

Е. А. АНОХИН, старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела Учебно-научного комплекса пожарной и аварийно-спасательной техники, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: dzhefa@inbox.ru)

Е. Ю. ПОЛИЦУК, канд. техн. наук, докторант, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: eruurg@ya.ru)

А. Б. СИВЕНКОВ, д-р техн. наук, доцент, ученый секретарь, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: sivenkov01@mail.ru)

УДК 614.8:699.8

ПРИМЕНЕНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ДЕРЕВЯННЫХ КОНСТРУКЦИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ СРОКАМИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Представлены результаты исследования по разработке огнезащитных пропиточных композиций для снижения пожарной опасности ограждающих деревянных конструкций (ДК) с различными сроками эксплуатации. Показано, что разработанные огнезащитные составы способны снижать тепловой эффект (на 20–80 °C) на всем протяжении эксперимента и интенсивность обугливания ДК (в 1,07–1,29 раза) в условиях огневых испытаний по ГОСТ 30403–2012. Изучено влияние средств огнезащиты на особенности поведения длительно эксплуатируемой древесины с использованием методов термического анализа и электронной микроскопии. Показано, что механизм огнезащитного действия составов проявляется не только в изменении основных стадий термического разложения древесины, но и в их способности оказывать влияние на структуру и свойства образующегося угольного слоя, что приводит в целом к снижению окислительной способности и теплового эффекта в условиях огневых испытаний ДК. Установлено, что данные механизмы огнезащитного действия антиприренов являются эффективными в снижении пожарной опасности и повышении огнестойкости ДК со сроком эксплуатации до 200 лет.

Ключевые слова: пожарная опасность; огнестойкость; древесина; деревянные конструкции; срок эксплуатации; тепловой эффект; скорость обугливания; антиприрен; огнезащита.

DOI: 10.18322/PVB.2017.26.02.22-35

Введение

Современное строительство в мире ознаменовано бурными темпами развития с применением различных композиционных материалов и конструкций индустриального назначения. Особое место в сфере строительства по своей популярности и эксплуатационным характеристикам занимают деревянные конструкции (ДК). Им присущи уникальные физико-механические показатели, природная эстетичность, повышенная устойчивость к воздействию агрессивных сред и длительный срок службы. Долговечность ДК зависит от многих внешних и внутренних факторов, среди которых наиболее важными являются условия и продолжительность воздействия окружающей среды.

Срок службы жилых и общественных зданий с использованием несущих и ограждающих деревянных конструкций устанавливается нормативно-техническими документами и варьируется в среднем от 30 до 100 лет. Как показывает практика, бла-

годаря повышенной устойчивости ДК к воздействию окружающей среды и их удовлетворительному техническому состоянию, эти здания и сооружения имеют более длительный период эксплуатации и составляют одну из наиболее распространенных категорий жилого, общественного и промышленного фонда многих стран мира. Наиболее представительное количество этих объектов имеют срок эксплуатации от 50 до 150 лет. Все это определяет актуальность периодической оценки технического состояния, а также проведения системных исследований, направленных на повышение их долговечности и пожарной безопасности.

По результатам отечественных исследований было установлено, что в условиях естественного старения может наблюдаться повышение пожарной опасности древесины и деревянных конструкций по ряду показателей, таких как степень термического повреждения (обугливания) и наличие значительного теплового эффекта [1–3]. В связи с достаточно

© Анохин Е. А., Полицук Е. Ю., Сивенков А. Б., 2017

высокой пожароопасностью конструкций из древесины с различными сроками эксплуатации приобретают актуальность вопросы снижения их пожарной опасности с применением различных способов и видов огнезащиты. Этому направлению было посвящено достаточно большое количество исследований, однако объектом основной части из них являлись современные материалы и конструкции из древесины [4–7]. Лишь немногочисленные работы рассматривают разработку эффективных огнезащитных составов для древесины длительного естественного старения, в том числе для памятников деревянного зодчества [8–10].

Вопросы снижения пожарной опасности конструкций из древесины с различными сроками эксплуатации с применением огнезащитных средств, а также их влияния на пожароопасные показатели ДК в нормативно-технической и научной литературе также остаются без должного внимания. Ранее отмечалось [11], что действующие в Российской Федерации нормативные требования в области обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений с конструкциями из древесины и материалов на ее основе не учитывают влияния обработки их огнезащитными составами поверхностного действия на квалификационное отнесение этих конструкций и материалов к тому или иному классу пожарной опасности. Кроме того, исследователи, как правило, ограничиваются либо элементами ДК, либо небольшими образцами древесины с размерами, предусмотренными конкретной методикой огневых испытаний [12, 13].

Только незначительную часть исследований можно отнести к работам, в которых рассматриваются вопросы исследования пожарной опасности и огнестойкости ДК с огнезащитной обработкой [14–16].

Вышесказанное свидетельствует о малоизученности особенностей поведения в условиях пожара массивных ДК, подверженных длительному воздействию окружающей среды, а также эффективных подходов к снижению их пожарной опасности с учетом этих особенностей. Это обстоятельство определяет актуальность настоящих исследований.

В данной работе представлялось важным выяснить возможность снижения пожарной опасности ДК с различными сроками эксплуатации путем обработки их эффективными огнезащитными пропиточными композициями (антитиренами). Необходимо было установить степень влияния разработанных антитиренов на особенности поведения таких ДК в условиях огневых испытаний, эквивалентных развитому пожару.

Результаты исследования и их обсуждение

Практика применения средств огнезащиты материалов на основе древесины показывает, что основным способом защиты является поверхностная обработка пропитывающими составами различного действия. Теоретические представления о технологии снижения горючести древесины включают три основных механизма [17]:

- термодинамический;
- кинетический;
- технический.

Большинство пропитывающих составов реализуют два первых механизма, действие которых направлено на ускорение процесса термического разложения обработанного (поверхностного) слоя древесины, со смещением равновесия протекания реакций горения в сторону образования продуктов полного сгорания диоксида углерода и воды (CO_2 , H_2O).

Технический механизм предполагает создание над поверхностью защищаемого материала физического барьера, в том числе за счет формирования вспученного карбонизированного слоя. И хотя в последние десятилетия в области синтеза огнезащитных средств комбинированного действия [18, 19], реализующих все три механизма защиты, достигнуты значительные успехи, на практике в основном используются “классические” составы, содержащие различные смеси органических и неорганических соединений, образующих при огневом воздействии газообразные продукты, флегматизирующие процесс горения продуктов разложения, а также кислотные соединения — катализаторы процесса карбонизации древесины.

При разработке огнезащитных пропиточных композиций в целях снижения пожарной опасности деревянных конструкций с различными сроками эксплуатации были учтены изменения в химическом составе и морфологической структуре древесины длительного естественного старения, особенности поведения ДК в условиях продолжительного огневого воздействия, в том числе высокая энергетика процесса горения и значительная степень термического повреждения ДК [20, 21]. Для разработки огнезащитных пропиточных составов были выбраны “классические” антитирены [22, 23] в сочетании с реакционноспособными соединениями, позволяющими модифицировать не только углеводную часть древесины, но и ароматический комплекс древесного композита, а также изменять свойства и структуру угольного остатка и оказывать влияние на интенсивность процесса обугливания. Рассматриваемая задача по разработке и подбору огнезащитных составов и веществ для ДК с различными сроками

эксплуатации решается в подобной постановке впервые.

В качестве основы для разработки первой огнезащитной пропиточной композиции с $\text{pH} = 4,5$ был выбран комплекс веществ и соединений, включающий традиционные антипирены — соли аммония (сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и аммоний фосфорно-кислый однозамещенный $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$) и модифицирующие добавки (далее — состав 2).

Для разработки второй огнезащитной композиции с $\text{pH} = 2,0$ был выбран комплекс веществ и соединений, включающий диметилфосфит ($\text{C}_2\text{H}_7\text{PO}_3$), аммоний фосфорнокислый однозамещенный $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ и модифицирующие добавки (далее — состав 2K).

Для первичной оценки эффективности и механизма огнезащитного действия антипиренов был использован стандартный метод по оценке огнезащитной эффективности составов и веществ для древесины согласно ГОСТ 53292–2009, а также методы термического анализа: термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Исследования проводились на термоанализаторе “DuPont 9900” с использованием термовесов ТГА-951.

Условия проведения термоаналитических экспериментов: скорость нагревания — $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; среда — при нагревании до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ азот, выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ — воздух; расход газа — $50\text{ мл}/\text{мин}$; масса навески — $4\dots 7\text{ мг}$.

Для анализа ДСК-кривых исследуемых образцов был использован высокоточный термоанализатор типа “Q 600”. Условия проведения эксперимента были следующие: скорость нагревания — $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, среда — при нагревании до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ азот, выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ — воздух.

Для установления качественных изменений в структуре угольного остатка древесины с антипиренами использовали метод электронной микроскопии. Оценку качественных изменений в структуре угольного остатка выполняли на сканирующем цифровом электронном микроскопе JSM-5610LV (Япония) в отраженных электронах (BSECOMPO). На образцы древесины предварительно была нанесена тонкая пленка углерода для обеспечения стекания электростатического заряда, возникающего при взаимодействии образца с пучком электронов. Съемка изображений осуществлялась при увеличении в $80\dots 1500$ раз.

Для установления эффективности разработанных огнезащитных пропиточных композиций в снижении пожарной опасности ограждающих ДК были проведены огневые испытания по ГОСТ 30403–2012.

Исследования оценки эффективности огнезащитных пропиточных композиций проводились

на образцах деревянных конструкций, отобранных на объектах с ДК со сроком эксплуатации 81 год и 200 лет (с. Кедское и с. Красный Октябрь Ярославской обл., Борисоглебского района). Здания были построены в 1935 и 1816 гг. из деревянных сосновых бревен диаметром от 220 до 240 мм. Элементы ДК сохранились в удовлетворительном состоянии, без механических и биологических повреждений.

В качестве элементов для огневых испытаний по оценке пожарной опасности современных ДК использовался брус сосны сечением $140\times 140\text{ мм}$. Средняя плотность образцов древесины со сроком эксплуатации 81 год составила $554\text{ кг}/\text{м}^3$, 200 лет — $482\text{ кг}/\text{м}^3$, а образцов современной древесины — $459\text{ кг}/\text{м}^3$. После нанесения огнезащитных составов на деревянные элементы проводили их естественную сушку до влажности $15,1\dots 16,8\%$, а затем сборку ограждающих ДК шириной 1300 мм и длиной 2400 мм. Далее их помещали в огневую печь по ГОСТ 30403–2012 (рис. 1).

По результатам огневых испытаний было установлено, что предложенные огнезащитные пропиточные композиции с расходом поверхностного нанесения не менее $400\text{ г}/\text{м}^2$ обеспечивают I группу огнезащитной эффективности (потеря массы менее 9,0 %). Термический анализ исследуемых образцов проводили в среде азота с последующей сменой на воздушную при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Полученные кривые ТГ и ДТГ для образцов современной древесины с антипиренами представлены на рис. 2.

Результаты термического анализа показали, что образцы исследуемых материалов имеют три выраженных интервала деструкции:

- 1-й ($30\dots 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) — выход влаги в пределах $3,5\dots 5,79\%$ по массе;
- 2-й ($150\dots 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) — активная деструкция собственно древесины сосны, потеря массы — при-

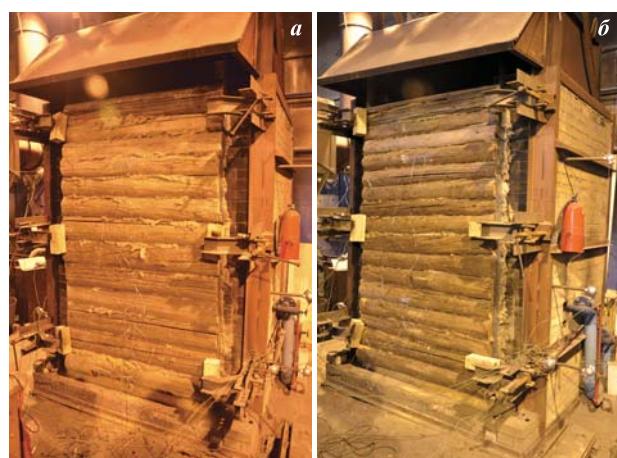


Рис. 1. Фрагменты ограждающей деревянной стены с длительным сроком эксплуатации (81 год) с огнезащитным составом 2 (а) и 2К (б)

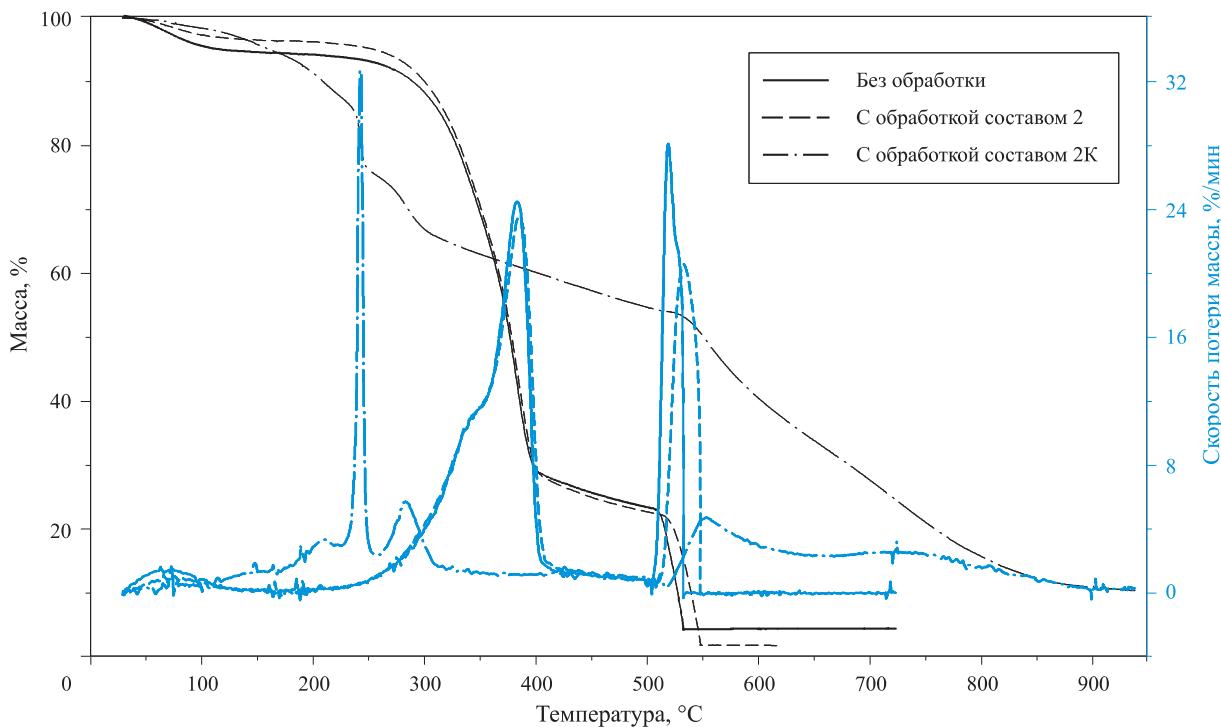


Рис. 2. ТГ- и ДТГ-кривые для образцов современной древесины сосны без обработки и с обработкой составами 2 и 2К (20 °С/мин, среда — до 500 °С азот, далее — воздух)

мерно 60...70 %; при обработке составами 2 и 2К смещение максимума реакции разложения в область более низких температур, в том числе по амплитуде (с 24,9 до 23,6 и 5,7 %/мин соответственно);

- 3-й — после смены среды азота на воздух (при 500 °С) окисление угольного остатка, скорость которого при использовании огнезащитных составов 2 и 2К снижается соответственно с 28,6 до 20,6 и 4,72 %/мин).

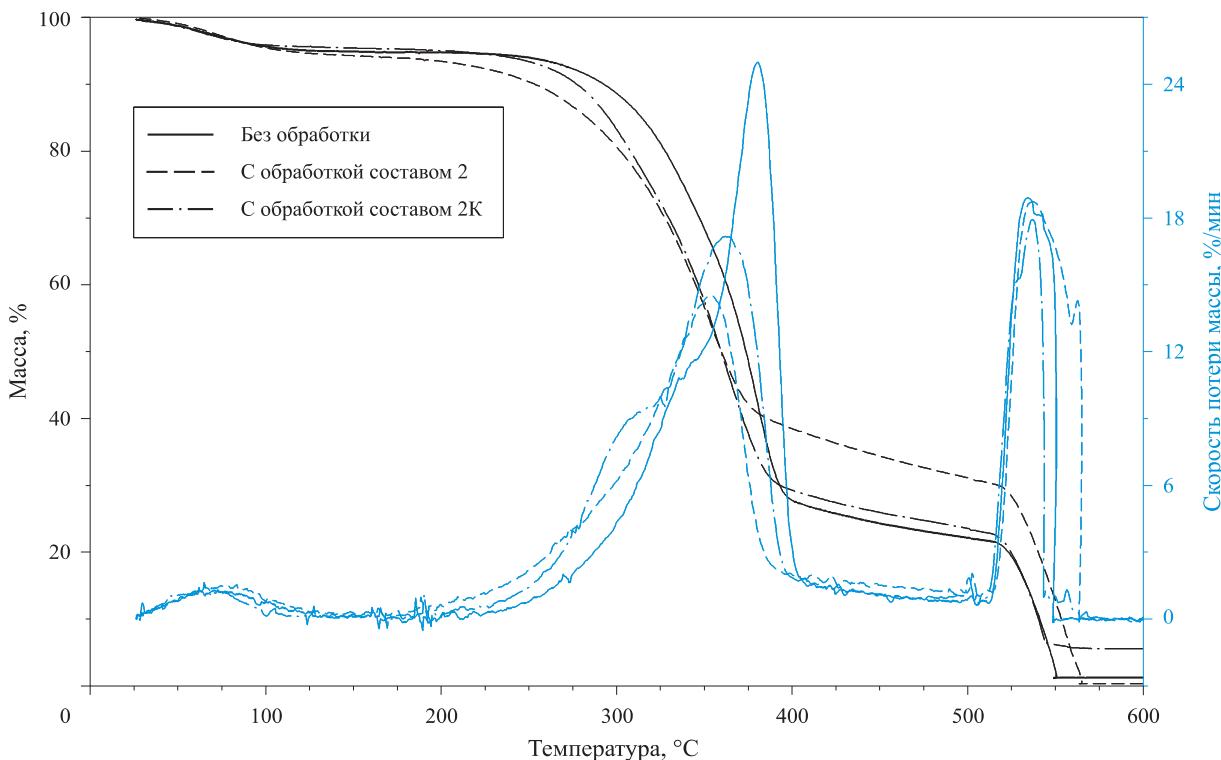


Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые для образцов древесины сосны с длительным сроком эксплуатации без обработки и с обработкой составами 2 и 2К (20 °С/мин, среда — до 500 °С азот, далее — воздух)

Обращает на себя внимание то, что огнезащитный состав 2К, активно модифицируя компоненты древесного композита, резко изменил основные характеристики процесса термодеструкции. Наибольшие изменения претерпели образцы на второй стадии в интервале температур 150...450 °C: значительное смещение максимума ДТГ с 380 °C (у нативного материала) до 283 °C, а также заметное снижение потери массы образца — с 70,05 до 38,5 %. Результаты анализа кривых ТГ и ДТГ свидетельствуют о том, что наибольшая потеря массы образца древесины, обработанной составом 2K, наблюдается при температуре порядка 215 °C. Исходя из теоретических представлений о механизмах снижения горючести древесины, это можно связать с активным протеканием процессов дегидратации и карбонизации древесного субстрата.

Большой интерес представляет влияние огнезащитных пропиточных составов на особенности термического распада древесины с длительным сроком эксплуатации. На рис. 3 представлены ТГ- и ДТГ-кривые для образцов древесины сосны со сроком эксплуатации 81 год без огнезащитной обработки и с обработкой составами 2 и 2K.

Анализ ТГ- и ДТГ-кривых для древесины длительного естественного старения показывает наличие трех ярко выраженных интервалов деструкции, как и в случае с образцами современной древесины. Температурные стадии имеют аналогичные интервалы. Визуально по изменению ТГ- и ДТГ-кривых можно сделать вывод о том, что состав 2 (исходя из классических представлений об эффективности и механизме огнезащитного действия антипиренов) является более эффективным по сравнению с составом 2K.

Более раннее начало процесса карбонизации приводит в итоге в интервале температур 150...450 °C

к наименьшей потере массы (60 %). Основные термические характеристики представлены в табл. 1.

Исходя из особенностей поведения ДК с длительным сроком эксплуатации, таких как высокая степень термического повреждения и значительное теплоизделие при горении, важным является не просто снижение потери массы, но и структура образующегося угля, его окислительная и теплотворная способность. В этом плане применение состава 2K для древесины длительного естественного старения более предпочтительно с точки зрения его направленной способности к снижению скорости окисления угольного остатка (с 18,97 до 17,97 %/мин).

В целях установления возможности снижения теплоизделия окислительного процесса образующегося угля в присутствии огнезащитных составов были сняты кривые ДСК, показывающие, что эндотермические процессы термораспада исследуемых образцов находятся фактически в одном интервале темпера-

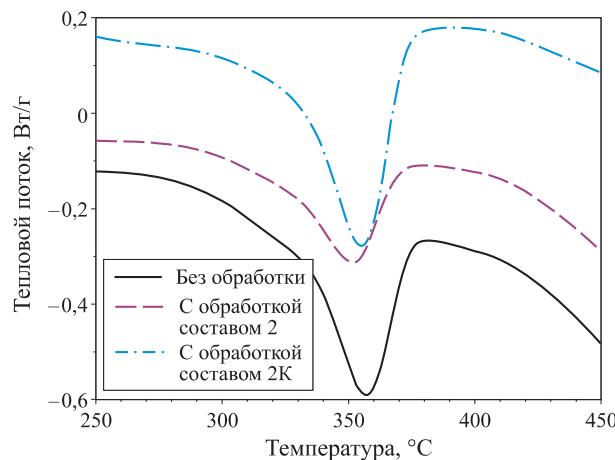


Рис. 4. ДСК-кривые для образцов древесины сосны с длительным сроком эксплуатации без обработки и с обработкой составами 2 и 2K в интервале 250...450 °C (среда — азот)

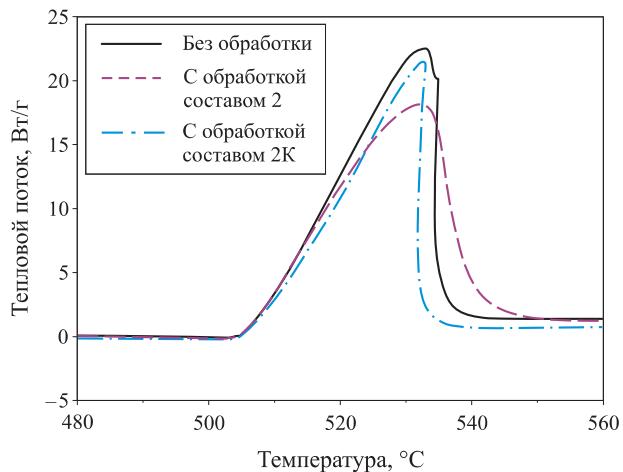


Рис. 5. ДСК-кривые для образцов древесины сосны с длительным сроком эксплуатации без обработки и с обработкой составами 2 и 2K в интервале 480...560 °C (среда — воздух)

Таблица 1. Результаты термического анализа древесины со сроком эксплуатации 81 год, обработанной антипиренами

Интервал температур, °C	Характеристика	Образцы сосны		
		без обработки	с обработкой составом	
			2	2K
30...150	Потеря массы, %	4,78	5,6	4,28
150...450	Потеря массы, %	70,85	60,0	69,7
	Максимум ДТГ: — температура T, °C	380	353	362
	— амплитуда, %/мин	25,1	14,5	17,2
450...600	Скорость окисления угля, %/мин	18,97	18,74	17,97

Таблица 2. Результаты ДСК для образцов древесины со сроком эксплуатации 81 год с огнезащитными составами

Характеристика ДСК	Образцы сосны			
	без обработки	с обработкой огнезащитным составом		
		2	2К	
Теплота пиролиза, Дж/г (азот)	-164,6	-102,5	-170,3	
Теплота окисления угля, Дж/г (воздух)	+4315	+4442	+3374	

тур. Наиболее важными температурными интервалами, характеризующимися поглощением и выделением тепла, являются диапазоны от 250 до 400 °C (эндоэффект) (рис. 4) и от 480 до 600 °C (экзоэффект) (рис. 5).

Несмотря на это количественные характеристики данных процессов, в частности теплота пиролиза и теплота окисления угля, при использовании предложенных огнезащитных составов заметно отличаются (табл. 2).

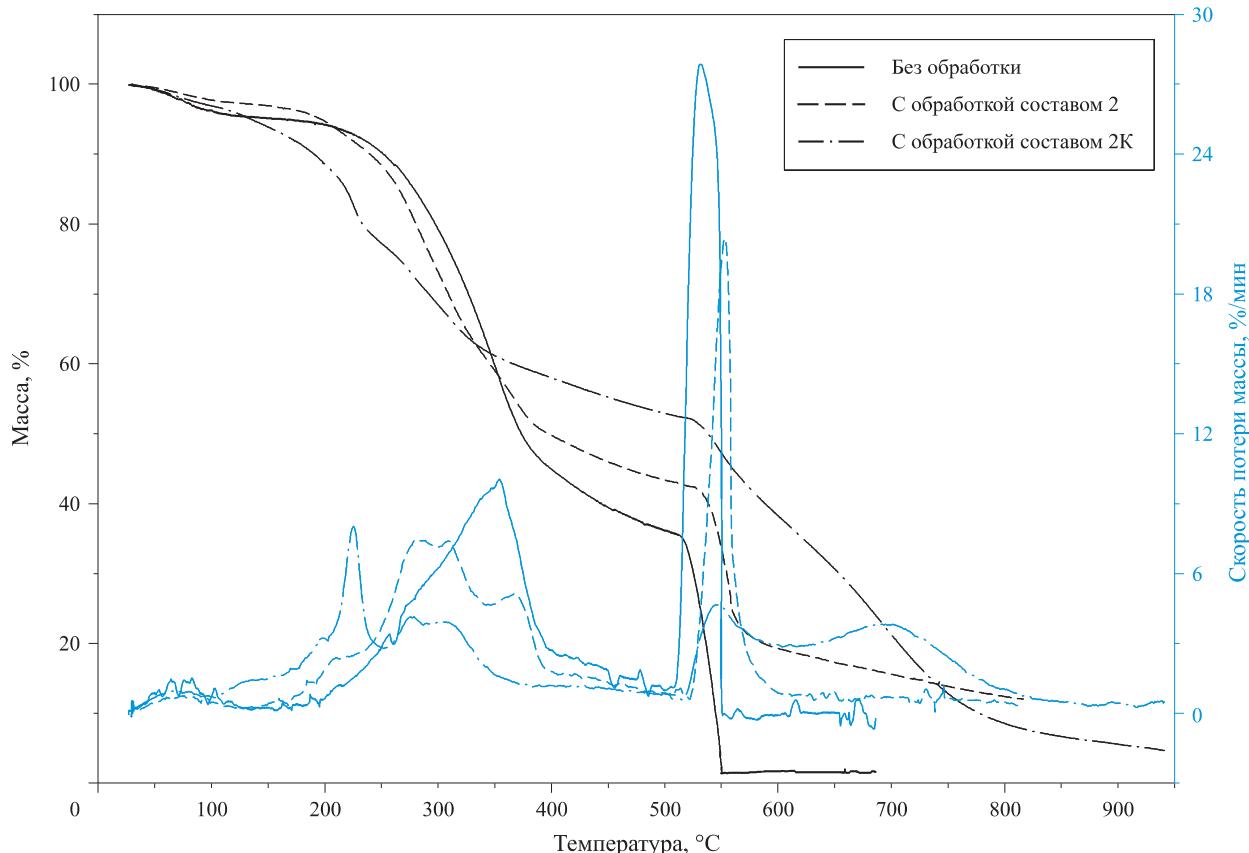
Заслуживает особого внимания снижение теплоты окисления угля для древесины с длительным сроком эксплуатации при обработке ее составом 2K в 1,27 раза. Важным является и то, что при более про-

Таблица 3. Результаты термического анализа древесины со сроком эксплуатации 200 лет, обработанной антипиренами

Интервал температуру, °C	Характеристика	Образцы сосны	
		без обра- ботки	с обработкой составом
30...150	Потеря массы, %	4,84	3,0 6,0
150...450	Потеря массы, %	55,73	51,0 38,7
	Максимум ДТГ: – температура $T, ^\circ\text{C}$	353	309 278
	– амплитуда, %/мин	9,9	7,3 4,1
450...600	Скорость окисле- ния угля, %/мин	27,5	19,2 4,7

должительной эксплуатации деревянных конструкций (до 200 лет) данный состав сохраняет свою эффективность в снижении скорости окисления образующегося угольного остатка (рис. 6).

Обработка древесного материала огнезащитными составами способствует ускорению процессов его карбонизации, при этом максимум ДТГ смещается в область более низких температур — с 353 °C для

**Рис. 6.** ТГ- и ДТГ-кривые для образцов древесины со сроком эксплуатации 200 лет без обработки и с обработкой составами 2 и 2K (20 °C/мин, среда — до 500 °C азот, далее — воздух)

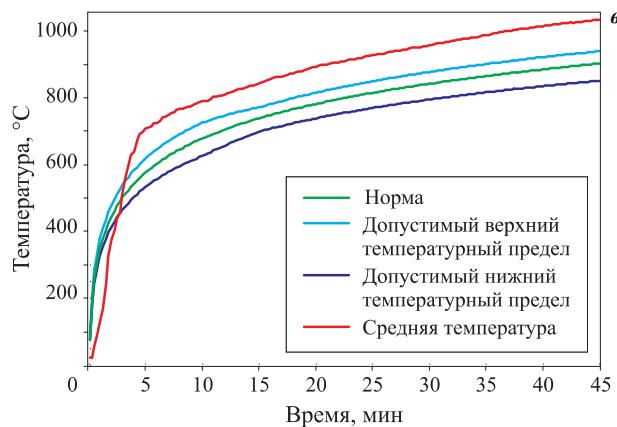
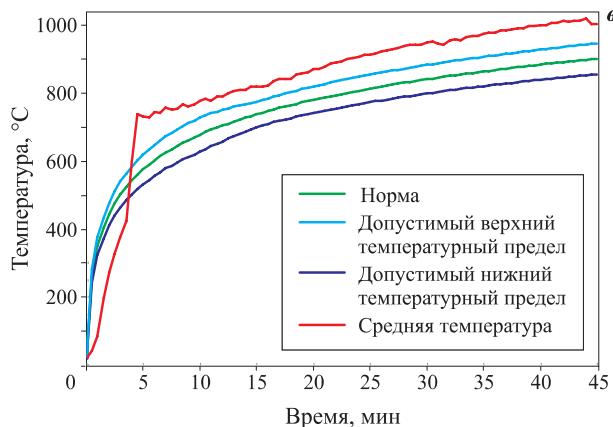
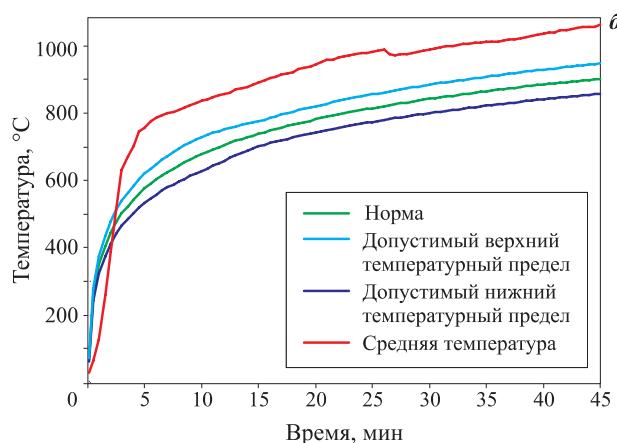
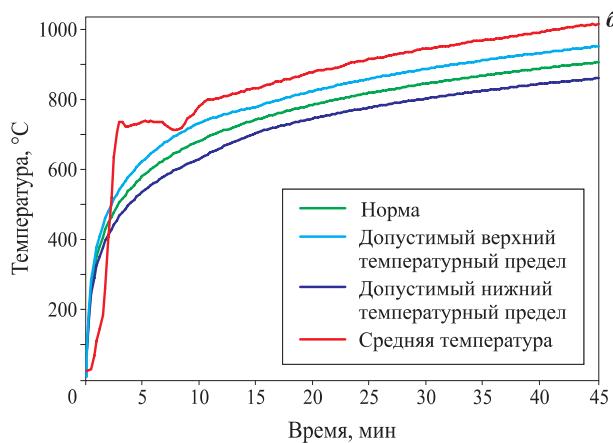
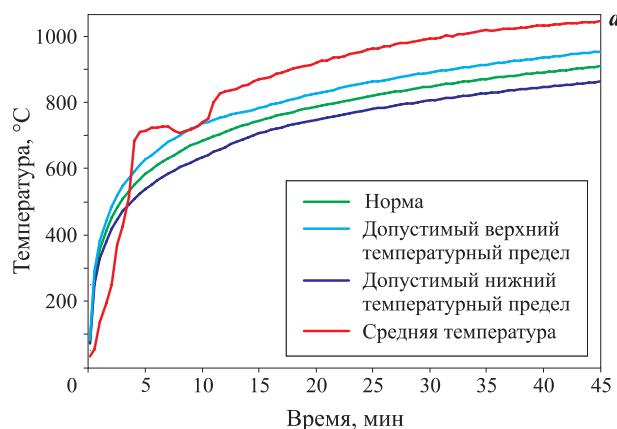
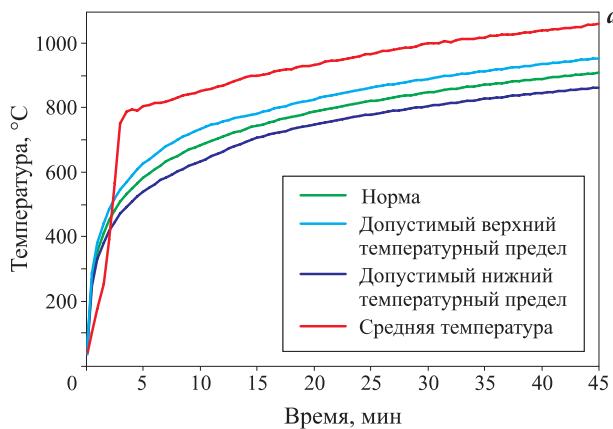


Рис. 7. Динамика нарастания температур в огневой камере при испытании современной деревянной конструкции без обработки (а) и с обработкой составами 2 (б) и 2К (в)

древесины длительного естественного старения без огнезащиты до 309 и 278 °С для той же древесины, обработанной огнезащитными составами 2 и 2К соответственно (табл. 3).

При этом на кривой ДТГ (см. рис. 6) наблюдается появление дополнительных пиков в интервале температур 150...450 °С, снижение скорости деструкции, а также расширение температурного интервала окисления в сторону более высоких температур. Кроме того, модификация структуры древесины используемыми составами привела к резкому сниже-

Рис. 8. Динамика нарастания температур в огневой камере при испытании конструкций из сосны со сроком эксплуатации 81 год без обработки (а) и с обработкой составами 2 (б) и 2К (в)

нию скорости окисления кокса с 27,5 до 19,2 %/мин (состав 2) и 4,7 %/мин (состав 2К).

Для проведения огневых испытаний по оценке эффективности исследуемых огнезащитных составов на пожарную опасность ДК по ГОСТ 30403–2012 были подготовлены конструкции из древесины сосны с различными сроками эксплуатации, в том числе с огнезащитными пропиточными составами.

В соответствии с существующей методикой испытательная печь разделена на огневую и тепловую камеры, каждая из которых имеет две зоны контроля

динамики изменения температур: в одной зоне проводится измерение средних температур в каждой из камер, в другой зоне — по объему сечения конструкции (20, 40, 60, 80 и 100 мм от поверхности, подвергаемой огневому воздействию) в ее геометрическом центре в огневой камере и в контрольной зоне в тепловой камере. Продолжительность огневого воздействия для всех видов конструкций составляла 45 мин.

Исходя из анализа интенсивности нарастания температур (рис. 7 и 8) при огневых испытаниях как для современных ДК, так и для ДК с длительным сроком эксплуатации, обработанных огнезащитными составами, можно отметить, что характерные отличия наблюдаются только на начальном этапе испытаний. Это обусловлено прежде всего незначительным количеством антипирена в поверхностном слое конструкции.

Основная научная концепция, заложенная в настоящую работу, связана с возможностью влияния огнезащитных составов (антипиренов) на особенности образования угольного остатка, его структуру и свойства в течение первых минут огневого воздействия с целью не только снижения пожароопасных свойств ДК на начальном этапе, но и сохранения термической устойчивости и целостности конструкций в условиях продолжительного пожара.

Предложенная научная концепция находит отражение в результатах проведенных огневых испытаний. Несмотря на незначительное количество антипирена в поверхностном слое конструкций, на всем протяжении огневых испытаний проявляется эффект снижения температуры в конструкциях с огнезащитными составами по сравнению с конструкциями из необработанной древесины. Независимо от срока эксплуатации на протяжении всего времени огневого испытания огнезащитные составы способны снижать температуру в огневой камере установки на 20...80 °C, т. е. в целом можно свидетельствовать о значительном снижении общего теплового эффекта.

Эффективность огнезащитных составов проявляется также при оценке времени воспламенения современной ограждающей ДК в условиях стандартного температурного режима пожара. Визуально было установлено, что воспламенение образца современной ДК происходит через 2,5 мин после начала стандартного температурного воздействия. Огнезащитная обработка ДК составами 2 и 2К позволяет повысить устойчивость конструкций к воспламеняемости соответственно в 1,4 и 1,8 раза. Визуальные наблюдения за состоянием поверхности испытываемой конструкции показывают, что карбонизация и последующее обугливание поверхностного слоя ДК с огнезащитой в среднем на 1–2 мин опережают ана-

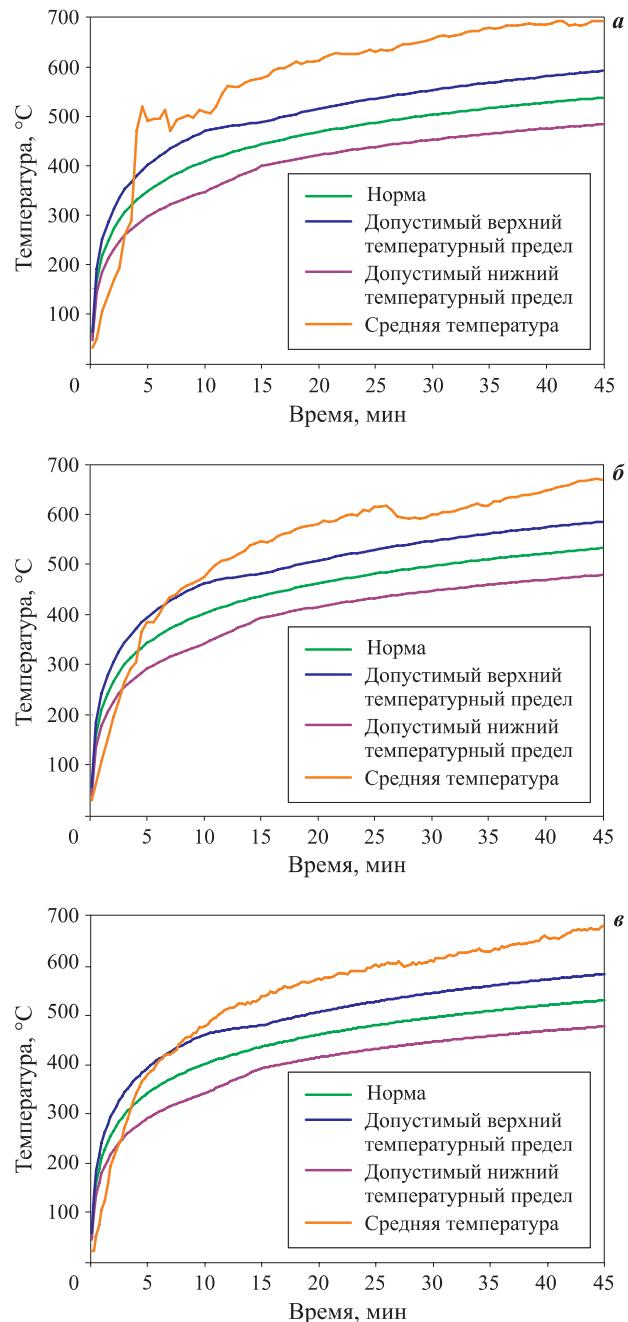


Рис. 9. Динамика нарастания температур в тепловой камере при испытании конструкций сосны с длительным сроком эксплуатации без обработки (*α*) и с обработкой составами 2 (*β*) и 2К (*γ*)

логичные процессы для необработанной древесины, что согласуется с “классической” теорией снижения горючести древесины.

Для конструкций с длительным сроком эксплуатации огнезащитная эффективность состава 2 снижается по сравнению с конструкциями из современной древесины. На некоторых временных участках испытаний значение температуры сопоставимо с тепловым эффектом для образца ДК с длительным сроком эксплуатации без огнезащитной обработки. В сравнении с этим эффективность огнезащитного

Таблица 4. Средние значения скоростей обугливания деревянных ограждающих конструкций с различными сроками эксплуатации

Место испытания	Современная ДК (сосна)			ДК со сроком эксплуатации 81 год		
	Без обработки	Состав 2	Состав 2К	Без обработки	Состав 2	Состав 2К
Тепловая камера	0,61	0,52	0,41	0,75	0,69	0,61
Огневая камера	0,72	0,67	0,57	1,06	0,95	0,82

П р и м е ч а н и е . Представлены средние значения скорости обугливания в камерах установки по результатам не менее 30 замеров глубины обугливания в каждой камере.

состава 2К в снижении температурных показателей для ДК со сроком эксплуатации 81 год сохраняется. На всем протяжении огневых испытаний значение температуры в огневой камере в среднем меньше на 50 °C по сравнению с результатами испытаний конструкции из нативной древесины. По всей видимости, оказывается способность огнезащитного состава 2К снижать окислительную и теплотворную способность угольного слоя, образующегося фактически уже на первых минутах огневых испытаний. Как и в случае испытаний современной ограждающей ДК с огнезащитными составами, для конструкций со сроком эксплуатации 81 год было визуально обнаружено более раннее начало характерного потемнения и карбонизации поверхностного слоя образца. Это подтверждается также результатами, полученными с использованием методов термического анализа.

Эффект снижения прироста температуры для конструкция с огнезащитными составами во время огневых испытаний был установлен и в тепловой камере установки как для образца современной ДК, так и для конструкции с длительным сроком эксплуатации с огнезащитными составами.

На рис. 9 представлены кривые изменения температуры во время огневых испытаний ДК со сроком эксплуатации 81 год. Огнезащитное действие составов, так же как и при прямом огневом воздействии, визуально проявляется на начальном этапе теплового воздействия. Через 5 мин после начала испытания температура в тепловой камере при испытании необработанной конструкции достигала 500 °C (см. рис. 9,а), обработанной составом 2 — 460 °C (см. рис. 9,б) и 2К — 450 °C (см. рис. 9,в).

Важным при разработке огнезащитных составов является не только их способность к снижению пожарной опасности ДК, но и к повышению огнестойкости конструкций. Особый интерес представляет оценка влияния разработанных огнезащитных составов на интенсивность обугливания — главного процесса, определяющего огнестойкость ДК. Средние значения скоростей обугливания ДК с различными сроками эксплуатации в огневой и тепловой камерах установки приведены в табл. 4.

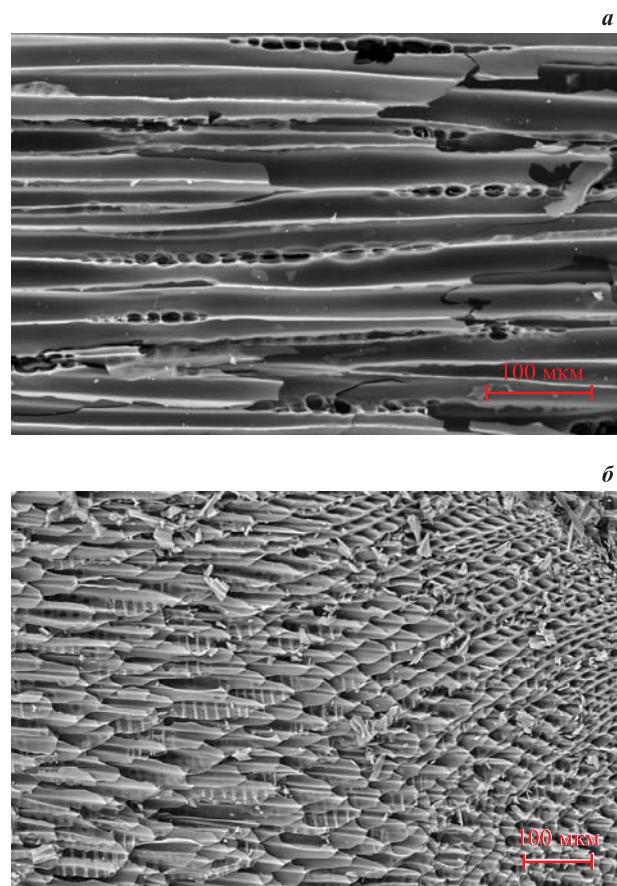


Рис. 10. Структура угольного слоя современной ограждающей ДК (а) и ДК со сроком эксплуатации 81 год (б) на момент выключения газовой горелки (увеличение $\times 500$ раз)

Как видно из представленных результатов, огнезащитный состав 2К является наиболее эффективным в снижении скорости обугливания ДК с различными сроками эксплуатации. Так, значения скоростей обугливания для образцов ДК с составом 2К в огневой камере установки ниже в 1,26...1,29 раза по сравнению с конструкциями без огнезащиты.

Огнезащитный состав 2 является менее эффективным в снижении интенсивности обугливания ДК. Так, снижение скорости обугливания образцов конструкций с огнезащитным составом 2 в 1,07 раза ниже по сравнению с конструкцией без огнезащиты и в 1,1 раза ниже по сравнению с ДК с длительным сроком эксплуатации. Анализ представленных дан-

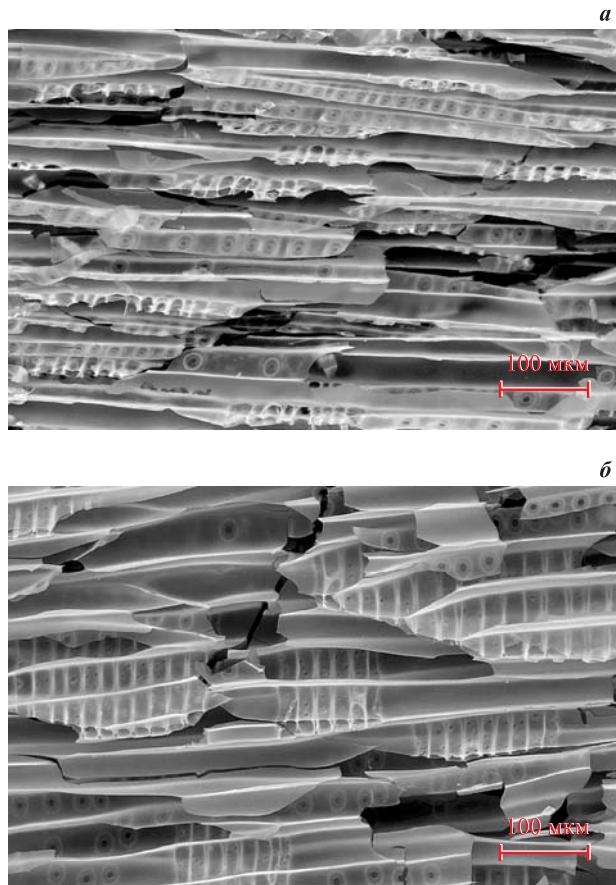


Рис. 11. Структура угольного слоя образцов ограждающих ДК с длительным сроком эксплуатации после огневых испытаний с обработкой ДК огнезащитными пропиточными составами 2 (а) и 2К (б) (увеличение ×500 раз)

ных показывает, что скорость обугливания ДК, обработанных огнезащитными составами, не является постоянной величиной, а зависит от вида антиприена и механизма его огнезащитного действия. Это должно учитываться при расчетной оценке пределов огнестойкости ДК с различными сроками эксплуатации и выборе огнезащитных составов.

В целях качественного установления степени термического повреждения исследуемых образцов ДК, а также целостности угольного слоя в работе был использован метод электронной микроскопии. Прежде всего, необходимо было понять, как изменяется структура угольного слоя для ДК при увеличении срока их эксплуатации. На рис. 10 представлены реплики поверхности угольного остатка для образцов современной ДК и ДК со сроком эксплуатации 81 год.

Представленные реплики поверхностей угольного остатка свидетельствуют о том, что для угольного слоя древесины с длительным сроком эксплуатации характерна более развитая и открытая внутренняя поверхность по сравнению с образцом современной древесины. Это во многом объясняет

повышенную окислительную способность угля для ДК с длительным сроком эксплуатации.

Результаты, полученные методом электронной микроскопии, позволили установить характерные изменения в структуре угольного остатка исследуемых образцов с огнезащитными составами. В качестве примера на рис. 11 представлены реплики поверхности угольного слоя образцов ограждающих ДК с длительным сроком эксплуатации, обработанных антиприенами, после огневых испытаний.

Реплики структуры угольного слоя для ДК с огнезащитными составами, полученные с помощью метода электронной микроскопии, во многом объясняют эффективность огнезащиты в снижении пожарной опасности конструкций с длительным сроком эксплуатации. По всей видимости, антиприены оказывают влияние на формирование угольного слоя с меньшей удельной площадью поверхности. Обугленный плотный слой, формирующийся на поверхности древесины при испытании, характеризуется большей однородностью и отсутствием ярко выраженной “сотовидной” открытой структуры по сравнению с обугленной поверхностью необработанной древесины.

Обнаруженная у антиприенов способность к изменению структуры угольного слоя позволяет обеспечить его более высокую устойчивость к выгоранию и окислению, что благоприятно сказывается на снижении теплового эффекта во время огневых испытаний. Это обстоятельство является определяющим для огнезащиты ДК с длительным сроком эксплуатации, пожарная опасность которых во многом характеризуются свойствами и структурой угольного слоя, его высокой окислительной и теплотворной способностью.

Заключение

В работе предложены пропиточные огнезащитные композиции для снижения пожарной опасности деревянных конструкций с различными сроками эксплуатации. С использованием методов термического анализа показано, что при разработке и применении антиприенов для древесины с длительным сроком эксплуатации определяющими характеристиками являются скорость и теплота окисления угольного остатка. Разработанные составы позволяют эффективно снизить данные характеристики, особенно огнезащитный состав на основе диметилфосфита и модифицирующих добавок. Так, теплота окисления угольного остатка для древесины со сроком эксплуатации 81 год, обработанной этим антиприеном, снижается в 1,27 раза по сравнению с современной древесиной. Показано, что при повышении срока эксплуатации ДК до 200 лет эффективность данного

антипирена в снижении указанных характеристик термического анализа сохраняется.

В условиях продолжительного огневого воздействия на установке по ГОСТ 30403–2012 показано, что огнезащитные составы способны оказывать влияние на особенности образования угольного остатка, его структуру и свойства в течение первых минут огневого воздействия с целью не только снижения пожароопасных свойств ДК на начальном этапе, но и сохранения термической устойчивости и целостности ДК в условиях продолжительного пожара. Важным является то, что разработанные огнезащитные композиции являются эффективными в снижении интенсивности обугливания — главного процесса, определяющего огнестойкость конструкций из древесины. Так, например, значения скоростей обугливания для образцов ДК с составом 2К в огневой камере установки ниже в 1,26...1,29 раза по сравнению с конструкциями без огнезащиты. Способность предложенных огнезащитных составов

снижать скорость обугливания обусловлена механизмом их огнезащитного действия.

Анализируя полученные реплики поверхностей углей, авторы пришли к выводу, что высокая окислительная способность угольного остатка для древесины с длительным сроком эксплуатации обусловлена его более развитой и открытой внутренней поверхностью по сравнению с образцом современной древесины. Разработанные огнезащитные композиции (антипирены) способны не только изменять основные стадии термического разложения древесины, но и оказывать влияние на структуру и свойства образующегося угольного слоя, снижение его окислительной способности и теплового эффекта в условиях огневых испытаний ДК.

Это, в конечном счете, позволит снизить степень термического повреждения, скорость обугливания и интенсивность тепловыделения при горении конструкций, определяющих в итоге их пожарную опасность и огнестойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анохин Е. А., Полищук Е. Ю., Сивенков А. Б. Пожарная опасность ограждающих деревянных конструкций с длительным сроком эксплуатации // Пожаровзрывобезопасность. — 2016. — Т. 25, № 10. — С. 30–40. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.10.30-40.
2. Асеева Р. М., Барботько С. Л., Серков Б. Б., Сивенков А. Б., Дегтярев Р. В., Тарасов Н. И. Влияние времени эксплуатации древесины на ее пожароопасные свойства // Энциклопедия инженеро-химика. — 2010. — № 3. — С. 27–33.
3. Покровская Е. Н., Пиццик И. И., Смирнов Н. В., Нагановский Ю. К. Термическая устойчивость древесины различной длительности эксплуатации // Строительные материалы. — 2000. — № 9. — С. 34–35.
4. Тычино Н. А. Современные огнезащитные средства для древесины: результаты исследований // Пожаровзрывобезопасность. — 1999. — Т. 8, № 3. — С. 13–20.
5. Покровская Е. Н., Кобелев А. А., Нагановский Ю. К. Механизм и эффективность огнезащиты фосфоркремнийорганических систем для древесины // Пожаровзрывобезопасность. — 2009. — Т. 18, № 3. — С. 44–48.
6. Афанасьев С. В., Коротков Р. В., Кузьмин И. В., Триполицын А. А. Исследование эффективности огнезащитных составов на основе амидофосфата // Пожаровзрывобезопасность. — 2007. — Т. 16, № 3. — С. 28–31.
7. Балакин В. М., Литвинец Ю. И., Полищук Е. Ю., Рукавишников А. В. Изучение огнезащитной эффективности азотфосфорсодержащих составов для древесины // Пожаровзрывобезопасность. — 2007. — Т. 16, № 5. — С. 39–41.
8. Тычино Н. А., Федосеенко И. Г., Баранов А. В. Особенности строения и огнебиозащиты археологической древесины // Пожаровзрывобезопасность. — 2007. — Т. 16, № 1. — С. 19–25.
9. Покровская Е. Н., Нагановский Ю. К. Огнебиозащита памятников деревянного зодчества // Пожаровзрывобезопасность. — 2004. — Т. 13, № 6. — С. 33–36.
10. Покровская Е. Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений : монография. — М. : Изд-во АСВ, 2003. — 104 с.
11. Полищук Е. Ю., Сивенков А. Б., Бирюков Е. П. Нормативные требования к огнезащите древесины и экспертная оценка ее качества // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. — 2016. — № 2. — С. 77–80.
12. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б., Кулаков В. С., Крашенникова Н. Н., Сахаров А. М., Сахаров П. А. Эффективность и механизм действия двух огнезащитных систем для древесины // Пожаровзрывобезопасность. — 2007. — Т. 16, № 5. — С. 23–30.
13. Трушкин Д. В., Корольченко О. Н., Бельцова Т. Г. Горючесть древесины, обработанной огнезащитными составами // Пожаровзрывобезопасность. — 2008. — Т. 17, № 1. — С. 29–33.

14. Харитонов В. С. Несущая способность изгибаемых kleеных деревянных конструкций массивного сечения при тепловом воздействии : дис. ... канд. техн. наук / ВНИИПО МВД России. — М., 1992. — 190 с.
15. Гаращенко Н. А. Исследования эффективности огнезащиты деревоклееных конструкций : дис. ... канд. техн. наук / МГСУ. — М., 2007. — 152 с.
16. Кулаков В. С., Крашенинникова Н. Н., Сивенков А. Б., Серков Б. Б., Демидов И. А. Снижение пожарной опасности деревянных строительных конструкций способом глубокой пропитки древесины огнебиозащитным составом КСД-А (марка 1) // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 3. — С. 31–38.
17. Васильев В. В., Леонович А. А. Обеспечение огнезащищенности древесно-стружечных плит с помощью амидофосфата КМ // Деревообрабатывающая промышленность. — 1997. — № 5. — С. 6–7.
18. Афанасьев С. В., Балакин В. М. Теория и практика огнезащиты древесины и древесных изделий : монография. — Самара : Изд-во СамНЦ РАН, 2012. — 138 с.
19. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства : монография. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2010. — 262 с.
20. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. Fire behavior and fire protection in timber buildings. — Dordrecht : Springer Science + Business Media, 2014. — 280 p. DOI: 10.1007/978-94-007-7460-5.
21. Макиев Ж. К., Сивенков А. Б. Огнестойкость деревянных конструкций с длительным сроком эксплуатации // Пожаровзрывобезопасность. — 2016. — Т. 25, № 3 — С. 34–44. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.34-44.
22. Lowden L. A., Hull T. R. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction // Fire Science Reviews. — 2013. — Vol. 2, Issue 1. — P. 4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.
23. Terzi E., Kartal S. N., White R. H., Shinoda K., Imamura Y. Fire performance and decay resistance of solid wood and plywood treated with quaternary ammonia compounds and common fire retardants // European Journal of Wood and Wood Products. — 2011. — Vol. 69, Issue 1. — P. 41–51. DOI: 10.1007/s00107-009-0395-0.

Материал поступил в редакцию 10 января 2017 г.

Для цитирования: Анохин Е. А., Полищук Е. Ю., Сивенков А. Б. Применение огнезащитных пропиточных композиций для снижения пожарной опасности деревянных конструкций с различными сроками эксплуатации // Пожаровзрывобезопасность. — 2017. — Т. 26, № 2. — С. 22–35. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.02.22-35.

English

USE OF FIRE-RETARDANT IMPREGNATING COMPOSITIONS FOR REDUCING FIRE HAZARD OF WOODEN STRUCTURES OF VARIOUS LIFETIMES

ANOKHIN E. A., Senior Researcher, Research Department of Research Complex Fire and Rescue Equipment, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail: dzhefa@inbox.ru)

POLISHCHUK E. Yu., Candidate of Technical Sciences, Head of Department of Fire Investigation, Ural Institute of State Fire Service of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail: epyur@ya.ru)

SIVENKOV A. B., Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Academic Secretary, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail: sivenkov01@mail.ru)

ABSTRACT

The article presents the results of a study on the development of fire-retardant impregnating compositions for reducing fire hazard of protecting wooden structures (WS) of different lifespan. Basic scientific notion in the present work, connected with the possibility of influence of fire retardants (fire

retardants) on the formation of coal residue, its structure and properties within the first minutes of fire exposure with the aim of reducing fire hazard properties of WS is not only at the initial stage, but maintaining the thermal stability and the cohesiveness of WS in conditions of prolonged fire.

The results of the study using thermal analysis showed that during the development and application of fire retardants for wood long life the defining characteristics are speed and the heat of oxidation of the coal residue. This is due to the specific behavior of the long-term operation wood under fire conditions. Designed compounds effectively reduce these characteristics. So the heat of coal oxidation residue for long — term operation wood (81 years) with the composition containing dimethylfosfit and modifying additives, is reduced to 1.27 times in comparison with coal modern wood. It is shown that with increasing period of operation of WS up to 200 years, the effectiveness of this flame retardant in the reduction of the characteristics of thermal analysis is preserved.

It is determined that the flame retardants can have an impact on the formation of coal residue, its structure and properties and also to reduce heat effect (20–80 °C) throughout the experiment and intensity of WS charring (1.07–1.29 times) in the conditions of fire tests according to GOST 30403–2012, despite a small amount of flame retardant in the surface layer of the structure.

The effectiveness of flame retardants is also evident in the reduction of ignition time by WS in standard temperature conditions of a fire. Fire-retardant treatment of WS compounds allows to increase the resistance of structures to flammability to 1.4–1.8 times.

Mechanism of fire retardant effect is evident in change of main phases of wood thermal decomposition as well as in impact on the structure and properties of formed coal layer and it's oxidizing capacity and heat effect in term of WS fire testing. This is extremely important because these characteristics are closely interrelated with the extent of thermal damage, charring, and the intensity of heat dissipation WS, which determine ultimately their fire danger and fire resistance.

Keywords: fire danger; fire; wood; wooden constructions; lifespan; thermal effect; speed of charring; flame retardant; fire protection.

REFERENCES

1. Anokhin E. A., Polishchuk E. Yu., Sivenkov A. B. Fire danger protecting wooden structures long term operation. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 10, pp. 30–40 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2016.25.10.30-40.
2. Aseeva R. M., Barbotko S. L., Serkov B. B., Sivenkov A. B., Degtyarev R. V., Tarasov N. I. Influence of wood operation time on its fire-hazard properties. *Entsiklopediya inzhenera-khimika (Encyclopaedia of Chemical Engineer)*, 2010, no. 3, pp. 27–33 (in Russian).
3. Pokrovskaya E. N., Pishchik I. I., Smirnov N. V., Naganovskiy Yu. K. Thermal stability of wood with different duration of use. *Stroitelnyye materialy (Construction Materials)*, 2000, no. 9, pp. 34–35 (in Russian).
4. Tychino N. A. Modern fire retardant means for wood: study results. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 1999, vol. 8, no. 3, pp. 13–20 (in Russian).
5. Pokrovskaya E. N., Kobelev A. A., Naganovskiy Yu. K. Mechanism and efficiency of flame retardance of phosphorus-siliconorganic systems for wood. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2009, vol. 18, no. 3, pp. 44–48 (in Russian).
6. Afanasyev S. V., Korotkov R. V., Kuzmin I. V., Tripolitsin A. A. Investigation of effectiveness of fire retardant on the base of amidphosphat. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2007, vol. 16, no. 3, pp. 28–31 (in Russian).
7. Balakin V. M., Litvinets Yu. I., Polishchuk E. Yu., Rukavishnikov A. V. Investigation of fire retardance effectiveness of nitrogen containing composition for wood. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2007, vol. 16, no. 5, pp. 39–41 (in Russian).
8. Tychino N. A., Fedoseenko I. G., Baranov A. V. Features of the structures and bio- and fire retardance of ancient wood. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2007, vol. 16, no. 1, pp. 19–25 (in Russian).
9. Pokrovskaya E. N., Naganovskiy Yu. K. Fire and biological protection of wood architecture monuments. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2004, vol. 13, no. 6, pp. 33–36 (in Russian).

10. Pokrovskaya E. N. *Chemical and physical bases of increase the durability of the wood. Saving of wood buildings monuments with usage of elementorganic compositions.* Moscow, ASV Publ., 2003. 104 p. (in Russian).
11. Polishchuk E. Yu., Sivenkov A. B., Biryukov E. P. Regulatory requirements to wood protection from fires and its quality expert assessment. *Pozhary i chrezvychaynyye situatsii: predotvrashcheniye, likvidatsiya (Fire and Emergencies: Prevention, Elimination)*, 2016, no. 2, pp. 77–80 (in Russian).
12. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B., Kulakov V. S., Krasheninnikova N. N., Sakharov A. M., Sakharov P. A. Effectiveness and mechanism of action of two fire retardant system for wood. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2007, vol. 16, no. 5, pp. 23–30 (in Russian).
13. Trushkin D. V., Korolchenko O. N., Beltsova T. G. Combustion of fire retarded wood. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2008, vol. 17, no. 1, pp. 29–33 (in Russian).
14. Kharitonov V. S. *Bearing capacity of bent laminated wood structures of solid cross section under thermal influence.* Diss. cand. tech. sci. Moscow, 1992. 190 p. (in Russian).
15. Garashchenko N. A. *Investigation of effectiveness of fire retardance of laminated timber construction.* Diss. cand. tech. sci. Moscow, 2007. 152 p. (in Russian).
16. Kulakov V. S., Krasheninnikova N. N., Sivenkov A. B., Serkov B. B., Demidov I. A. Fire danger decrease for wooden building construction by means of deep with fire and bioprotective composition KSD-A (Type 1). *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 3, pp. 31–38 (in Russian).
17. Vasilyev V. V., Leonovich A. A. Ensuring fire protection of chipboards with amidophosphate KM. *De-revoobrabatyvayushchaya promyshlennost (Woodworking Industry)*, 1997, no. 5, pp. 6–7 (in Russian).
18. Afanasyev S. V., Balakin V. M. *Theory and practices offire retardance of wood and wood products.* Samara, Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences Publ., 2012. 138 p. (in Russian).
19. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. *Burning wood and its fire behavior.* Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2010. 262 p. (in Russian).
20. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. *Fire behavior and fire protection in timber buildings.* Dordrecht, Springer Science+Business Media, 2014. 280 p. DOI: 10.1007/978-94-007-7460-5.
21. Makishev Zh. K., Sivenkov A. B. Fire resistance of wooden structures a long life span. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 3, pp. 34–44. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.34-44 (in Russian).
22. Lowden L. A., Hull T. R. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews*, 2013, vol. 2, issue 1, p. 4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.
23. Terzi E., Kartal S. N., White R. H., Shinoda K., Imamura Y. Fire performance and decay resistance of solid wood and plywood treated with quaternary ammonia compounds and common fire retardants. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2011, vol. 69, issue 1, pp. 41–51. DOI: 10.1007/s00107-009-0395-0.

For citation: Anokhin E. A., Polishchuk E. Yu., Sivenkov A. B. Use of fire-retardant impregnating compositions for reducing fire hazard of wooden structures of various lifetimes. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 2, pp. 22–35. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.02.22-35.