

**Е. В. Анцулов**

канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Института проблем горения, г. Алма-Ата, Республика Казахстан

**С. М. Родивилов**

старший научный сотрудник Института проблем горения, г. Алма-Ата, Республика Казахстан

УДК 614.841

АНТИПИРЕНЫ ДЛЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрено влияние антипиренов и их смесей на снижение горючести пористых материалов (бумага, дерево, ткань). Определены тушащие концентрации водных растворов антипиренов. Показано, что эффективные антипирены имеют низкие температуры плавления или разложения, ингибирование горения пористых материалов происходит в газовой фазе, смеси из аммонийных солей или карбонатов щелочных металлов обладают аддитивностью, антагонизм проявляется в смесях аммонийных солей с солями щелочных металлов.

Ключевые слова: антипирены; огнезащита; древесина; бумага; ингибирование; неорганические соли.

Введение

Несмотря на появление большого количества разнообразных синтетических материалов, большую роль в нашей жизни играют натуральные пористые материалы (древесина, ткани, бумага): они широко используются в быту, строительстве, промышленности. Основным недостатком этих материалов является их повышенная горючесть.

Для снижения горючести пористых материалов часто применяются антипирены [1–5]. Использование бинарных и многокомпонентных ингибиторов может привести к усилению (синергизм), ослаблению (антагонизм) и аддитивности их действия на пламена. Эффект синергизма даже при незначительном количестве антипирена позволяет обеспечить подавление горения.

Целью данной работы было изучение влияния антипиренов на снижение горючести пористых материалов и исследование неаддитивных процессов воздействия многокомпонентных смесей пропиточных составов.

Экспериментальная часть

Большая часть неорганических солей, используемых как антипирены, являются водорастворимыми. Изучение воздействия антипиренов на древесину по ГОСТ Р 53292–2009 довольно трудоемко, поэтому мы изучали их воздействие на бумагу, поскольку полученные результаты могут быть перенесены и на древесину. В работе [6] описана аналогичная методика, которая была применена при

изучении горения фильтровальной бумаги, пропитанной NaHCO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

В качестве испытуемого материала была выбрана бумага для хроматографии, так как, обладая определенной пористостью, равномерной по всей поверхности, она хорошо насыщалась водными растворами различных солей, которые могли бы быть использованы в качестве антипиренов. Кроме того, при ее сгорании не остается пепла.

Полоски бумаги длиной 130 мм, шириной 30 мм и толщиной 0,5 мм (объем полоски $1,95 \text{ см}^3$, масса приблизительно 1,1 г) опускали на 5 мин в раствор антипиренов, затем высушивали при температуре 40°C в течение 3–4 ч. Количество водного раствора, впитываемого полоской бумаги, составляло в среднем около 2,5 г. При концентрации водного раствора антипирена 20 мг/см^3 количество сухой соли в полоске бумаги равно 40–50 мг, что составляло около 5 % от массы полоски бумаги; при этом в 1 см^3 бумаги содержалось 20–25 мг сухой соли.

Высушенную полоску располагали горизонтально (ее плоскость при этом находилась в вертикальном положении) и поджигали с одного конца таким образом, чтобы фронт распространения пламени был вертикальным. Измерения скорости распространения пламени проводили на участке длиной 100 мм. Для контроля перед каждым экспериментом определяли скорость распространения фронта пламени по бумаге, пропитанной только дистиллированной водой. При увеличении концентрации антипирена ширина пламени в экспериментах уменьшалась приблизительно от 2,5 см до 8 мм.

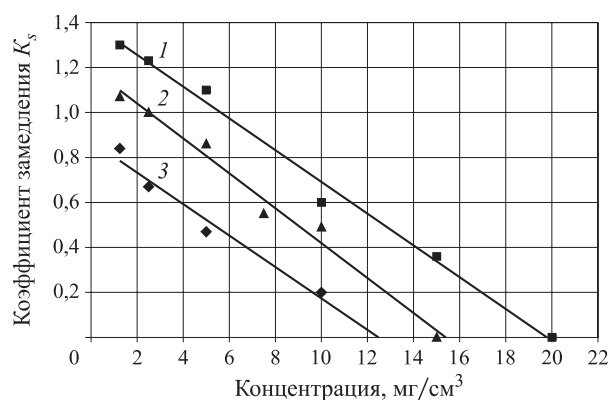


Рис. 1. Зависимость коэффициента замедления от концентрации антипирена в растворе: 1 — NH_4I ; 2 — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 3 — NH_4I (50) + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (50)

По результатам измерений рассчитывали коэффициент замедления K_s , показывающий, во сколько раз скорость распространения фронта пламени по пропитанной антипиреном бумаге меньше скорости фронта пламени по чистому образцу, и определяли предельную концентрацию антипирена, при которой не происходило газофазного горения. Зависимость коэффициента замедления K_s от концентрации антипиренов имеет практически линейную зависимость (рис. 1), поэтому предельную концентрацию определяли по значению на пересечении прямой с осью абсцисс.

Для обработки полученных результатов для смесей антипиренов нами было предложено использовать формулу сложения параллельных сопротивлений. При аддитивности компоненты смеси воздействуют независимо друг от друга, поэтому для оценки действия смеси антипиренов можно использовать соотношение [7, 8]:

$$1/c_0 = a_1/c_1 + a_2/c_2 + \dots + a_n/c_n, \quad (1)$$

где $c_0, c_1, c_2, \dots, c_n$ — предельная концентрация соли в водном растворе, при которой пропитанная бумага не горит, соответственно смеси, ее 1-го, 2-го, ..., n -го компонентов;

$a_1, a_2, \dots, a_n$ — доля соответственно 1-го, 2-го, ..., n -го компонентов в смеси.

Обозначив левую часть соотношения E_0 , а правую — E , введем понятие коэффициента аддитивности:

$$K_{\text{адд}} = E_0/E. \quad (2)$$

Коэффициент аддитивности показывает, насколько огнетушащая способность смеси антипиренов отличается от аддитивного сложения огнетушащих способностей каждого из компонентов смеси: $K_{\text{адд}} = 1$ — в случае аддитивного сложения свойств компонентов смеси; $K_{\text{адд}} > 1$ — при синергизме; $K_{\text{адд}} < 1$ — при антагонизме.

С учетом погрешностей измерения аддитивный характер воздействия ингибиторов можно оценить в интервале значений $K_{\text{адд}} = 0,9 \div 1,1$.

Для определения эффективности действия смесей антипиренов введем еще один параметр — коэффициент эффективности.

Коэффициент эффективности $K_{\text{эф}}$ — это отношение предельной концентрации лучшего по ингибирующей способности из компонентов смеси к предельной концентрации самой смеси, т. е. он характеризует эффективность использования антипирена по сравнению с лучшим антипиреном в смеси. Значение $K_{\text{эф}}$ должно быть более 1, тогда смесь антипиренов будет обладать лучшими показателями, чем каждый из антипиренов в смеси.

Для солей калия, как правило, характерно наличие режима тления, который не учитывался при установлении предельной концентрации. Некоторые полученные значения аппроксимированной предельной концентрации (в табл. 1 отмечены звездочкой) не соответствуют растворимости соли в воде при 20 °С. Полученные значения предельных концентраций (C_K) антипиренов и температур их плавления ($T_{\text{плав}}$) и разложения ($T_{\text{разл}}$) представлены в табл. 1. Здесь же приведены потери массы антипирена при температуре 300 °С (Δm_{300}) и 1000 °С (Δm_{1000}), полученные из термограмм.

Вещества, приведенные в табл. 1, по активности их ингибирующей способности можно расположить в следующем порядке:

аммонийные соли: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > > \text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Br} > \text{NH}_4\text{HSO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > > \text{аммофос} > (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_4\text{VO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (не тушит);

соли калия: $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{KNO}_3 > \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > > \text{KBr} > \text{KCl} > \text{K}_2\text{SO}_4$;

соли натрия: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} > > \text{NaHCO}_3 > \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaF}$;

карбонаты: $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} > \text{NaHCO}_3 > > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (не тушит);

хлориды: $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$;

оксалаты: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} > (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} > > \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

бромиды: $\text{NH}_4\text{Br} > \text{KBr}$;

сульфаты: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4$.

Промотирующим эффектом обладают бромат калия, нитраты аммония, бария и меди. При небольших концентрациях антипиренов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4I , NH_4Br (менее 8 мг/см³) наблюдается промотирование горения, при их увеличении — ингибирование. Бромид калия при концентрации антипирена менее 40 мг/см³ ведет себя как промотор, а при больших концентрациях ингибирует горение. Пента-

Таблица 1. Предельная концентрация, температуры плавления и разложения антипиренов

Вещество	C_k , мг/см ³	$T_{\text{плав}}$, °C	$T_{\text{разл}}$, °C	ρ , г/см ³	Δm_{300} , %	Δm_{1000} , %
(NH ₄) ₂ HPO ₄	15	—	> 70	1,62	42,5	62,0
Na ₂ B ₄ O ₇ · 5N ₂ O	17	75	320, –5N ₂ O	1,82	36,5	44,5
(NH ₄) ₂ SO ₄	19	—	335 (> 220)	1,77	20,0	87,0
NH ₄ I	20	—	Возг. 405	2,51	96,0	100
NH ₄ Br	20	—	Возг. 394	2,43	45,0	98,5
NH ₄ HSO ₄	20	146,9	Разл.	1,78	—	—
K ₂ CO ₃	22	891	Разл.	2,44	10,0	38,0
K ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	24	—	> 160	2,13	11,0	53,5
NH ₄ H ₂ PO ₄	25	190	—	1,80	22,0	35,5
Аммофос	26	—	—	—	5,0	74,0
Модиф. крахмал	26	—	—	—	—	—
Na ₂ CO ₃ · 2H ₂ O	32	858	Разл.	2,53	24,0	59,0
Меламин	32	—	354	—	40,0	100
H ₃ PO ₄	33	42,35	213, H ₄ P ₂ O ₇	1,83	—	—
NaHCO ₃	33	—	100...150	2,20	46,5	77,5
NH ₄ Cl	33	—	Возг. 338	1,53	66,0	66,5
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	43	92,5	—	1,76	46,0	77,0
K ₂ Cr ₂ O ₇	48	396	> 500	2,69	6,0	19,0
KNO ₃	52	334	400	2,11	1,5	57,0
MgCl ₂ · 6H ₂ O	68	—	120, –4H ₂ O; 150, –6H ₂ O	1,56	—	—
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	77*	—	Разл.	1,50	—	—
CO(NH ₂) ₂	80	135	Разл.	1,34	80,0	100,0
NH ₄ VO ₃	84*	—	100–150	2,33	—	—
K ₄ Fe(CN) ₆ · 3H ₂ O	86	—	70, –3H ₂ O	1,94	12,0	34,0
Нитроаммофос	110	174	225	1,50	—	—
Na ₂ C ₂ O ₄	110*	250	> 400	2,34	—	—
CS(NH ₂) ₂	130*	182	—	1,41	—	—
NaCl	160	801	Кип. 1465	2,16	—	—
LiNO ₃	180	253	600	2,36	22,0	85,5
Дициандиамид	190*	208	Разл.	1,40	—	—
Смола КФЖ	195	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	210	884	—	2,70	—	—
KBr	290	734	—	2,75	—	—
KCl	290	771	Кип. 1380	1,99	1,0	63,0
NaF	300*	996	Кип. 1787	2,79	—	—
K ₂ SO ₄	370*	1069	> 2000	2,66	—	—

эритрит до концентрации 100 мг/см³ практически не замедляет скорости горения.

Хорошими ингибирующими свойствами обладают аммонийные соли, из которых большой практический интерес представляет сульфат аммония, поэтому был исследован ряд смесей с сульфатом аммония. Следующими по эффективности являются карбонаты. Из индивидуальных солей составались бинарные и многокомпонентные смеси.

Предельные концентрации, коэффициенты аддитивности и эффективности смесей антипиренов приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, в некоторых смесях наблюдалась неаддитивность по сравнению с индивидуальными солями. Самые высокие коэффициенты аддитивности и эффективности имеет смесь Na₂CO₃ · 10H₂O (50) + K₂Cr₂O₇ (50), но ее предельная концентрация несколько выше, чем у (NH₄)₂HPO₄ (50) + NH₄I (50). Хорошими показате-

Таблица 2. Предельная концентрация, коэффициенты аддитивности и эффективности смесей антипиренов

Смесь (концентрация, % масс.)	C_k , мг/см ³	$K_{адл}$	$K_{эф}$	Наличие эффекта
(NH ₄) ₂ SO ₄ (95) + пентаэритрит (5)	15	1,32	1,27	Синергизм
(NH ₄) ₂ SO ₄ (95) + гидрохинон (5)	15	1,33	1,27	То же
(NH ₄) ₂ SO ₄ (98) + гидрохинон (2)	15	1,29	1,27	«
(NH ₄) ₂ SO ₄ (50) + (NH ₄) ₂ HPO ₄ (50)	16	1,06	0,94	Аддитивность
(NH ₄) ₂ SO ₄ (95) + пирокатехин (5)	17	1,17	1,11	Синергизм
(NH ₄) ₂ SO ₄ (80) + клей Methylan (20)	17	1,38	1,11	То же
(NH ₄) ₂ SO ₄ (33,3) + (NH ₄) ₂ HPO ₄ (33,3) + NH ₄ I (33,3)	18	0,99	0,83	Аддитивность
(NH ₄) ₂ SO ₄ (98) + модифицированный крахмал (2)	21	0,88	0,86	Антагонизм
(NH ₄) ₂ SO ₄ (50) + NH ₄ HPO ₄ (50)	22	0,99	0,86	Аддитивность
(NH ₄) ₂ SO ₄ (80) + CO(NH) ₂ (20)	22	1,02	0,86	То же
(NH ₄) ₂ SO ₄ (98) + КМЦ (2)	22	0,88	0,86	Антагонизм
(NH ₄) ₂ SO ₄ (95) + резорцин (5)	24	0,83	0,79	То же
(NH ₄) ₂ SO ₄ (50) + NH ₄ Cl (50)	26	0,93	0,73	Аддитивность
(NH ₄) ₂ SO ₄ (95) + клей Methylan (5)	26	0,77	0,74	Антагонизм
(NH ₄) ₂ SO ₄ (95) + H ₃ BO ₃ (5)	26	0,76	0,73	То же
(NH ₄) ₂ SO ₄ (95) + сахар (5)	31	0,64	0,61	«
(NH ₄) ₂ SO ₄ (50) + K ₂ CO ₃ (50)	330	0,10	0,05	«
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (50) + NH ₄ I (50)	12	1,43	1,25	Синергизм
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (75) + меламин (25)	12	1,44	1,25	То же
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O (50) + K ₂ Cr ₂ O ₇ (50)	15	2,36	1,87	«
NH ₄ Br (50) + NH ₄ I (50)	16	1,15	1,06	«
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (50) + NH ₄ Br (50)	16	0,99	0,94	Аддитивность
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O (50) + K ₂ CO ₃ (50)	17	1,13	1,00	Синергизм
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (95) + модиф. крахмал (5)	18	1,06	0,83	Аддитивность
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (95) + гидрохинон (5)	18	1,55	0,83	Синергизм
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (20) + NH ₄ I (80)	18	1,04	0,83	Аддитивность
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (50) + NH ₄ Cl (50)	19	1,08	0,79	То же
NH ₄ H ₂ PO ₄ (45) + NH ₄ Br (55)	24	0,93	0,71	«
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O (50) + K ₂ CO ₃ (50)	24	1,08	0,92	«
NaHCO ₃ (50) + K ₂ CO ₃ (50)	27	0,98	0,81	«
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (75) + H ₃ PO ₄ (25)	34	0,51	0,44	Антагонизм
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O (50) + K ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O (50)	38	0,72	0,63	То же
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (50) + K ₂ CO ₃ (50)	47	0,38	0,32	«
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (50) + NaHCO ₃ · 3H ₂ O (50)	55	0,38	0,27	«
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (30) + NH ₄ I (30) + NH ₄ Br (30) + меламин (10)	23	0,82	0,65	«
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O (75) + H ₃ BO ₃ (25)	21	1,03	0,81	Аддитивность
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O (25) + (NH ₄) ₂ HPO ₄ (65) + меламин (10)	31	0,53	0,48	Антагонизм

лями обладает также смесь (NH₄)₂HPO₄ (75) + меламин (25). Здесь и далее в скобках указана концентрация компонентов в смеси (% масс.).

На рис. 2 приведена предельная концентрация раствора NH₄I + (NH₄)₂HPO₄ в зависимости от содержания (NH₄)₂HPO₄. Из рисунка следует, что оптимальная концентрация гидрофосфата аммония в смеси составляла 50 %.

Обсуждение результатов

Механизм горения древесины можно описать следующим образом [9]. При повышении температуры до 125 °С из древесины испаряется влага, а дальнейшее увеличение температуры приводит к выделению летучих веществ. Продукты разложения древесины при температуре ниже 250 °С в основном содержат водяной пар, диоксид углерода и неболь-

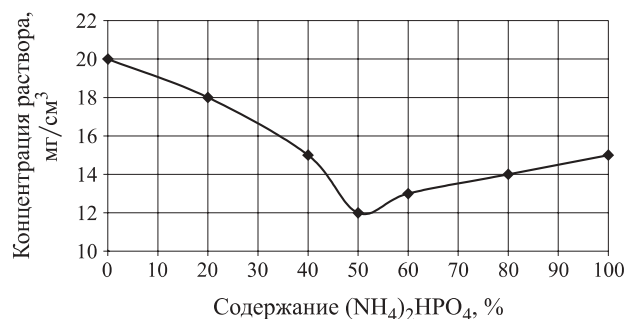


Рис. 2. Предельная концентрация раствора $\text{NH}_4\text{I} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в зависимости от содержания $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

шое количество горючих газов, поэтому они не способны гореть.

В диапазоне температур от 250 до 260 °С выделяется большое количество оксида углерода и метана и начинается устойчивое горение пиролизуемых летучих продуктов. После воспламенения за счет тепла пламени температура верхнего слоя древесины повышается до 290–300 °С. При этом наблюдается максимальный выход газообразных продуктов и наибольшая высота пламени.

Перед фронтом пламени при перемещении его по полоске бумаги температура повышается и происходит разложение антипиренов. Действие антипиренов в большой степени зависит от температуры разложения и наличия кристаллизационной воды. Кристаллизационная вода, как правило, переходит в газовую фазу при температуре менее 300 °С. Если образование негорючих газов при разложении антипирена происходит до этой же температуры, то антипирен работает эффективно.

Из табл. 1 видно, что наиболее эффективными антипиренами являются аммонийные соли. Из солей щелочных металлов наиболее высокую ингибирующую способность имеют тетраборат натрия, карбонат и оксалат калия.

Карбонат аммония не воздействует на пламя, так как при распространении пламени по полоске бумаги на расстоянии несколько миллиметров впереди фронта пламени температура бумаги превышает температуру его разложения (58 °С), поэтому испарение карбоната аммония происходит еще до подхода фронта пламени.

У наиболее эффективных антипиренов, приведенных в верхней части табл. 1, температуры плавления или разложения довольно низкие. Высокие температуры плавления имеют только тетраборат натрия, карбонаты калия и натрия. Когда концентрация карбоната калия в водном растворе близка к предельной, происходит гетерогенное горение.

Водный раствор карбоната натрия при испарении с поверхности полоски бумаги, скорее всего, превращается в гидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который при

температуре 34,5 °С плавится в кристаллизационной воде, выделяя гидраты с меньшим содержанием воды [10]. Однако при этом связанная вода остается, и при нагревании, вероятно, выделяется еще какое-то ее количество, поэтому карбонат натрия обладает хорошими характеристиками. Аналогично работает тетраборат натрия, который имеет также большое количество связанной воды. Гидрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ плавится при 75 °С, затем вспучивается, теряя кристаллизационную структуру и переходя в стекловидную массу [10].

Действие антипиренов сказывается как на газовом горении, так и на конденсированной фазе. Образовавшийся на поверхности древесины кокс затрудняет ее горение. В нашем случае изучалось распространение пламени по полоске тонкой бумаги, поэтому образующийся на ее поверхности кокс в малой степени влиял на пламя. Вероятнее всего тушение происходило в газовой фазе.

На рис. 3 приведены термограммы потери массы аммонийных солей при нагревании их до температуры 1000 °С. Как известно, аммонийные соли при нагревании выделяют аммиак. Согласно [11] гидрофосфат аммония при нагревании разлагается на аммиак и фосфорные кислоты, а при температуре 130–140 °С образуется дигидрофосфат аммония и аммиак. Механизм разложения дигидрофосфата аммония и гидрофосфата аммония при температурах до 300 °С можно представить следующим образом:



В предположении, что весь аммиак переходит в газовую фазу до достижения температуры 350 °С,

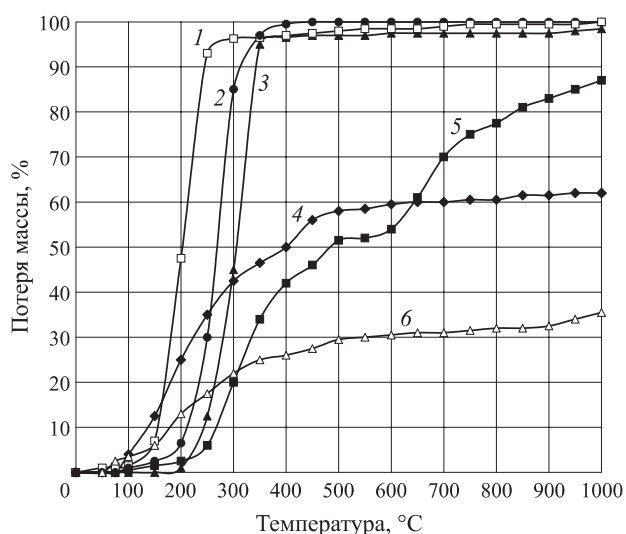


Рис. 3. Термограммы потери массы аммонийных солей при нагревании их до температуры 1000 °С: 1 — NH_4I ; 2 — NH_4Cl ; 3 — NH_4Br ; 4 — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 5 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 6 — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Таблица 3. Количество молекул аммиака, испарившихся в газовую фазу, при нагревании до 350 °С из 1 мм³ пропитанной аммонийной солью бумаги

Смесь (концентрация, % масс.)	C_k , мг/см ³	Кол-во $NH_3 \cdot 10^{16}$	Наличие эффекта
$(NH_4)_2HPO_4$ (100)	15	1,8	—
$(NH_4)_2SO_4$ (100)	19	2,2	—
NH_4Br (100)	20	2,0	—
NH_4I (100)	20	1,0	—
$NH_4H_2PO_4$ (100)	25	1,9	—
NH_4Cl (100)	33	12,0	—
$(NH_4)_2HPO_4$ (50) + NH_4I (50)	12	0,9	Синергизм
$(NH_4)_2HPO_4$ (75) + $C_3H_6N_6$ (25)	12	1,01	То же
$(NH_4)_2SO_4$ (50) + $(NH_4)_2HPO_4$ (50)	16	1,9	Аддитивность
NH_4Br (50) + NH_4I (50)	16	1,0	Синергизм
$(NH_4)_2HPO_4$ (50) + NH_4Br (50)	16	1,7	Аддитивность
$(NH_4)_2SO_4$ (33,3) + $(NH_4)_2HPO_4$ (33,3) + NH_4I (33,3)	18	1,7	То же
$(NH_4)_2HPO_4$ (20) + NH_4I (80)	18	1,6	«
$(NH_4)_2HPO_4$ (50) + NH_4Cl (50)	19	3,5	«
$NH_4H_2PO_4$ (50) + NH_4Br (50)	19	1,7	«
$(NH_4)_2SO_4$ (50) + NH_4HPO_4 (50)	22	2,8	«
$(NH_4)_2SO_4$ (80) + $CO(NH_2)_2$ (20)	22	2,9	«
$(NH_4)_2SO_4$ (45) + NH_4HPO_4 (55)	22	2,1	«
$(NH_4)_2HPO_4$ (75) + H_3PO_4 (25)	24	2,4	Антагонизм
$(NH_4)_2SO_4$ (50) + NH_4Cl (50)	26	4,6	Аддитивность

были проведены расчеты по определению количества аммиака, испарившегося в газовую фазу, индивидуальных аммонийных солей при их предельной концентрации в растворе. Результаты расчетов приведены в табл. 3, из которой видно, что число молекул аммиака с учетом погрешностей измерения для приведенных веществ практически одинаково, за исключением хлорида и иодида аммония.

Иодид аммония до температуры 350 °С возгоняется практически полностью и, вероятно, диссоциирует, поэтому пламя ингибируется не только аммиаком, но и атомами иода, что приводит к уменьшению количества аммиака в предельной концентрации.

Большое количество аммиака в тушащей концентрации хлорида аммония обусловлено тем, что при температуре 338 °С он разлагается на аммиак и хлороводород, которые частично соединяются в газовой фазе обратно в хлорид аммония [10]. Кроме того, вполне вероятно, что образование большего количества HCl по сравнению с аммиаком (более чем в два раза) снижает ингибирующую способность последнего.

Следовательно, можно утверждать, что тушение пламени аммонийными солями происходит в газовой фазе и количества молекул аммиака от $1,8 \cdot 10^{16}$ до $2,2 \cdot 10^{16}$, выделяемого при нагревании до 350 °С из 1 мм³ бумаги в газовую фазу, достаточно, чтобы пламя не распространялось по бумаге.

Как известно, эффективность галогенсодержащих веществ одинакового строения снижается в такой последовательности: I > Br > Cl > F. Такая же последовательность наблюдается и в наших экспериментах.

Бромсодержащие вещества по сравнению с соответствующими соединениями хлора обладают лучшей ингибирующей способностью, что объясняется большей скоростью выделения бромоводорода в узком диапазоне температур и, как следствие, его высокой концентрацией в пламени, в то время как хлороводород выделяется постепенно и в широком интервале температур [12].

Таким образом, во избежание возгорания древесины нельзя допускать первоначального возгорания горючих летучих продуктов разложения. Для этого необходимо предотвратить нагрев древесины до температуры 250 °С либо, если это все же произошло, — ввести газовые ингибиторы. Анализ табл. 1 свидетельствует о том, что эффективно работающие ингибиторы имеют низкие температуры разложения, что приводит к образованию при таких температурах негорючих газов.

При высыхании введенных в дерево растворов смесей происходит совместная перекристаллизация солей и, вероятно, изменяется температура плавления смеси антипиренов, что может привести к неаддитивным процессам.

Как уже говорилось выше, прекращение горения бумаги обусловлено в первую очередь ингибированием газофазного горения, поэтому принципы неаддитивных процессов при этом должны проявляться и в наших экспериментах. Так, анализируя табл. 2, можно заметить, что аддитивность характерна для смесей, состоящих только из аммонийных солей или карбонатов щелочных металлов, а антагонизм проявляется в смесях аммонийных солей с солями щелочных металлов. Такая аналогия прослеживается при тушении газовых пламен порошковыми ингибиторами [8]. Смесь гидрокарбоната

натрия с дихроматом калия, так же как и для порошковых ингибиторов, дает синергетический эффект. Небольшие добавки пентаэритрита и гидрохинона к сульфату аммония также приводят к синергетическому эффекту. Как известно, то же самое наблюдается и у тетрабората натрия и борной кислоты.

Из табл. 3 видно, что для смесей, обладающих синергизмом, количество аммиака, выделяющегося при распространении пламени по полоске бумаги, меньше, чем для смесей, проявляющих антагонизм или аддитивность.

Широкое распространение получил пропиточный состав для поверхностной обработки древесины МС на основе гидрофосфата и сульфата аммония. Как следует из табл. 2, смесь этих солей обладает аддитивностью, но при этом увеличивается их предельная концентрация. Этот недостаток компенсируется тем, что этот состав по сравнению с гидрофосфатом аммония дешевле.

Синергизм зависит от соотношения в антипиренах азота и фосфора, что объясняется образованием в процессе термического разложения связей Р–N, облегчающих фосфорилирование и усиливающих действие антипиренов как катализаторов дегидратации. Для смеси ортофосфорная кислота – карбамид – дициандиамид минимальная горючесть при фиксированной доле фосфора достигается при N/P = 5...8. Было установлено, что карбамид и меламин замедляют скорость горения, причем меламин, имеющий большую долю азота, несколько активнее в снижении горючести [13].

Анализируя рис. 2, можно заключить, что синергизм смеси иодида аммония и гидрофосфата аммония проявляется при увеличении концентрации гидрофосфата аммония с 30 до 90 %. При этом следует отметить, что оптимальный состав содержит равное количество компонентов.

Как известно, оксид сурьмы (III), не являясь антипиреном, усиливает воздействие других антипиренов в газовой фазе. Синергизм проявляется в смесях оксида сурьмы (III) с галогенами. Объясняется это тем, что при нагревании образуются галогениды сурьмы. Температура кипения SbCl_3 и SbBr_3 составляет соответственно 221 и 228 °C. В сочетании

с сурьмой огнезащитная способность бромсодержащих соединений выше, чем хлорсодержащих. Обычно сурьму и галоген используют в соотношении 1:3. Атомы металлов переменной валентности действуют в газовой фазе, являясь ловушками активных центров цепных реакций горения [13].

Установлено, что эффективность синергетического действия оксидов металлов убывает в такой последовательности: $\text{SeO}_2 > \text{Sb}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2 > \text{ZnO} > \text{MoO}_3$. Этот ряд совпадает с ростом энергии связи металл – кислород и металл – галогид [12].

Фосфор- и борсодержащие антипирены способны предотвратить тление материалов после прекращения горения и уменьшить возможность их повторного возгорания, так как карбонизованный слой, содержащий фосфор, устойчив к длительному нагреванию.

Синергетическое действие фосфор- и галогидсодержащих антипиренов обусловлено усилением карбонизации и ингибированием цепных процессов в пламени. Хлориды фосфора более летучи, чем соответствующие бромиды, и, следовательно, их эффективность значительно ниже [15].

Выводы

Эффективность антипиренов зависит от температуры плавления или разложения. Антипирены, имеющие низкие температуры разложения, образуют при этих температурах негорючие газы и тем самым предотвращают распространение пламени.

Ингибирование горения пористых материалов в основном происходит в газовой фазе, куда поступают горючие газы при нагревании материалов, при этом карбонизованный слой увеличивается из-за недостатка кислорода, что также эффективно сдерживает горение.

Неаддитивные эффекты воздействия смесей солей аналогичны воздействию смесей ингибиторов на газовые пламена. Аддитивность наблюдается у смесей, состоящих только из аммонийных солей или карбонатов щелочных металлов; антагонизм проявляется в смесях аммонийных солей с солями щелочных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корольченко А. Я., Петрова Е. А. Современные средства огнезащиты древесины // Рос. хим. ж. — 2003. — Т. 47, № 4. — С. 49–54.
2. Балакин В. М., Полищук Е. Ю. Азотфосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов (литературный обзор) // Пожаровзрывобезопасность. — 2008. — Т. 17, № 2. — С. 43–51.
3. Леонович А. А., Шалун Г. Б. Огнезащита древесных плит и слоистых пластиков. — М.: Лесная промышленность, 1974. — 128 с.
4. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. и др. Эффективность и механизм действия двух огнезащитных систем для древесины // Пожаровзрывобезопасность. — 2007. — Т. 16, № 5. — С. 23–30.

5. Таубкин С. И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов. — М. : Изд-во Мин. ком. хоз. РСФСР, 1960. — 347 с.
6. Sato K., Suzuki K., Sakai Y. et al. Effects of flame retardant on the behavior and temperature profiles of flames spreading over paper // Fire Safety Science : Proceeding of the Fourth International Symposium, 1994. — P. 503–514.
7. Анцупов Е. В., Десятков А. В., Федорова В. И. Снижение горючести пористых материалов // Вестник КазГУ. Сер. хим. — 2000. — № 3. — С 123–131.
8. Анцупов Е. В. Синергизм и антагонизм в смесях порошковых ингибиторов в пропановоздушных пламенах // Хим. физ. — 2010. — Т. 29, № 1. — С. 64–69.
9. Холм С., Калиониemi П. И. Изучение физико-механических свойств древесины при огневом воздействии // В сб. : Огнестойкость конструкций с применением металла, асбестоцемента, пластмасс, клееной древесины и других эффективных материалов. — М. : Стройиздат, 1985. — С. 119–128.
10. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М. : Химия, 1974. — 406 с.
11. Калниньш А. Я. и др. Консервирование и защита лесоматериалов : справочник. — М. : Лесная промышленность, 1971. — 421 с.
12. Воробьев В. А., Андрианов Р. А., Ушков В. А. Горючесть полимерных строительных материалов. — М. : Стройиздат, 1978. — 224 с.
13. Леонович А. А. Огнезащита древесины и древесных материалов. — СПб. : ЛТА, 1994. — 148 с.
14. Moos E. K., Skinner D. Y. Modified isocyanurate Foams. Part. 2 // J. Ceel. Plast. — 1977. — Vol. 13, No. 4. — P. 276–280.
15. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. — М. : Химия, 1976. — 160 с.

Материал поступил в редакцию 11 июля 2011 г.

Электронные адреса авторов: antsupov07@rambler.ru; rsm@amik.ru.



Издательство «ПОЖНАУКА»

ВНИМАНИЕ! Распространяется БЕСПЛАТНО!



А. Я. Корольченко, О. Н. Корольченко
СРЕДСТВА ОГНЕ- и БИОЗАЩИТЫ
 Изд. 3-е, перераб. и доп. — 2010. — 250 с.

В третье издание внесены существенные изменения: включена глава, посвященная механизму огнебиозащиты древесины, расширена глава по анализу требований, содержащихся в нормативных документах по средствам огнезащиты, и их применению в практике строительства. Приведена информация ведущих производителей средств, предлагаемых на отечественном рынке для огнезащиты: древесины (пропитки, лаки и краски), несущих металлических конструкций (средства для конструктивной огнезащиты, огнезащитные штукатурки, вспучивающиеся покрытия), воздуховодов, кабелей и кабельных проходок, ковровых покрытий и тканей. Представлены также биозащитные составы для древесины.

Информация о средствах огне- и биозащиты включает данные о рекомендуемых областях их применения, эффективности, технологии нанесения, организации-производителях.

Издание предназначено для работников проектных организаций, специалистов в области огне- и биозащиты и пожарной безопасности.

121352, г. Москва, а/я 43; тел./факс: (495) 228-09-03; e-mail: mail@firepress.ru