

Е. Н. ПОКРОВСКАЯ, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры общей химии, Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: elenapokrovskaya@bk.ru)

Ф. А. ПОРТНОВ, аспирант кафедры комплексной безопасности в строительстве, Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: wastingtimefilmart@gmail.com)

А. А. КОБЕЛЕВ, канд. техн. наук, преподаватель кафедры пожарной безопасности в строительстве, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129336, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

Т. Г. БЕЛЬЦОВА, канд. техн. наук, преподаватель кафедры общей химии, Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: t_belcova@mail.ru)

УДК 614.841

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ДРЕВЕСИНЫ, НА ЕЕ ДЫМООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ

Исследована дымообразующая способность исходной и модифицированной древесины. Показано влияние фосфорорганических соединений на пористую структуру поверхностного слоя древесины и ее дымообразующую способность. Предложен механизм изменения структуры поверхностного слоя и влияния на дымообразующую способность древесины эфиров фосфористой кислоты. Показано, что лучшие дымоподавляющие свойства из выбранных соединений обнаружены у диэтилфосфита.

Ключевые слова: древесина; фосфорсодержащие соединения; эфиры фосфористой кислоты; поверхностная модификация; дымообразующая способность; пористая структура поверхностного слоя.

Проблема снижения дымообразующей способности материалов из древесины является актуальной [1–11], поскольку образующиеся при ее возгорании дым и токсичные продукты сгорания представляют собой один из опасных факторов пожара, несущих угрозу безопасности людей. Термическое разложение древесины сопровождается выделением летучих веществ и твердых частиц. В результате попадания твердых частиц в атмосферу происходит образование аэрозоля дыма, причем наибольшее выделение твердых частиц с поверхности древесного материала наблюдается в режиме тления. Задымление путей эвакуации приводит к дезориентации людей в пространстве, а также к отравлению их токсичными продуктами термического разложения строительных материалов и другой пожарной нагрузки. По данным МЧС РФ гибель людей из-за задымления и действия токсичных продуктов горения составляет более 70 % от общего числа случаев гибели людей на пожарах. В связи с этим снижение дымообразующей способности древесины является важным фактором снижения риска гибели людей на пожаре.

Изучалось дымообразование при термическом разложении нативной древесины сосны и сосны, поверхностно модифицированной 20 %-ными раство-

рами фосфорсодержащих соединений: диметилфосфита (ДМФ), диэтилфосфита (ДЭФ), дифенилфосфита (ДФФ), полифосфата аммония (ПФА) [12–14]. В качестве растворителей использовались вода (для ДЭФ и ДМФ) и ацетон (для остальных соединений). Расход полученных составов — 300 г/м².

Исследования проводились с использованием следующих современных методов:

- адсорбции азота — для изучения капиллярной структуры поверхностного карбонизованного слоя;
- ИК-спектроскопии и элементного анализа — для изучения химического процесса модифицирования поверхностного слоя.

Дымообразующая способность древесины определялась по ГОСТ 12.1.044–89 [15].

Для изучения капиллярной структуры были получены изотермы адсорбции азота поверхностного карбонизованного слоя нативной и модифицированной древесины (рис. 1).

Удельная площадь пор карбонизованного слоя приведена на рис. 2. Методом ВЈН [16, 17] было получено распределение пор поверхностного карбонизованного слоя древесины (табл. 1). На основании полученных данных можно сделать вывод, что наи-

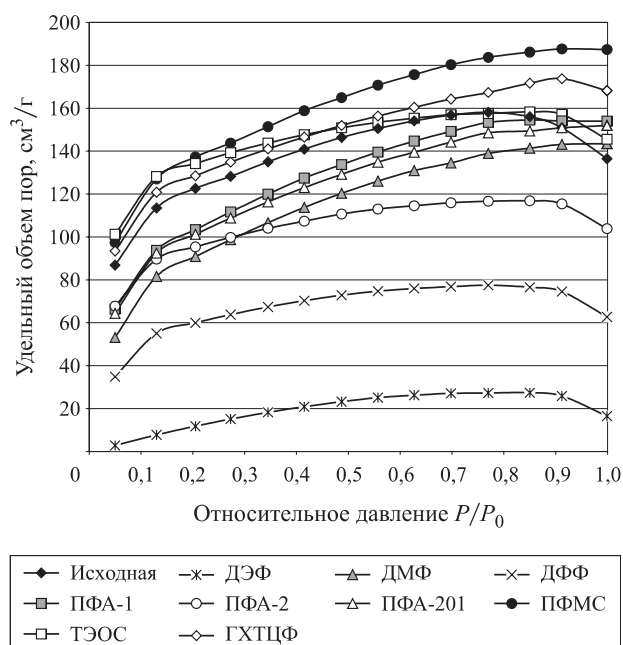


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота поверхностного карбонизованного слоя нативной и модифицированной древесины

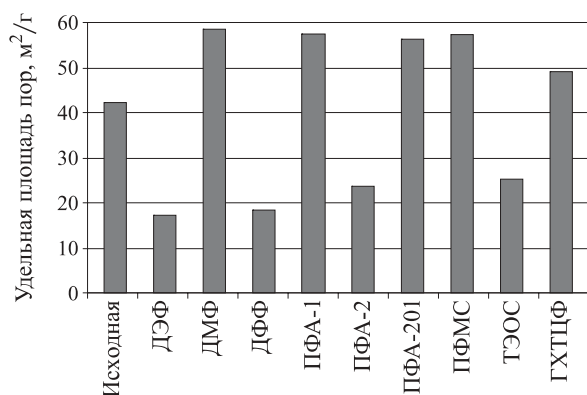


Рис. 2. Удельная площадь $S_{уд}$ пор поверхностного карбонизованного слоя нативной и модифицированной древесины

меньшая удельная площадь поверхности (см. рис. 2) и удельный объем пор (рис. 3) характерны для поверхностного карбонизованного слоя древесины, модифицированной ДЭФ. Наибольшие значения данных показателей характерны для исходной древесины и древесины, модифицированной ДФФ.

Снимки, полученные с помощью электронного микроскопа при увеличении $100\times$, приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4,а, характер поверхностного слоя зависит от природы модификатора. Так, карбонизованный слой древесины, модифицированной ДМФ, представляет собой сплошное покрытие с видимыми устьями капилляров: явное модифицирование поверхности фибрилл отсутствует. В случае применения ДФФ (см. рис. 4,б) имеют место частично открытые устья капилляров, но сплошного покрытия при этом нет. Другая картина наблюдается в случае использования в качестве модификаторов

Таблица 1. Радиус и объем пор карбонизованного слоя нативной и модифицированной древесины

Радиус пор, Å	Удельный объем пор V , см ³ /г, для древесины				
	исходной	модифицированной			
		ДМФ	ДЭФ	ДФФ	ПФА-1
18,12–18,20	0,0161	0,0185	0,00706	0,00768	0,0177
21,36–21,49	0,0278	0,0339	0,0125	0,01309	0,0336
25,65–25,78	0,0375	0,0467	0,0157	0,0165	0,0471
31,57–31,84	0,0446	0,0582	0,0179	0,0186	0,0586
40,56–42,12	0,0478	0,0663	0,0184	0,0203	0,0686
56,21–59,07	–	0,0717	–	–	0,0711
89,95–92,26	–	0,0752	–	–	–
1575	–	0,0757	–	–	–

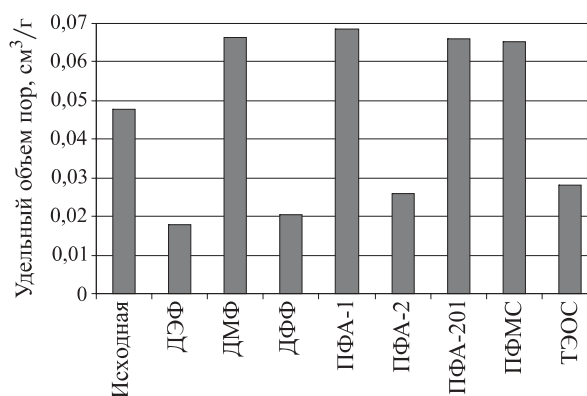


Рис. 3. Удельный объем пор поверхностного карбонизованного слоя нативной и модифицированной древесины радиусом 40,56–42,12 Å по методу ВЛН

ДЭФ и ПФА-1 (см. рис. 4,в,г): карбонизованный слой представляет собой исходные фибриллы, модифицированные ДЭФ или ПФА-1. При этом происходит укрепление и выстилание фибрилл модификатором.

Для изучения структуры поверхности карбонизованного слоя были использованы методы элементного анализа и ИК-спектроскопии. Данные элементного анализа поверхностного слоя модифицированной древесины до и после термического разложения (табл. 2) позволяют сделать вывод о том, что наибольшая степень образования устойчивых фосфорсодержащих соединений в поверхностном слое древесины при термическом разложении характерна для ДЭФ, а наименьшая — для ПФА.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 5, табл. 3) были получены при анализе образцов поверхностного карбонизованного слоя модифицированной древесины с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet-6700. Оптическая плотность характеристических полос поглощения [18, 19] в образцах поверхностного карбонизованного слоя модифицированной древесины также представлена в табл. 3. В ИК-спектрах поверх-

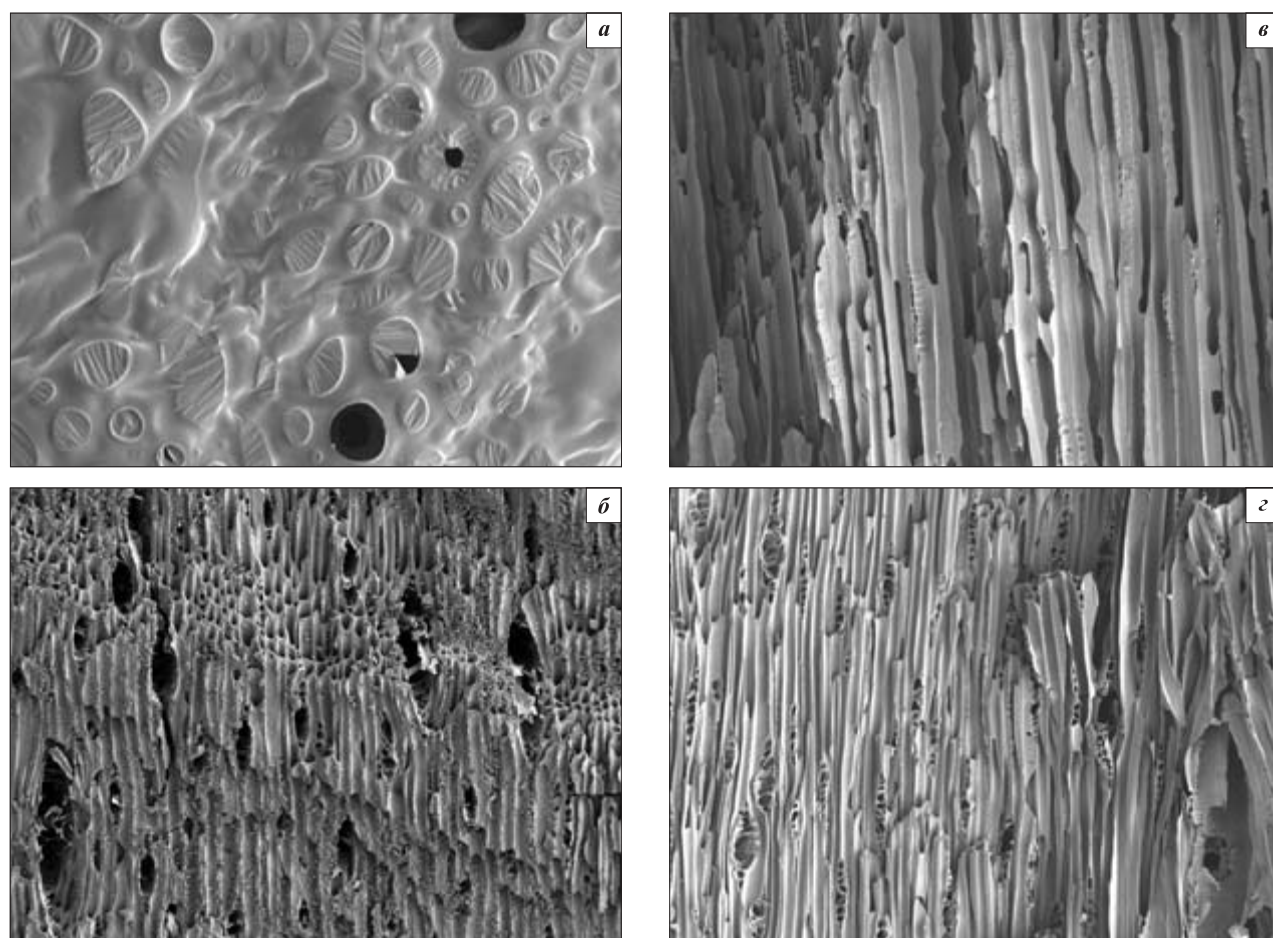


Рис. 4. Снимки карбонизованного слоя древесины, модифицированной ДМФ (а), ДФФ (б), ДЭФ (в) и ПФА-1 (г), полученные с помощью электронного микроскопа

ности карбонизованного слоя древесины, модифицированной ДЭФ и ПФА-1, отсутствует группа $\text{P}=\text{O}$ (1250 см^{-1}). Наибольшая оптическая плотность групп $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (1180 см^{-1}) наблюдается у древесины, модифицированной ДЭФ и ПФА-1, что свидетельствует о химическом взаимодействии карбонизованных структур с фосфорсодержащими соединениями. При термическом разложении древесины, модифицированной ДЭФ, образуются устойчивые, наиболее фосфорилированные ($\%\text{P} = 5,31$) структуры, укрепляющие фибриллы и обеспечивающие их термическую устойчивость.

Результаты исследований модифицированной древесины на дымообразующую способность проил-

люстрированы на рис. 6. Дымообразующую способность устанавливали на установке по определению дымообразующей способности полимерных материалов (по ГОСТ 12.1.044–89, п. 4.18) [15] в режиме тления при величине теплового потока 20 кВт/м^2 . При величине тепловых потоков 25 кВт/м^2 и выше происходит самовоспламенение древесины, в том числе модифицированной. Коэффициент дымообразования и группа материала по дымообразующей способности определялись для древесины в режиме тления, так как в режиме пламенного горения ее дымообразующая способность значительно ниже.

Более подробно результаты исследования дымообразующей способности древесины, модифициро-

Таблица 2. Результаты элементного анализа исходной и модифицированной древесины

Состояние древесины	Массовая доля фосфора, %					Исходная древесина
	ДЭФ	ДМФ	ДФФ	ПФА-1*	ПФА-201*	
До термического разложения	3,77	3,92	3,03	4,98	5,19	—
После термического разложения	5,31	3,17	1,32	0,81	0,12	—

* Экстракция образцов не проводилась.

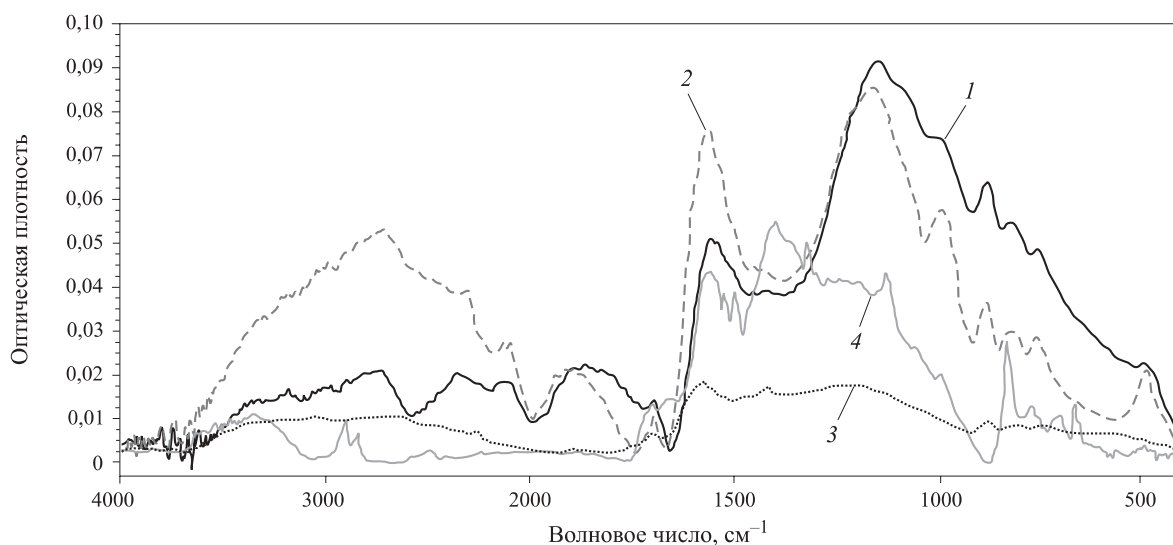


Рис. 5. ИК-спектры карбонизованного слоя древесины, модифицированной ДЭФ (1), ПФА-1 (2), ДФФ (3) и ДМФ (4)

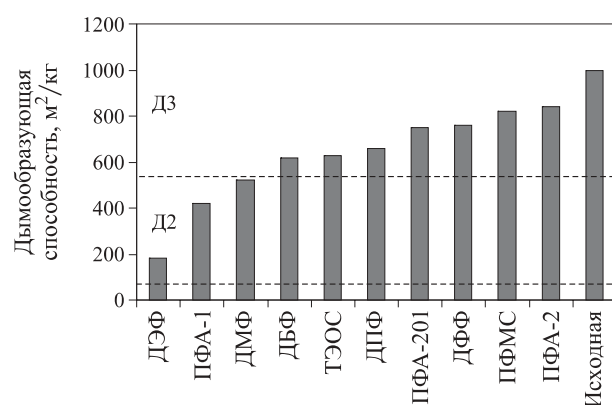


Рис. 6. Дымообразующая способность исходной и модифицированной древесины

ванной различными элементоорганическими соединениями, в широком диапазоне значений величины теплового потока и при различных режимах теплового воздействия были изложены в предыдущих работах авторов, например в [11].

Для испытаний были подготовлены образцы нативной и модифицированной древесины сосны размером 40×40 мм и толщиной 10 мм. Влажность древесины до испытаний составляла 15 % и определялась весовым методом при выдерживании образцов в эксикаторах над водно-солевым раствором. Время начала задымления отмечалось визуально при снижении видимости на 10 % (табл. 4).

Исследованиями установлено:

- наибольшая дымообразующая способность соответствует исходной древесине ($D_m = 1060 \text{ м}^2/\text{кг}$), наименьшая — древесине, модифицированной ДЭФ ($D_m = 180 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- время начала задымления (см. табл. 4) наибольшее в случае применения ДЭФ, а при модифицировании древесины другими соединениями время начала задымления примерно одинаково;

Таблица 3. Оптическая плотность характеристических полос поглощения карбонизованного слоя древесины в зависимости от модификатора

Полоса поглощения, см^{-1}	Модификатор			
	ДЭФ	ДМФ	ДФФ	ПФА-1
950 (C–O–C)	0,075	0,020	0,010	0,065
1180 (P–O–C)	0,090	0,041	0,019	0,085
1250 (P=O)	–	0,040	0,016	–
1600 (аром.)	0,050	0,045	0,15	0,08
1700 (C=O)	0,013	0,0129	0,007	0,0127
2950 (CH_3)	0,032	0,010	0,010	0,050
2970 (ОН)	0,015	0,010	0,009	0,060

- наилучшие дымоподавляющие свойства показывает ДЭФ, который можно эффективно использовать для снижения дымовыделения при термическом разложении древесины и материалов на ее основе.

Предполагаемый механизм дымоподавления ДЭФ основан на повышении термостойкости поверхности карбонизованного слоя за счет укрепления фибрилл в поверхностном слое модификатором. Это блокирует диффузию твердых частиц с поверхности материала в газовую фазу и, как следствие, приводит к меньшему дымообразованию.

Наименьшая дымообразующая способность наблюдается у древесины, модифицированной ДЭФ ($D_m < 200 \text{ м}^2/\text{кг}$), что соответствует устойчивой груп-

Таблица 4. Время начала задымления при термическом разложении исходной и модифицированной древесины

Модификатор	ДЭФ	ДФФ	ДМФ	ПФА-1
Время начала задымления, с	90	45	55	60

пе Д2 по [20]. У исходной древесины коэффициент дымообразующей способности превышает 1000 м²/кг (группа Д3 в соответствии с [17]). К группе Д2 относится также древесина, модифицированная ДМФ

и ПФА-1, но значения D_m являются для них граничными с группой Д3. Древесина, модифицированная остальными из рассматриваемых соединений, имеет устойчивую группу Д3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушков В. А., Невзоров Д. И., Копытин А. В., Лалаян В. М. Воспламеняемость и дымообразующая способность полимерных материалов, содержащих производные ферроцена // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 7. — С. 27–35.
2. Щеглов П. П., Иванников В. Л. Пожароопасность полимерных материалов. — М. : Стройиздат, 1992. — 110 с.
3. Butcher E. G., Parnell A. C. Smoke control in fire safety design. — London : E. & F. N. Spon, 1979. — 178 p.
4. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства : монография. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2010. — 262 с.
5. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. — М. : Наука, 1981. — 280 с.
6. Пожары и пожарная безопасность в 2011 году. Статистика пожаров и их последствий : статистический сборник. — М. : ВНИИПО МЧС России, 2012. — 137 с.
7. Покровская Е. Н., Портнов Ф. А., Кобелев А. А., Корольченко Д. А. Дымообразующая способность и токсичность продуктов сгорания древесных материалов при поверхностном модифицировании элементоорганическими соединениями // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 10. — С. 40–46.
8. Корольченко Д. А., Лукьянов А. М., Агапов А. Г. О пожароопасности древесины при возведении мостов // Мир транспорта. — 2012. — Т. 42, № 4. — С. 158.
9. Агапов А. Г., Корольченко Д. А. Промышленная безопасность при реконструкции и строительстве новых мостов // Вестник МГСУ. — 2011. — № 1-1. — С. 434–439.
10. Sharovarnikov A. F., Korolchenko D. A. Fighting fires of carbon dioxide in the closed buildings // Applied Mechanics and Materials. — 2013. — Vol. 475–476. — P. 1344–1350. doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.475-476.1344.
11. Gorshkov V. I., Korolchenko D. A., Shebeko Yu. N., Navtsenya V. Yu., Kostyukhin A. K. The peculiarities of application of gas-aerosol fire extinguishing tools in various rooms // Proceedings of Second International Seminar on Fire-and-Explosion Hazard of Substances and Venting of Deflagrations. — Moscow : All-Russian Research Institute for Fire Protection Publ., 1997. — P. 800–808.
12. 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.
13. Кобелев А. А. Разработка комплексного огнебиозащитного состава на основе соединений, обеспечивающих поверхностную модификацию древесины : дис. ... канд. техн. наук. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2012. — 128 с.
14. Покровская Е. Н., Кобелев А. А. Огнезащита древесины на современном этапе // Вестник Академии Государственной противопожарной службы. — 2007. — № 7. — С. 76–85.
15. ГОСТ 12.1.044–89*. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. — Введ. 01.01.91 г. — М. : Изд-во стандартов, 1989; ИПК “Изд-во стандартов”, 1996; 2001.
16. Ролдугин В. И. Физикохимия поверхности : учебник-монография. — Долгопрудный : Изд. дом “Интеллект”, 2011. — 568 с.
17. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники : монография. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1984. — 592 с.
18. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических веществ. — М. : Мир, 1965. — 219 с.
19. Bikales N. M., Segal L. (eds.). Cellulose and cellulose derivatives. — New York : Wiley-Interscience, 1971. — 127 p.
20. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности : Федер. закон от 22.08.2008 № 123-ФЗ (в ред. от 10.07.2012 № 117-ФЗ, 02.07.2013 № 185-ФЗ) // Собр. законодательства РФ. — 2008. — № 30 (ч. I), ст. 3579.

Материал поступил в редакцию 21 июня 2014 г.

INFLUENCE OF SURFACE LAYER STRUCTURE FORMED DURING THERMAL DEGRADATION OF WOOD ON SMOKE GENERATION PROPERTY

POKROVSKAYA E. N., Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of General Chemistry, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: elenapokrovskaya@bk.ru)

PORTNOV F. A., Postgraduate Student of Department of Integrated Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: wastingtimefilmart@gmail.com)

KOBELEV A. A., Candidate of Technical Sciences, Lecturer of Department of Fire Safety in Construction, State Fire Service Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129336, Russian Federation)

BELTSOVA T. G., Candidate of Technical Sciences, Lecturer of Department of General Chemistry, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: t_belcova@mail.ru)

ABSTRACT

Wood — hazard material that generate a lot of smoke in case of fire. In combination with toxic gases of thermal degradation it may result in destructive consequences include deaths. Some fire retardants are capable to change thermal degradation process of wood reducing the number of smoke. In that paper influence of phosphorus-containing compounds on smoke generation have been considered.

In paper there are used some of the physico-chemical methods (porous structure methods BET/BJH, IR-spectroscopy, elemental analysis) and standard method for determination of smoke generation properties of building materials. In the result the most effective compound and offered the mechanism of effective smoke suppression in the presence of diethylphosphate are selected.

Wood with diethylphosphite in case of fire has the minimal smoke generation. This effect can be explain by analysis of porous structure of surface layer after thermal degradation. Results of elemental analysis and IR-spectroscopy indicate high content of elemental phosphorus in the surface layer.

Keywords: wood; timber; phosphorus-containing compounds; esters of phosphorous acid; surface modification; smoke generation property; porous structure; thermal degradation.

REFERENCES

1. Ushkov V. A., Nevzorov D. I., Kopytin A. V., Lalayan V. M. *Vosplamenyayemost i dymobrazuyushchaya sposobnost polimernykh materialov, soderzhashchikh proizvodnyye ferrotsena* [Flammability and smoke-forming ability of polymeric materials containing ferrocene derivatives]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 7, pp. 27–35.
2. Shcheglov P. P., Ivannikov V. L. *Pozharoopasnost polimernykh materialov* [Fire hazards of polymeric materials]. Moscow, Stroyizdat, 1992. 110 p.
3. Butcher E. G., Parnell A. C. *Smoke control in fire safety design*. London, E. & F. N. Spon, 1979. 178 p.
4. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. *Goreniye drevesiny i yeye pozharoopasnyye svoystva. Momografiya* [The burning of wood and its flammable properties. Monograph]. Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2010. 262 p.
5. Aseeva R. M., Zaikov G. E. *Goreniye polimernykh materialov* [The combustion of polymeric materials]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 280 p.
6. *Pozhary i pozhar'naya opasnost v 2011 godu. Statistika pozharov i ikh posledstviy. Statisticheskiy sbornik* [Fires and fire safety in the 2011 year. Statistics of the fires and their consequences. The statistical compilation]. Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection Publ., 2012. 137 p.
7. Pokrovskaya E. N., Portnov F. A., Kobelev A. A., Korolchenko D. A. *Dymobrazuyushchaya sposobnost i toksichnost produktov sgoraniya drevesnykh materialov pri poverkhnostnom modifitsirovani elementoorganicheskimi soyedineniyami* [The smoke generation property and combustion products toxicity of wood which was modified by organoelemental compounds]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 10, pp. 40–46.

8. Korolchenko D. A., Lukyanov A. M., Agapov A. G. O pozharoopasnosti drevesiny pri vozvedenii mostov [About the fire hazard of wood in the building of bridges]. *Mir transporta — World of Transport*, 2012, vol. 42, no. 4, p. 158.
9. Agapov A. G., Korolchenko D. A. Promyshlennaya bezopasnost pri rekonstruktsii i stroitelstve novykh mostov [Industrial safety while constructing and rehabilitating bridges]. *Vestnik MGSU — Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering*, 2011, no. 1-1, pp. 434–439.
10. Sharovarnikov A. F., Korolchenko D. A. Fighting fires of carbon dioxide in the closed buildings. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, vol. 475–476, pp. 1344–1350. doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.475-476.1344.
11. Gorshkov V. I., Korolchenko D. A., Shebeko Yu. N., Navtsenya V. Yu., Kostyukhin A. K. The peculiarities of application of gas-aerosol fire extinguishing tools in various rooms. *Proceedings of Second International Seminar on Fire-and-Explosion Hazard of Substances and Venting of Deflagrations*. Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection Publ., 1997, pp. 800–808.
12. Pokrovskaya Ye. N., Kobelev A. A., Naganovskiy Yu. K. Mekhanizm i effektivnost ogneshchity fosforkremniyorganicheskikh sistem dlya drevesiny [Mechanism and efficiency of flame retardance of phosphorussiliconorganic systems for wood]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2009, vol. 18, no. 3, pp. 44–48.
13. Kobelev A. A. *Razrabotka kompleksnogo ogneshchitnogo sostava na osnove soyedineniy, obespechivayushchikh poverkhnostnyuyu modifikatsiyu drevesiny. Dis. kand. tekhn. nauk* [Development of complex fire and moisture resistant structure based on connections for surface modification of wood. Cand. tech. sci. diss.]. Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2012. 128 p.
14. Pokrovskaya E. N., Kobelev A. A. Ogneshchita drevesiny na sovremennom etape [Fire protection of wood at the present stage]. *Vestnik Akademii Gosudarstvennoy protivopozharnoy sluzhby — Bulletin of the State Fire Academy*, 2007, no. 7, pp. 76–85.
15. *Interstate Standard 12.1.044–89*. Occupational safety standards system. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination*. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1989; IPK Izdatelstvo standartov, 1996; 2001 (in Russian).
16. Roldugin V. I. *Fizikokhimiya poverkhnosti* [Physical chemistry of surfaces]. Dolgoprudnyy, Intellect Publ., 2011. 568 p.
17. Keltsev N. V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki. Monografiya* [Fundamentals of adsorption technology. Monograph]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 592 p.
18. Nakanishi K. *Infrared absorption spectroscopy — Practical*. San Francisco, Holden-Day, Inc., 1962. 233 p. (Russ. ed.: *Infrakrasnyye spektry i stroyeniye organicheskikh veshchestv*. Moscow, Mir Publ., 1965. 219 p.).
19. Bikales N. M., Segal L. (eds.). *Cellulose and cellulose derivatives*. New York, Wiley-Interscience, 1971. 127 p.
20. Technical regulations for fire safety requirements. Federal Law on 22. 07. 2008 No. 123. *Sobraniye zakonodatelstva RF — Collection of Laws of the Russian Federation*, 2008, no. 30 (part I), art. 3579 (in Russian).