деревянных конструкций. Для достижения поставленной цели состав каждого образца был оптимизирован с помощью метода планирования эксперимента.

В огнезащитные составы направленного действия входит: карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), антипирены, поверхностно-активные вещества. Все компоненты огнезащитного состава соответствуют требованиям нормативных документов для использования в строительных материалах.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) в композиции играет важную роль пленкообразователя, повышает вязкость, а также является стабилизатором (связывает антипирены). Вода, модифицированная КМЦ, образует изолирующий слой, который прилипает к горящему материалу и не допускает проникновения кислорода к поверхности горения. Пленка КМЦ удерживается на поверхности значительно дольше, чем обычная вода.

Первоначально при огневом воздействии обработанной раствором КМЦ поверхности происходит испарение воды, а в дальнейшем под действием пламени разрушается и сам полимер. Поэтому возникла необходимость ввести в матрицу комплекс антипиренов, обладающих синергетическим эффектом.

Бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) применяют для получения в древесине трудновываемого антипирена – магнийаммонийфосфата, который используют совместно с фосфатом и аммонийсодержащими компонентами [2].

Обработанные раствором бишофита деревянные конструкции длительное время сохраняют высокую огнестойкость, это объясняется тем, что поверхностная огнезащитная пропитка затрудняет распространение пламени по по-

верхности древесины и изделий из нее. Пропитка древесины составом, содержащим бишофит:

- затрудняет распространение пламени по поверхности древесины (тем самым облегчает пожаротушение);

- исключает в большинстве случаев возможность возникновения пожара от действия малокалорийных источников зажигания (пламени спички, окурка, электросварки и др.);

- увеличивает эксплуатационные свойства материала и срок службы древесины;

Бишофит по способу введения можно назвать универсальным антипиреном, так как кроме пропитки его можно вводить в состав материала, например, при использовании магнезиального вяжущего [3].

Азот-фосфорсодержащая добавка (NP-комплекс), эффективный антипирен, для огнезащиты древесины. При нагревании смеси гидро- и дигидрофосфата аммония до $130...140\text{ }^{\circ}\text{C}$, она постепенно разлагается на аммиак и фосфорные кислоты. При дальнейшем нагревании моноаммонийфосфат ($NH_4H_2PO_4$) начинает диссоциировать до ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), выделяя еще одну молекулу аммиака. При температуре близкой к $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ортофосфорная кислота переходит в пиррофосфорную, а при дальнейшем повышении температуры (до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) – в метафосфорную с последовательным выделением воды.

Аммиак, выделяющийся на первых стадиях разложения, образует над поверхностью защищаемой древесины газовую оболочку, затрудняющую поступление к ней кислорода. Образующиеся негорючие, легкоплавкие фосфорные кислоты покрывают волокна древесины защитной пленкой. Особенно хорошо двузамещенный фосфат магния защищает древесину от тления после прекращения пламенного горения [4].

Антипиренный эффект фосфорсодержащих кислот по отношению к деревянным конструкциям обусловлен резким изменением механизма термических превращений углеводной части древесины [5]. Так, при возгорании огнезащитной древесины антипирен взаимодействует с компонентами древесины: в остатке удерживается $86...95\%$ фосфора от исходного количества. По мере разложения доля этих элементов возрастает, в результате чего повышается эффективность огнезащитного действия [6].

Добавление в огнезащитный раствор поверхностно-активных веществ, позволит уменьшить поверхностное натяжение состава и улучшить его смачивающую способность, а также

повысит адгезионную прочность покрытия. Кроме этого, наличие ПАВ в составе увеличивает глубину проникновения и уменьшает время пропитки поверхности [7].

Применяемый альфаолефинсульфонат натрия AOS образует высокую, кремообразную пену, устойчивую в жесткой воде, и биоразлагаем [8]. Алкилполиглюкозид (APG) обладает биоразлагаемостью, отличным пенообразованием, синергетическим эффектом с другими ПАВ [9].

При разработке рецептуры составов проведена серия исследований по влиянию каждого компонента на огнезащитные свойства композиций. Так, например, экспериментальным путем выявлено, что при доле бишофита менее 10 % от общей массы композиции, огнестойкость обработанных деревянных образцов довольно низкая. Повышение концентрации бишофита до 25 % и выше негативно сказывается

на свойствах композиции: ухудшается растворимость, появляется нежелательный желтый цвет, и происходит кристаллизация на воздухе.

Применение КМЦ концентрацией менее 1 % недостаточно для выполнения функции эффективного пленкообразования. В результате исследований установлено, что оптимальная концентрация NP-комплекса в качестве антипирена составляет до 5 %.

Исследование показало, что 3 %-ные растворы карбоксиметилцеллюлозы в сочетании с комплексом антипиренов по консистенции являются довольно вязкими и трудно наносимыми, а 1,5 %-ные растворы КМЦ достаточно жидкими.

Поэтому для лучшей растекаемости составов при повышенной их вязкости добавлены ПАВ, которые дополнительно улучшают вспенивание огнезащитных образцов.

Окончательные рецептуры разрабатываемой огнезащитной композиции представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов в полимерной композиции

№ п/п	Состав	Номер композиции				
		Вода	1	2	3	4
		Содержание компонентов, %				
1	Вода	100	68	72,5	82	84
2	КМЦ	-	3	3	1,5	1,5
3	Бишофит	-	22	20	10	10
4	NP – комплекс	-	5	4,5	4,5	4,5
5	AOS	-	1	-	1	-
6	APG	-	1	-	1	-

Огнезащитные свойства разработанных составов оценивали с помощью методик:

Анализ вязкости огнезащитных растворов, измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ-2 ($d = 0,056$ мм) по времени истечения жидкости из капилляра, с точностью $\pm 0,01$ с [10].

Определение поверхностного натяжения огнезащитных составов исследовалось согласно методу отрыва кольца (метод Дю Нуи). Данный метод позволяет определять поверхностное натяжение жидкостей [12].

Интенсивность растекания рабочих растворов составов по горизонтальной поверхности определяется путем нахождения разницы площади растекаемости составов по поверхности образцов в начальный период времени и через 15 мин.

Краевые углы смачивания образцов на дере-

вянной поверхности определяется методом проекции капли на экран [13].

Угол стекания исследуемых составов определяется согласно методике, представленной в [14], которая основана на постепенном наклоне гидрофильной поверхности (дерево) до момента стекания капель растворов с подложки и измерения угла стекания угломером.

Испытания огнезащитных свойств покрытий проводили по методике [15] путем огневого воздействия на фанерные образцы, которые закрепляли вертикально на штативе с помощью зажимов. Предварительно рабочие образцы пропитаны исследуемыми составами и высушены на открытом воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Расстояние от образца до ближайшей точки пламени газовой горелки не превышает 70 мм.

Пламя направляется в центр образцов, и засекается время начала испытаний. Предельным состоянием, определяющим начало процесса горения деревянного образца, является появление прожога, что свидетельствует о потере целостности материала. Размер фанерных образцов (березовая шлифованная фанера ФК, российского производства) составляет 70X50X3 см.

Результаты исследований свойств полученных образцов отображены в табл. 2.

Согласно данным, представленным в табл. 2,

все разработанные составы характеризуются высокой адгезионной способностью, что подтверждается данными исследования угла стекания и краевого угла смачивания и оцениваются от 42 до 59° и от 26 до 31° соответственно. Полимерная основа разрабатываемых композиций позволяет им удерживаться на поверхности за счет высокой вязкости составов, что улучшает смачиваемость и степень ее пропитки. Показано, что все огнезащитные образцы характеризуются высокой степенью растекания.

Таблица 2

Результаты исследования влияния рецептурных факторов огнезащитных составов на технологические свойства

Образцы	$\eta_{\text{отп. усл. ед.}}$	$S_{\text{растек. по дереву, см}^2}$	Угол стекания по дереву	Краевой угол смачивания на дереве	σ , мДж/м ²	Время возгорания дерев. образцов, с	Степень пропитки [16], г/см ³	Группа огнезащ. эффект. [16]
Вода	1	17,34	5	9	51,34	50	0,0001	-
1	2,03	29,23	59	26	34,44	108	0,003	I
2	1,47	26,55	44	30	33,54	101	0,002	II
3	2,20	27,29	58	27	37,32	105	0,003	I
4	1,80	20,65	42	31	39,01	83	0,002	II

Кроме этого, образцы, содержавшие бишопит и NP-комплекс, а также APG и АОС (см. табл. 2), характеризуются наибольшим временем возгорания по сравнению с образцами № 2 и № 4, что объясняется наличием большего количества солей при пропитке деревянной поверхности и достигается за счет синергического эффекта комплекса антипиренов и ПАВ.

Показано в табл. 2 и 3, что образцы № 1 и № 3 относятся к 1 группе огнезащиты по [15],

которая обладает максимально возможной степенью защиты от огня, и потеря массы составляет до 10 %.

Деревянные поверхности, которые обрабатывались водой, характеризуются невысокими характеристиками по всем исследуемым свойствам.

Сравнительный анализ огнезащитных свойств образцов № 1, № 3 и образцов сравнения приведен в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительный анализ рабочих проб и образцов сравнения

Показатель	Без обработки поверхности	Вода	Образец 1	Образец 3
Увеличение массы образца после обработки (W), %	-	14,2	47,9	42,0
Потеря массы образца (P), %	60,8	44,5	8,1	9,5
Время появления черного пятна на задней стенке, образца, с	37	46	96	103
Время прожога образца, с	44	53	116	120
Изменение толщины образца после 30 с прожога, см	-2,1	-1,3	0,4	0,2

Анализ данных показал, что у образцов № 1 и № 3 при времени прожога в диапазоне 116...120 с наблюдается увеличение их толщины до 0,4 см при потере массы до 9,5 %. Данное увеличение толщины деревянных образцов объясняется тем, что применяемые антипирены при испарении воды образуют твердую защит-

ную систему в виде полукоркистого слоя на их поверхности.

У образцов без огнезащитной обработки и при смачивании водой наблюдается потеря массы до 60 %, сопровождавшаяся уменьшением толщины образца до 2 см.

Показано, что на не обработанной состава-

ми поверхности через 37 с появляется черное «пятно» на задней стенке исследуемого образца, сигнализирующее о начале процесса горения.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что применение огнезащитных составов на полимерной основе способствует лучшей смачиваемости деревянной поверхности. Синергическое действие антипиренов и ПАВ повышает способность сопротивления процессу горения образцов и защищает деревянную поверхность от повторного возгорания. Данные огнезащитные составы являются трудновымываемыми за счет кристаллизации бишофита и экологически безопасными.

Заключение

1. Научно обоснованы и разработаны огнезащитные составы на основе водорастворимого полимера карбоксиметилцеллюлозы, и, включавшие азот-фосфорсодержащее соединения, бишофит и поверхностно-активные вещества.

2. Разработанные огнезащитные составы при нанесении на деревянную поверхность проникают в мельчайшие поры за счет добавления смачивателя с образованием слоя пены, которая обладает низкой теплопроводностью и изолирует доступ кислорода к горючей поверхности. Наблюдается прекращение дальнейшего процесса горения и тления деревянных образцов.

3. Синергическое действие антипиренов и ПАВ в разработанной композиции повышает способность сопротивления процессу горения образцов и защищает деревянную поверхность от повторного возгорания. Кроме того, проведенные исследования позволяют предположить, что наибольший вклад в огнезащитную эффективность синергической системы, представленной NP-комплексом и бишофитом, вносит фосфор.

4. Разработанная рецептура комплексных огнезащитных составов может быть рекомендована для снижения пожарной опасности конструкционных материалов на основе древесины. Состав является экологически безопасным.

Таким образом, при оценке эффективности принятых решений можно отметить, что использование карбоксиметилцеллюлозы в качестве основы превентивного действия огнезащитного состава, включающие азот-фосфорсодержащее соединения, бишофит, ПАВ, способствует повышению свойств, учитываемых при огнезащите деревянных конструкций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эшанкулова, Д. И. Влияние концентрации синтетических полимеров на вязкость загущающей композиции / Электрон. научн. журн. 2022. 6(99). – Режим доступа: <https://7universum.com/ru>.
2. Новоселова, Ю. В. Защита конструкций из древесины антипиренами на основе модифицированных силикатных композиций: автореферат дис...к. т. н. – Архангельск – 2021. – 20 с.
3. Асеева, Р. М. Эффективность и механизм действия двух огнезащитных систем для древесины / Р. М. Асеева, А. М. Сахаров, П. А. Сахаров, Б. Б. Серков, А. Б. Сивенков, В. С. Кулаков, Н. Н. Крашениникова // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т. 16, № 5. – С. 23.
4. Анцупов, Е. В. Антипирены для пористых материалов / Е. В. Анцупов, С. М. Родивилов // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – № 10. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru>.
5. Баратов, А. Н. Пожарная опасность строительных материалов / А. Н. Баратов, Р. А. Андрианов, А. Я. Корольченко и др.; под ред. А. Н. Баратова. – М.: Стройиздат, 1988. – 380 с.: ил. – ISBN 5-274-00114-9.
6. Кейбал, Н. А. Исследование огнезащитной эффективности фосфорсодержащих пропиточных составов для древесины / Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. С. Бояркин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (247) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 93–97.
7. Максимова, Т. А. Исследования эффективности огнезащитных азот фосфорсодержащих составов / Т. А. Максимова, Н. О. Мельников // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – № 4 (97). – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru>.
8. Комар, А. Г. Строительные материалы и изделия / А. Г. Комар. – М.: Высшая школа, 1983. – 487 с.
9. Романенков, И. Г. Огнезащита строительных конструкций / И. Г. Романенков, Ф. А. Левитес. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
10. Лебедева, Н. Ш. К вопросу повышения огнестойкости строительных материалов на основе магнезильного вяжущего / Н. Ш. Лебедева, Е. Г. Недавидов, С. Д. Сухих // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – № 3 (24) 2017, ISSN 2226 700X.
11. Меркулов, Д. А. Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии: учебное пособие / Д. А. Меркулов. – Ижевск: «Удмуртский университет», 2013. – 111 с.
12. Каталог продукции. Алкилполигликозид 70 %. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: iodine.ru/catalog/organika.
13. ГОСТ 18249-72. Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. – Введ. 1974.01.01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 7 с.
14. Каблов, В. Ф. Исследование эффективности применения огнетушащих жидкофазных составов с фосфорсодержащими соединениями / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, И. Н. Хлобжева, И. В. Старков, В. А. Уколов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (228) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 118–124.
15. ГОСТ Р 53292-2009 Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний Введ. 8.02 2009 г. – М.: Стандартинформ, 2007. – 18 с.

REFERENCES

1. *Eshankulova, D. I.* The effect of the concentration of synthetic polymers on the viscosity of the extinguishing composition / *Electron. scientific journal.* 2022. 6(99). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archivive/item/13940>.
2. *Novoselova, Yu.V.* Protection of wood structures with flame retardants based on modified silicate compositions: abstract of the dissertation of the Candidate of Technical Sciences Arkhangelsk – 2021. – 20 pages .
3. *Aseeva P.M., Sakharov A.M., Sakharov P.A., Serkov B.B., Sivenkov A.B., Kulakov V.S., Krashennikova N.N.* Effectiveness and mechanism of action of two flame retardant systems for wood// *Fire and explosion safety*, 2007, volume 16. – No. 5. – P. 23.
4. *Antsupov, E.V., Rodivilov S.M.* Flame retardants for porous materials // *Fire and explosion safety.* – 2011. – No. 10. cyberlenink.ru.
5. *Fire hazard of building materials/ A.N. Baratov, R.A. Andrianov, A.Ya. Korolchenko et al.; Edited by A.N. Baratov.* – M.: Stroyizdat, 1988. – 380 p.: ill. – ISBN 5-274-00114-9.
6. *Keybal, N. A.* Investigation of the flame-retardant effectiveness of phosphorus-containing impregnating compounds for wood / *N.A. Keybal, V.F. Kablov, V.S. Boyarkin // Izvestiya VolgSTU. Ser. Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials.* – Volgograd, 2020. – № 12 (247). – Pp. 93–97.
7. *Maksimova, T. A., Melnikov N.O.* Studies of the effectiveness of flame-retardant nitrogen-phosphorus-containing compounds // *Advances in chemistry and chemical technology.* – 2009. – No. 4 (97). – cyberleninka.ru.
8. *Komar, A. G.* Building materials and products / *A.G. Komar.* – M.: Higher School, 1983. – 487 p.
9. *Romanenkov, I. G.* Fire protection of building structures / *I.G. Romanenkov, F.A. Levites.* – M.: Stroyizdat, 1991. – 320 p.
10. *Lebedeva, N. Sh., Nedayvodin E.G., Sukhov S.D.* On the issue of increasing the fire resistance of building materials based on magnesia binder / *Vestnik Voronezh Institute.*
11. *Merkulov, D. A.* Complexes and surfactants in household chemicals: a textbook / *D.A. Merkulov.* Izhevsk: Udmurt University, 2013. – 111 p.
12. *Product catalog. Alkyl polyglycoside 70 %.* – [Electronic resource]. – Mode of access: [\[iodine.ru/catalog/organika\]](http://iodine.ru/catalog/organika).
13. *GOST 18249-72. Plastics. A method for determining the viscosity of dilute polymer solutions.* – Introduction. 1974.01.01. – Moscow: IPK Publishing House of Standards, 2000. – 7 p.
14. *Investigation of the effectiveness of fire extinguishing liquid-phase compositions with phosphorus-containing compounds / V.F. Kablov, N.A. Keybal, I.N. Khlobzheva, I.V. Starkov, V.A. Ukolov // Izvestiya VolgSTU. Ser. Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials.* – Volgograd, 2019. – No. 5 (228) May. – Pp. 118–124.
15. *GOST R 53292-2009 Fire-retardant compositions and substances for wood and wood-based materials. General requirements. Test methods Introduced 8.02 2009.* – Moscow: Standartinform 2007. – 18 p.

V. F. Kablov, I. N. Khlobzheva, N. A. Keibal., T. V. Krekaleva, E. I. Sedova

STUDY OF FIRE PROTECTION EFFICIENCY OF WATER-SOLUBLE POLYMER COMPOSITIONS FOR WOOD

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The work is devoted to the development of new fire protection compounds based on water-polymer solutions with the addition of bischofite, phosphorus-containing compounds, and surfactants. The results of experimental studies of the functional properties of the studied fire protection compounds for wood treatment are presented.

Keywords: water-polymer compounds, wood fire protection, polymer binders, phosphorus-containing additives, fire retardants, surfactants