

3. *Страхов В.Л., Гаращенко А.Н., Рудзинский В.П.* Математическое моделирование работы и определение комплекса характеристик вспучивающейся огнезащиты // Пожаровзрывобезопасность. – 1997. – Т. 6, № 3. – С. 21-30.
4. *Суханов А.В., Каледин В.О., Гаращенко А.Н., Мараховский С.С.* Принципы конструирования пожаробезопасных конструкций из полимерных композиционных материалов // Труды IV Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести». – Вологда: Изд-во ВоГТУ, 2011. – С. 157-161.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Л.П. Милешко.

Гаращенко Анатолий Никитович – ОАО «ЦНИИ специального машиностроения»; e-mail: a.n.gar@mail.ru; 141371, г. Хотьково, Московская обл., ул. Заводская; тел.: 89037230568; д.т.н.; в.н.с.

Каледин Владимир Олегович – e-mail: kaledinvl@mail.ru; к.т.н.; начальник отделения.

Рудзинский Владимир Петрович – НИИ прикладной математики и механики при Национальном исследовательском Томском государственном университете; e-mail: rvp@arto.ru; 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; к.т.н.; с.н.с.

Garashchenko Anatoly Nikitovich – ОАО “Central Research Institute of Special Machinery”; e-mail: a.n.gar@mail.ru; Zavodskaya street, Khotkovo, Moscow Region, 141371, Russia; phone: +79037230568; dr. of eng. sc.; leading research.

Kaledin Vladimir Olegovich – e-mail: kaledinvl@mail.ru; cand. of eng. sc.; chief of department.

Rudzinsky Vladimir Petrovich – Research Institute of Applied Mathematics and Mechanics attached to National Research Tomsk State University; e-mail: rvp@arto.ru; 30, Prospect Lenina, Tomsk, 634050, Russia; cand. of eng. sc.; senior research.

УДК 614.841.1

Е.Н. Покровская, А.А. Кобелев, Ф.А. Портнов, Д.А. Корольченко

ДЫМООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

С целью снижения дымообразующей способности древесины при пожаре изучено влияние различных неорганических и органических кислот фосфора, а также некоторых кремнийорганических соединений на дымообразующую способность древесины. С помощью методов адсорбции воды, ИК-Фурье спектроскопии и элементного анализа исследованы свойства поверхностного карбонизованного слоя и установлено их влияние на количество выделившегося дыма.

В присутствии диэтилфосфита, диметилфосфита и полифосфата аммония (ПФА-1) древесина переходит в группу материалов с умеренным дымообразованием “Д2” (согласно “Техническому регламенту о требованиях пожарной безопасности”).

Показано, что снижение дымообразующей способности древесины связано с изменениями в пористой структуре угля, изменением соотношения карбоксильных и гидроксильных групп, а также содержанием элементных фосфора и кремния в поверхностном карбонизованном слое.

Древесина; дымообразующая способность; элементоорганические соединения; эфиры фосфористой кислоты; кремнийорганические соединения; поверхностное модифицирование; поверхностный карбонизованный слой; диэтилфосфит; диметилфосфит.

E.N. Pokrovskaya, A.A. Kobelev, F.A. Portnov, D.A. Korolchenko

SMOKE GENERATION PROPERTY OF WOOD MATERIALS IN CASE OF SURFACE MODIFICATION BY ORGANOELEMENTAL COMPOUNDS

The effect of different inorganic and organic acids of the phosphorus, and some of the organosilicon compounds on the smoke generation property of the wood was studied in order to reduce the smoke generation of the wood in the fire. The properties of the carbonized surface layer are examined by the methods of the water adsorption, IR spectroscopy and elemental analysis, and the influence of that properties on the amount of released smoke were studied as well.

The wood is changed a group of materials to the medium smoke generation "D2" (according to "Technical regulations on fire safety requirements") in the presence of diethyl phosphite, dimethyl phosphite and ammonium polyphosphate (APP-1) wood enters into.

It is shown that the reduction of the smoke generation of the wood is related to the changes in the porous structure of coal, ratio of the carboxyl and hydroxyl groups, and the contents of the elemental phosphorus and silicon in the carbonized surface layer.

Wood; smoke generation property; organoelemental compounds; organic acids of phosphorus; organosilicon compounds; surface modification; surface carbonized layer; dimethyl phosphite; diethyl phosphite.

Согласно статистическим данным [1], в период с 2008 по 2011 гг. ежегодно в России на пожарах гибло от 12 до 15 тысяч людей. При этом 70–75 % погибло по причине отравления токсичными продуктами сгорания. Отравление на пожаре происходит по причине задержки эвакуации, одной из основных причин которой является задымление на путях эвакуации. Дым является одним из опасных факторов пожара. Опасность возникает в результате ухудшения видимости в задымленной среде, токсического и раздражающего действия продуктов сгорания, а также психологического воздействия.

Предотвратить возникновение пожара от малокалорийных источников загорания, а также ограничить возникновение и воздействие на людей опасных факторов пожара, в случае его возникновения, способны антипирены – пропиточные огнезащитные составы. Наиболее эффективными антипиренами для древесины являются составы на основе фосфорорганических соединений [2]. Для достижения комплексного защитного эффекта в состав вводятся кремнийорганические добавки, которые защищают древесину от воздействия влаги и биокоррозии [3].

Известно, что даже самые эффективные современные составы, с точки зрения подавления воспламенения и распространения пламени по поверхности древесины, незначительно влияют на дымообразующую способность древесины, а также на токсичность продуктов сгорания. В некоторых случаях эти характеристики в присутствии антипиренов даже возрастают. Таким образом, в случае возгорания огнезащищенной древесины, сохраняется опасность воздействия данных ОФП на людей. Поэтому исследования, направленные на поиск антипиренов, способных понизить дымообразующую способность древесины, являются актуальными.

Испытания дымообразующей способности огнезащищенной древесины проводились по стандартной методике [4].

Испытания проводились в режиме тления при тепловом потоке 20 кВт/м^2 . В результате определялся коэффициент дымообразования D_m , потеря массы образцов при тлении Δm . Время экспозиции образца определялось по достижении минимального светопропускания T_k и варьировалось в пределах 210–300 с.

Испытания проводились для образцов древесины, покрытой неорганическими и органическими эфирами кислот фосфора. Концентрации всех растворов – 20 % по массе. Из кремнийорганических соединений использовались полифенилметилси-

локсан и тетроэтоксисилоксан – 20 % растворы по массе в ацетоне. Результаты испытаний дымообразующей способности огнезащищенной древесины представлены в табл. 1.

Дымообразующая способность древесины в присутствии эфиров фосфористой кислоты снижается в 5 раз в случае применения диэтилфосфита и в 1,5–2 раза для остальных эфиров фосфористой кислоты и кремнийорганических соединений. Древесина в присутствии диэтилфосфита, диметилфосфита, и полифосфата аммония (ПФА-1) переходит в группу Д2 по дымообразующей способности – материалы с умеренной дымообразующей способностью [5]. Потеря массы для образцов древесины в присутствии эфиров фосфористой кислоты на 10–20 % меньше, чем для исходной древесины и древесины в присутствии ПФМС и ТЭОС, что указывает на огнезащитное действие фосфорсодержащих соединений и на отсутствие такового у кремнийсодержащих соединений.

При изменении плотности падающего теплового потока, при испытаниях на дымообразующую способность, коэффициент для всех образцов возрастает до момента воспламенения древесины при тепловом потоке 20–25 кВт/м². В режиме пламенного горения дымообразование древесины снижается (рис. 1).

Таблица 1

Результаты исследований дымообразующей способности древесины в присутствии некоторых фосфор-, кремнийсодержащих соединений

№ п/п	Вещество	Q, кВт/м ²	T, °C	Δm, %	D _m , м ² /кг
1	Диметилфосфит	20	315	76	510–550
2	Диэтилфосфит			68	160–200
3	Дипропилфосфит			76	640–680
4	Дибутилфосфит			78	600–640
5	Дифенилфосфит			79	740–780
6	ПФА-1	20	315	71	400–440
7	ПФА-2			80	820–860
8	ПФА-201			84	730–770
9	Полифенилметилсилоксан			85	800–840
10	Тетроэтоксисилоксан			85	610–650
11	Исходная древесина			87	970–1030

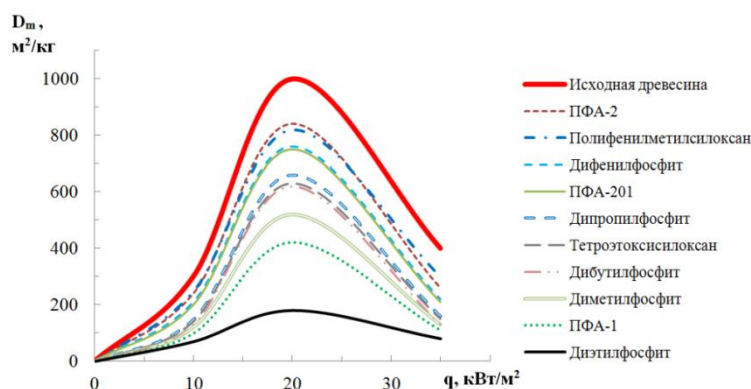


Рис. 1. Зависимость коэффициента дымообразующей способности древесины (D_m) в присутствии различных фосфор-, кремнийсодержащих соединений от плотности падающего теплового потока (q)

Изменение поверхностного слоя в процессе тления изучалось методом адсорбции по методике [6]. В качестве объекта исследований применялся поверхностный углистый слой древесины в присутствии выбранных антипиренов. Эксперимент показал, что удельная поверхность углистого слоя после тления древесины зависит от природы поверхностного модификатора. Наименьшая удельная поверхность углей получается в результате применения диэтилфосфита, а наибольшая – дибутилфосфита, что имеет прямую корреляцию с исследованиями дымообразующей способности. С увеличением размера капилляров происходит большая диффузия (рис. 2). Неорганические фосфаты имеют больший диаметр капилляров и больший коэффициент дымообразования. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований методом адсорбции воды поверхностного карбонизованного слоя, образующегося в результате терморазложения предварительно модифицированной древесины

№ № п/п	Вещество	$a_m, \%$	$S_{уд}, м^2/г$	$V, см^3/г$
1	ПФА-1	188	6413	1,87
2	ПФА-2	219	7471	2,19
3	Диэтилфосфит	155	5288	1,55
4	Дифенилфосфит	163	5560	1,63
5	Тетроэтоксисилоксан	159	5424	1,59
6	Полифенилметилсилоксан	213	7266	2,13
7	Контрольный образец	280	9552	2,8

Изучение ИК-спектров карбонизованного поверхностного слоя (рис. 3, 4) позволило выяснить, что во всех случаях после испытаний по определению дымообразующей способности, при тепловом потоке 20 кВт/м^2 и температуре $315 \text{ }^\circ\text{C}$, наблюдается следующее: происходит образование карбоксильных групп, которые подтверждаются полосами поглощения $1158, 1690$ и 1700 см^{-1} , в то же время происходит уменьшение концентрации групп ОН- в модифицированных образцах относительно исходной древесины. Кроме того, наблюдаются полосы поглощения (1600 см^{-1}), указывающие на прохождение процесса графитирования (образование углеродистых структур). Величина коэффициента дымообразования снижается при увеличении содержания карбоксильных групп (1700 см^{-1}) и уменьшении содержания гидроксильных групп ($2600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$). Для неорганических полифосфатов значение коэффициента дымообразующей способности зависит от степени полимеризации и содержания P_2O_5 и является обратно пропорциональной величиной.

Данные элементного анализа (табл. 3) показывают, что при модифицировании древесины диэтилфосфитом наблюдается наибольшее процентное содержание фосфора в поверхностном карбонизованном слое. Происходит изменение содержания карбоксильной группы относительно исходной древесины, что свидетельствует о том, что диэтилфосфит в поверхностном карбонизованном слое препятствует дальнейшему её разложению.

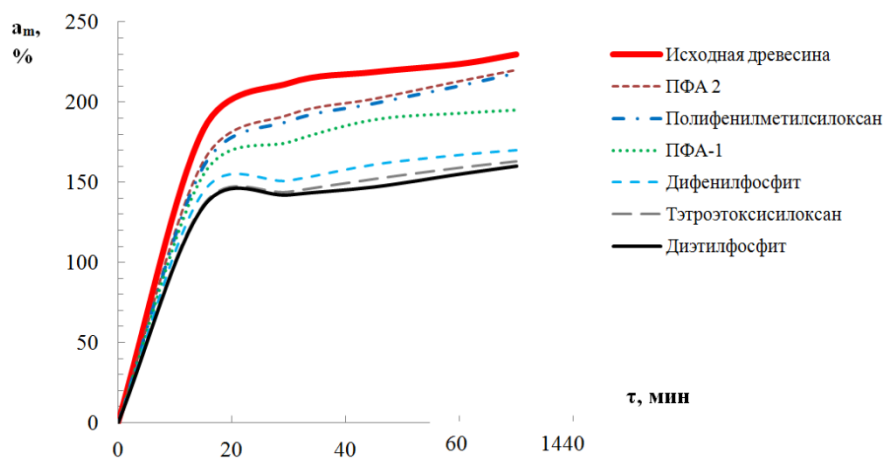


Рис. 2. Экспериментальные изотермы адсорбции воды на поверхности карбонизованных слоев в присутствии выбранных фосфор-, кремнийсодержащих соединений: a_m – привес, %; τ – время экспозиции, мин

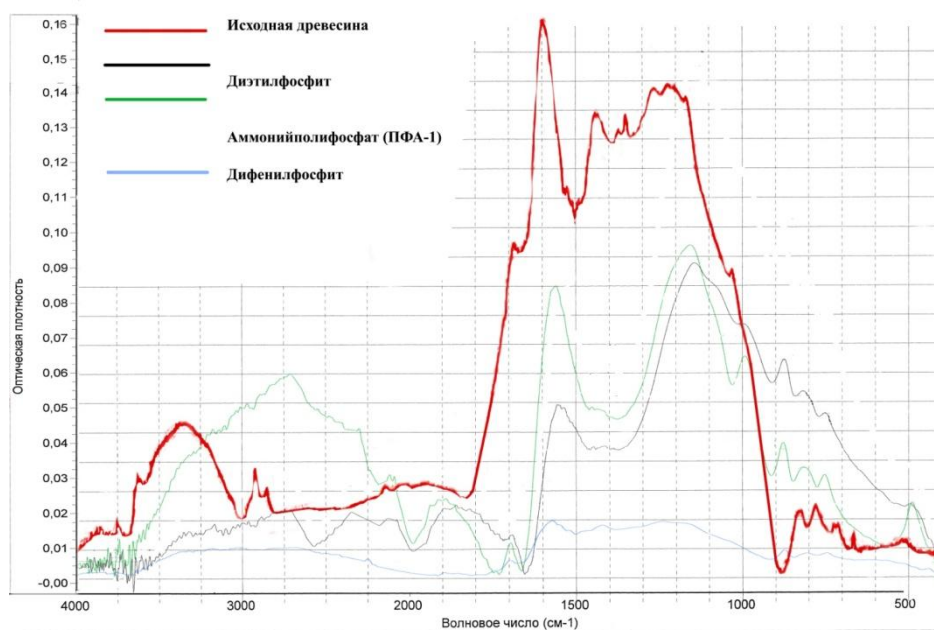


Рис. 3. ИК-спектры карбонизованного поверхностного слоя древесины в присутствии фосфорсодержащих соединений

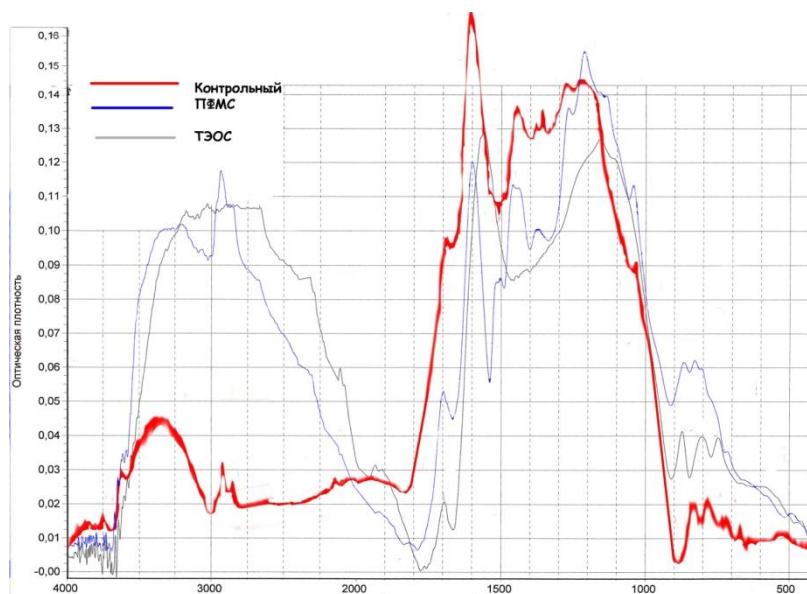


Рис. 4. ИК-спектры карбонизованного поверхностного слоя древесины в присутствии кремнийсодержащих соединений

Таблица 3

Элементное содержание фосфора и кремния в поверхностном коксе

№ п/п	Вещество	Si, %	P, %
1	Диэтилфосфит	1,21	4,28
2	Дифенилфосфит	0,92	0,35
3	Дибутилфосфит	0,32	0,66
4	Полифенилметилсилоксан	0,32	0,14
5	Тетроэтоксисилоксан	0,85	0,24
6	Гексахлортрициклофосфазен	0,71	0,34

Таким образом, снижение дымообразующей способности древесины в присутствии фосфор-кремнийсодержащих соединений зависит от объёма углеводородного радикала, а также природы поверхностных модификаторов. При термическом разложении модифицированной древесины в режиме тления должна образовываться плотная карбонизованная структура с малым количеством капилляров, препятствующая диффузии частиц карбонизованного слоя и неразложившейся древесины в зону тлеющего горения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пожары и пожарная безопасность в 2011 г. Статистический сборник. Статистика пожаров и их последствий. – М.: ВНИИПО МЧС России, 2012. – 137 с.
2. Покровская Е.Н. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементо-органических соединений. – М.: Изд-во АСВ, 2009. – 136 с.
3. Кобелев А.А. Разработка комплексного огнебиозащитного состава на основе соединений, обеспечивающих поверхностную модификацию древесины: Дисс. ... канд. техн. наук. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2012. – 128 с.
4. ГОСТ 12.1044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

5. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. №123-ФЗ “Технический регламент о требованиях пожарной безопасности” (с изм. от 10 июля 2012 г. №117-ФЗ).
6. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. – М.: Мир, 1984. – 592 с.

Статью рекомендовал к опубликованию профессор Б.И. Булгаков.

Покровская Елена Николаевна – ИФО ФГБОУ ВПО «МГСУ»; e-mail: elenapokrovskaya@bk.ru; 129377, Москва, Ярославское шоссе, 26; тел.: 84956846864; кафедра общей химии; д.т.н.; профессор.

Портнов Федор Александрович – e-mail: wastingtimefilmart@gmail.com; тел.: 89169146424; кафедра комплексной безопасности в строительстве; аспирант.

Корольченко Дмитрий Александрович – e-mail: da-vip@mail.ru; тел.: 84957352813; кафедра комплексной безопасности в строительстве; зав. кафедрой; к.т.н.; доцент.

Кобелев Артём Александрович – Академия ГПС МЧС России; e-mail: artemkobelev@gmail.com; 129366, Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; тел.: 84956172611; кафедра пожарной безопасности в строительстве; к.т.н.; преподаватель.

Pokrovskaya Elena Nikolaevna – Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia; e-mail: elenapokrovskaya@bk.ru; 26, Yroslavskoe shosse, Moscow, 129377, Russia; phone: +74956846864; the department of general chemistry; dr. of eng. sc.; professor.

Portnov Fyodor Aleksandrovich – e-mail: wastingtimefilmart@gmail.com; phone: +79169146424; the department of integrated safety in construction; postgraduate student.

Korolchenko Dmitriy Aleksandrovich – e-mail: da-vip@mail.ru; phone: +74957352813; the department of integrated safety in construction; head of department; cand. of eng. sc.; associate professor.

Kobelev Artem Aleksandrovich – State Fire Service Academy of Emercom RF, Moscow, Russia; e-mail: artemkobelev@gmail.com; 4, Borisa Galushkina street, Moscow, 129366, Russia; phone: +74956172611; the department of fire safety in construction; cand. of eng. sc.; lecturer.

УДК 620.1.08: 621.18.08: 614

М.Ю. Сербиновский, А.В. Алтынов, М.В. Алтынова, Н.Е. Алтынова

СТЕНД ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Создан стенд, позволяющий проводить высокотемпературные (до 1200 °С) испытания материалов и покрытий на длительную термическую стойкость, трещиностойкость и стойкость к отслаиванию в скоростном газовом потоке, при свободном или заданном короблении образца; на стойкость к вибрациям и стабильность теплотехнических параметров при конвективном и радиационном нагреве, на отражающую способность поверхности образцов при радиационном нагреве, на износостойкость образцов при высокой температуре в заданной газовой среде с высоким содержанием абразивных частиц. Кроме того, оценивается коэффициент теплопроводности λ . Испытания проводятся при заданной скорости нагрева и охлаждения, в том числе в условиях термоудара. Стенд включает устройство, моделирующее условия работы материалов и покрытий в системе пылеугольной топливоподачи энергетических котлов.

Стенд предназначен для испытаний материалов и покрытий энергетических котлов и может быть использован для испытаний строительных материалов и покрытий и материалов и покрытий коммунального хозяйства.

Испытательный стенд; высокотемпературные испытания материалов; покрытия; термическую стойкость; конвективный нагрев; радиационный нагрев