

**Алексашин Сергей Владимирович** – ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»; e-mail: alexx1988@list.ru; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; тел.: 89169922221; кафедра технологии вяжущих веществ и бетонов; аспирант.

**Булгаков Борис Игоревич** – e-mail: fakultetst@mail.ru; тел.: 84952874914 (3101); кафедра технологии вяжущих веществ и бетонов; к.т.н.; доцент; профессор кафедры.

**Попова Марина Николаевна** – e-mail: popovavologda@yandex.ru; тел.: 89671455262; кафедра полимерных строительных материалов и прикладной химии; д.х.н.; профессор.

**Alexashin Sergey Vladimirovich** – Moscow State University of Civil Engineering; e-mail: alexx1988@mail.ru; 26, Yaroslavskoe Shosse, Moscow, 129337, Russia; phone: +79169922221; the department of technology of binders and concretes; postgraduate student.

**Bulgakov Boris Igorevich** – e-mail: fakultetst@mail.ru; phone: +74952874914 (3101); the department of technology of binders and concretes; cand. of eng. sc.; associate professor; professor of department.

**Popova Marina Nikolaevna** – e-mail: popovavologda@yandex.ru; phone: +79671455262; the department of polymer construction materials and applied chemistry; dr. of chem. sc.; professor.

УДК 630.432

**В.В. Богданова, Л.В. Радкевич**

### **ЭКОНОМИЧНЫЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДЕРЕВЯННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

*Цель работы – получение устойчивых к хранению, эффективных, экономичных и экологически безопасных огнезащитных составов на основе фосфатов двух- или трёхвалентных металлов для деревянных строительных конструкций. Установлено, что огнезащитная эффективность синтезированных дисперсий зависит от природы металла и соотношения компонентов состава. Так, наиболее высокими показателями огнезащитной эффективности обладает продукт синтеза на основе фосфатов алюминия, представляющий собой смесь рентгеноаморфного продукта, кристаллических фосфата алюминий-аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и дигидрофосфата аммония. Химическим анализом установлено, что суммарное содержание дигидрофосфата аммония в продукте синтеза на основе алюминия составляет около 50%. Сопоставительными исследованиями огнезащитной эффективности жидкостной и дисперсной составляющей продукта синтеза с мольным соотношением  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,2:1$  установлено, что дигидрофосфат аммония, находящийся в растворной части дисперсии, вносит несущественный вклад в его огнезащитные свойства. Одновременно показано, что данная дисперсия обладает высокими огнезащитными свойствами, устойчивостью к хранению, равномерностью и прочностью покрытия, хорошей адгезией к древесине, а также экономически конкурентна.*

*Огнезащитная эффективность; фосфаты металлов; дисперсия.*

**V.V. Bogdanova, L.V. Radkevich**

### **THE ECONOMICAL FIREPROOF COMPOSITIONS FOR WOODEN BUILDING CONSTRUCTIONS**

*The purpose of the work - the reception of fireproof compositions for wooden building constructions, based on the phosphates of two- or three- valence metals, which are stable to storage, effective, economic and ecologically safe. It is established that fireproof effectivity of synthesized dispersions depends on the metal nature and components interrelation in the composition. So, the highest indexes of fireproof effectivity have the product of synthesis, based on the aluminium phosphates, which representing an admixture of the X-ray amorphous product, crystal phosphate of aluminium-ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  and ammonium dihydrogen phosphate. By*

*chemical analysis it is proved that the total maintenance of the ammonium dihydrogen phosphate in a product of synthesis, based on the aluminium compounds, is about 50 %. By comparative researches the fireproof effectivity of the fluid and disperse components of the synthesis product with molar interrelation  $P_2O_5: Al_2O_3 = 8,2:1$  it was established that ammonium dihydrogen phosphate, being in the part of solution dispersion, leads the insignificant contribution to its fireproof properties. It is simultaneously shown that this dispersion characterized by high fireproof properties, stability to storage, uniformity and strength of the coating, good adhesion to wood, and also economically competitiveness.*

*Fireproof effectivity; metals phosphates; dispersion.*

Для огнезащиты древесины и повышения пределов огнестойкости деревянных конструкций применяют огнезащитные составы (огнезащитные пропитки, огнезащитные лаки и краски и т.д.). В качестве огнезащитных пропиток используют различные составы на основе растворимых неорганических солей, их смесей с органическими соединениями. В последние годы для огнезащиты древесины широкое применение получили дисперсии на основе фосфатов металлов-аммония, в том числе огнезащитно-огнетушащий химический состав Метафосил, представляющий собой водную дисперсию фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония [1, 2].

С целью получения более устойчивых к хранению, эффективных, экономичных и экологически безопасных огнезащитных составов для деревянных строительных конструкций в данной работе исследовали продукты синтеза простых фосфатов двух- или трёхвалентных металлов-аммония (Mg, Ca, Zn, Al, Fe и Cr).

Устойчивость к хранению синтезированных продуктов определяли по времени расслоения дисперсий и/или образования кристаллических осадков. Определение огнезащитной эффективности синтезированных продуктов проводили по лабораторной методике с использованием образцов уменьшенного размера, а время поджигания образца составляло 40 секунд. Полученные результаты по калиброванным испытаниям соотносили с ГОСТ 16363-98.

На первом этапе исследовали влияние природы и содержания двух- или трёхвалентных металлов в реакционной смеси на условия проведения синтеза и устойчивость синтезируемых продуктов во времени. Показано, что в ряде случаев (Mg, Ca, Zn) получение фосфатов двухвалентных металлов-аммония удавалось провести без нагревания. Получение фосфатов трехвалентных металлов проходило только при нагревании реакционной смеси до 105-115 °С. Установлено, что дисперсии на основе двухвалентных металлов менее устойчивы во времени по сравнению с продуктами на основе трехвалентных металлов. Дисперсии фосфатов алюминия, железа и хрома не осаждаются длительное время после получения даже в случае увеличения концентрации металла в составе. Наиболее устойчивые к хранению дисперсии получены на основе  $Cr_2O_3$ .

Рентгенографическими исследованиями установлено, что синтезированные продукты состоят в основном из аморфной составляющей, дигидрофосфата аммония и фосфата соответствующего металла, а также в ряде случаев обнаружены фосфаты металлов аммония. Так продукты на основе кальция и магния состоят в основном из  $CaHPO_4$  и  $MgHPO_4$ , а на основе цинка – из  $ZnNH_4PO_4$ . В дисперсиях трехвалентных металлов обнаружены соответственно  $(NH_4)_3Al_5H_6(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$ ,  $NH_4Fe(HPO_4)_2$  и следы  $NH_4Fe_2(HPO_4)_2OH \cdot 2H_2O$ . Предварительно установлено, что синтезированные продукты представляют интерес в качестве огнезащитных средств, так как они образуют расплавы и вспененные структуры в широком интервале температур (200–500 °С), реализующемся в предпламенной зоне конденсированной фазы при термическом разложении и горении древесины. Кроме того, эти соединения являются удобными моделями для исследования механизма огнезащитного действия замедлителей горения, так как на стадии синтеза можно регулировать соотношение оксида металла, фосфора, азота и вводить добавки, изменяющие термические свойства образующихся продуктов.

В табл. 1 представлены данные эксперимента по определению огнезащитной эффективности синтезированных продуктов по отношению к древесине.

Таблица 1

**Показатели огнезащитной эффективности огнезащитно-огнетушащего состава Метафосил и синтезированных продуктов на основе фосфатов двух- или трехвалентных металлов-аммония**

№ п/п	Мольное соотношение $P_2O_5 : MeO(Me_2O_3)$	Расход состава, г/м <sup>2</sup>	Потери массы древесины, %	Время сам. горения (с)	Время тления (с)
	Исх. древесина	–	83,0	79	215
1	12,4 $P_2O_5$ : 3 ZnO: 1 $Al_2O_3$ : 1,7 $SiO_2$	523	20,90	24	–
2	3 $P_2O_5$ : 1 MgO	507	21,9	16	–
3	3 $P_2O_5$ : 1 CaO	469	22,0	17	–
4	3 $P_2O_5$ : 1 ZnO	489	19,61	11	–
5	4 $P_2O_5$ : 1 ZnO	499	19,81	8	–
6	6 $P_2O_5$ : 1 $Al_2O_3$	496	19,41	11	–
7	8,2 $P_2O_5$ : 1 $Al_2O_3$	469	17,76	10	–
8	12,4 $P_2O_5$ : 1 $Cr_2O_3$	486	19,36	35	–
9	8,2 $P_2O_5$ : 1 $Fe_2O_3$	483	22,8	26	–
10	12,4 $P_2O_5$ : 1 $Fe_2O_3$	489	21,76	22	–

Из полученных результатов следует, что огнезащитная эффективность синтезированных продуктов зависит от природы металла и соотношения компонентов состава. По результатам испытаний огнезащитной эффективности продуктов синтеза с использованием двухвалентных металлов установлено, что более высокую огнезащитную эффективность проявляют цинксодержащие фосфаты аммония (образцы 4 и 5). Кроме того, покрытия, образованные этими составами на древесине, отличаются хорошей адгезией и достаточной прочностью.

При изучении зависимости изменения огнезащитной эффективности синтезированных продуктов от содержания трехвалентного металла установлено, что при равном содержании оксида фосфора в системах огнезащитная эффективность состава зависит от природы и содержания в системе трехвалентного металла. Найдено, что хром- и алюминийсодержащие системы (образцы 6, 7 и 8) имеют наиболее высокую огнезащитную эффективность по сравнению с другими: для огнезащитной древесины характерна более низкая потеря массы, а время самостоятельного горения более чем в два раза меньше по сравнению с такими же данными для образца сравнения. При этом важно, что составы на основе алюминия и железа обладают лучшей адгезией к древесине, прочностью и равномерностью по сравнению с хромсодержащими продуктами синтеза. Таким образом, в целом наиболее высокими показателями огнезащитной эффективности обладают продукты синтеза на основе фосфатов алюминий-аммония.

Так как синтезированные продукты содержат дигидрофосфат аммония, обладающий огнезадерживающим эффектом [3], представляло интерес выяснить, какой вклад в ингибирование горения вносят собственно фосфаты алюминий-аммония. Для определения вклада каждого из компонентов в огнезащитную эффективность на примере фосфата алюминия-аммония (состав 7) проведено разделение дисперсии на растворную и нерастворимую части. Установлено, что доля растворенной части составляет 70 %, а нерастворимой – 30 %. Рентгенографическими исследованиями нерастворимой и растворенной частей полученной дисперсии

найденно, что растворная часть состоит в основном из дигидрофосфата аммония, а нерастворимая представляет собой смесь аморфных продуктов и кристаллического  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Древесину обрабатывали таким количеством дигидрофосфата аммония, которое содержится в растворной части состава 7 (привес на древесине 0,75 г). Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Показатели огнезащитной эффективности синтезированной дисперсии на основе и его растворной части**

Состав	Привес на древесине, г	Потери массы древесины, %	Время сам. горения (с)	Время тления (с)
Исх. древесина	–	83,0	79	215
Состав 7	0,11	17,76	10	–
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (в растворной части)	0,075	30,1	38	–
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (с учетом нерастворившегося осадка)	0,059	56,0	46	–

Как видно из представленных данных, при горении потеря массы древесины, обработанной раствором дигидрофосфата аммония, практически в 1,5–1,7 раз выше потери массы древесины, огнезащищенной исходным составом. Вместе с тем, надо отметить, что растворная часть может состоять не только из дигидрофосфата аммония, но и из коллоидных частиц исследуемых продуктов взаимодействия. Для выяснения этого факта растворную часть продуктов синтеза на основе алюминия после высушивания при 100 °С вновь растворяли в том же количестве воды. Установлено, что обратно в раствор переходит 77 % прежде растворенных веществ. Рентгенографическими исследованиями установлено, что оставшийся осадок представляет собой аморфный продукт. Обработка древесины раствором дигидрофосфата аммония с учетом содержания нерастворимого осадка в растворной части (привес на древесине 0,059 г) показало: потеря массы древесины составляет 56 %, время самостоятельного горения – 46 с. Следовательно, высокая огнезащитная эффективность синтезированных дисперсий лишь в небольшой степени обусловлена присутствием дигидрофосфата аммония.

Таким образом, проведенные исследования простых фосфатов двух- или трёхвалентных металлов-аммония показали, что они обладают эффективными огнезащитными свойствами по отношению к древесине, а наиболее эффективна дисперсия на основе фосфатов алюминий-аммония с мольным соотношением  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,2:1$ . Этот состав обладает оптимальными огнезащитными свойствами, высокой устойчивостью к хранению, равномерностью и прочностью покрытия, хорошей адгезией к древесине, а также экономической эффективностью.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Богданова В.В., Кобец О.И., Радкевич Л.В. Пути целенаправленного создания эффективных огнезащитных составов для древесины и лесных горючих материалов // Свиридовские чтения: Сб. статей. – Минск: БГУ, 2005. – Вып. 2. – С. 186-195.
2. Богданова В.В., Кобец О.И. Исследования огнезащитной эффективности составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в зависимости от условий получения // Вестник БГУ. Сер. 2. – 2009. – № 1. – С. 34-39.
3. Таубкин С.И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов. – М.: Изд-во МКХ РСФСР, 1960. – 346 с.

Статью рекомендовал к опубликованию д.х.н., профессор В.В. Егоров.

**Богданова Валентина Владимировна** – Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»; e-mail: bogdanova@bsu.by; 220050, г. Минск, ул. Ленинградская, 14; тел.: 80172264697, 80172784591, 0295552089; лаборатория огнетушащих материалов; зав. лабораторией; д.х.н.; профессор.

**Радкевич Людмила Вячеславовна** – лаборатория огнетушащих материалов; младший научный сотрудник.

**Bogdanova Valentina Vladimirovna** – Scientific Research Institute of Physical-Chemical Problems of the Belarus State University; e-mail: bogdanova@bsu.by; 14, Leningradskaya, Minsk, 220050, Belarus; phones: 80172264697, 80172784591, 0295552089; laboratory extinguishing materials; head of laboratory; dr. of chem. sc.; professor.

**Radkevich Lyudmila Vyacheslavovna** – laboratory extinguishing materials; junior researcher.

УДК 677.027.625(043.3)

**Н.С. Зубкова, М.С. Горин, Н.В. Тимагина, Ю.К. Нагановский**

### **ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ С КОМПЛЕКСОМ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ**

*Термостойкая, огнестойкая спецодежда, используемая для защиты от термических рисков, должна сохранять свойства в течение всего срока эксплуатации, включающего проведение многократных стирок, воздействия механических нагрузок, климатических условий. Оценка сохранения свойств материалов в процессе эксплуатации является сложной задачей, так как отсутствуют нормативные документы, позволяющие определять старение материалов. В работе приведены данные по исследованию процесса старения термостойкой ткани номекс разной поверхностной плотности, переплетения и после различных методов отделки путем определения физико-механических показателей и с использованием методов термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии. Показано, что наибольшее снижение прочности на разрыв пряжи в ткани номекс происходит при воздействии света (до 27 %). При проведении стирок и фотоокислительной деструкции не отмечено существенного снижения прочностных показателей. Методом термогравиметрического анализа исследовано изменение кинетических показателей разложения исходной ткани и после эксплуатации. Установлена взаимосвязь между соотношением максимальной скорости разложения полимера на 2-й и 3-й стадиях термодеструкции для исходной ткани и после различных видов воздействия с показателями, характеризующими снижение прочностных характеристик, что позволяет оценивать степень старения материала. Полученные результаты показывают, что метод термогравиметрического анализа позволяет контролировать качество материалов в процессе эксплуатации и проводить экспресс-анализ спецодежды.*

*Термостойкость; номекс; термогравиметрический анализ; светостойкость.*

**N.S. Zubkova, M.S. Gorin, N.V. Timagina, Yu.K. Naganovsky**

### **OBTAINING HEAT-RESISTANT MATERIALS WITH A COMPLEX OF PROTECTIVE PROPERTIES**

*Heat resistant, flame-resistant clothing, used for protection against thermal risks, should maintain properties during all term of operation, including the holding of repeated washings, the impact of mechanical loads, climatic conditions. Assessment of conservation of properties of materials in the process of exploitation is a difficult task, as there are no regulatory documents, which allow to define the ageing of materials. The work gives the data on the study of the aging process heat-resistant fabric Nomex different surface density of the weave and after various methods of finishing by determining physical-mechanical indicators and using the methods of thermogravimetric analysis, IR spectroscopy. It is shown that the greatest decrease in tensile strength of the yarn into*