УДК 699.812.3

## Исследование структуры антипиренов при высокотемпературном воздействии в сравнении с натриевым жидким стеклом без добавок для защиты конструкций из древесины

М.Г. Ермоченков<sup>1</sup>а, С.А. Белых<sup>2</sup>ь, Ю.В. Новоселова<sup>2</sup>с

<sup>1</sup> Мытищинский филиал Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, ул. 1-я Институтская, 1, Мытищи, Россия

<sup>2</sup> Братский государственный университет, ул. Макаренко, 40, Братск, Россия

<sup>a</sup> ermochenkov@mgul.ac.ru, <sup>b</sup> kafedra.smit@mail.ru, <sup>c</sup> zaika21@mail.ru

<sup>b</sup> http://orcid.org/0000-0002-2818-6797, <sup>c</sup> http://orcid.org/0000-0003-0554-8174

Статья поступила 11.05.2022, принята 14.05.2022

В статье приведены результаты исследований процессов структурообразования разработанной жидкостекольной композиции (антипирена) при высокотемпературном воздействии в сравнении с натриевым жидким стеклом без добавок и наполнителей для защиты древесины от огневого и высокотемпературного воздействия. Для проведения термогравиметрии использовались пробы высушенного и измельченного антипирена, для приготовления которого в качестве связующего использовали натриевое жидкое стекло, в качестве наполнителя — кварц углеродистый, а также добавку ПАВ (жидкостекольная композиция). Измельченные до высокой дисперсности пробы из отвержденного натриевого жидкого стекла (ГОСТ 13078) без добавок и наполнителей, а также пробы разработанного антипирена высушены при естественных условиях. Термогравиметрические исследования проводились с помощью прибора для синхронного термического анализа STA 449 F1. Навески измельченной пробы образцов антипирена и высушенного жидкого стекла массой 46,389 и 55,340 мг нагревали со скоростью 10 °C в минуту в интервале температур от 40 до 1 000 °C. По результатам проведенных исследований термогравиметрии установлено, что образцы пробы натриевого жидкого стекла без наполнителей и добавок очень быстро теряют значительное количество от своей массы уже при воздействии до 200 °C (15,84 % массы). За все время проведения эксперимента общая потеря массы натриевым жидким стеклом составила 48,96 %. Для жидкостекольной композиции за время проведения эксперимента наблюдалась плавная потеря массы образца в три этапа. Общая потеря массы образцом жидкостекольной композиции за все время проведения эксперимента составила 14,59 %. При проведении термического анализа жидкостекольной композиции зафиксировано выделение газов, не поддерживающих горение — CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>. Проведены расчеты коэффициентов теплопроводности для жидкостекольной композиции в сравнении с натриевым жидким стеклом. В структуре разработанных антипиренов после проведения огневых испытаний исследованы процессы порообразования. На основе проведенных экспериментов подтверждена огнезащитная эффективность разработанных антипиренов в сравнении с натриевым жидким стеклом без добавок. Установлен эффект защитного действия разработанных антипиренов, который заключается в том, что при воздействии огня и высоких температур поры, которые образуются при вспучивании антипирена, заполняются парами воды и негорючими газами. С помощью программы Mathcad рассчитаны постадийные кинетические параметры термодеструкции разработанного антипирена. При сравнении расчетных и экспериментальных значений потери относительной массы образца антипирена при проведении термогравиметрических исследований получили практически полное совпадение результатов, что подтвердило достоверность проведенных экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** натриевое жидкое стекло; кварц углеродистый; жидкостекольная композиция; высокотемпературное воздействие; коэффициент теплопроводности; порообразование; процессы структурообразования; огнезащитная эффективность.

## Investigation of the structure of a liquid glass composition under high temperature exposure in comparison with sodium liquid glass without additives to protect products and structures made of wood

M.G. Ermochenkov<sup>1a</sup>, S.A. Belykh<sup>2b</sup>, Yu.V. Novoselova<sup>2c</sup>

Received 11.05.2022, accepted 14.05.2022

The article presents the results of studies of the processes of structure formation of the developed liquid-glass composition under high-temperature exposure in comparison with sodium water glass without additives to protect wood products and structures from fire.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mytishchi Branch of Moscow State Technical University named after N.E. Bauman; 1, 1st Institutskaya St., Mytishchi, Russia

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Bratsk State University; 40, Makarenko St., Bratsk, Russia

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> ermochenkov@mgul.ac.ru, <sup>b</sup> kafedra.smit@mail.ru, <sup>c</sup> zaika21@mail.ru

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> http://orcid.org/0000-0002-2818-6797, <sup>c</sup> http://orcid.org/0000-0003-0554-8174

For thermal analysis, samples of a liquid glass composition based on sodium water glass and carbon quartz with the addition of a surfactant are made (hereinafter referred to as a liquid glass composition). Samples of sodium liquid glass from lump silicate (GOST 13078-81) without additives and samples of liquid glass composition are dried under natural conditions. The study is carried out using an STA 449 F1 device for simultaneous thermal analysis. Samples weighing 55.340 and 46.389 mg are heated from 40 to 1000 ° C at a rate of  $10 \circ C$  / min. According to the results of thermal analysis, it has been found that sodium water glass from a lump silicate very quickly loses a significant amount of its mass even when exposed to 200 ° C (15.84% of the mass). The total weight loss of the sodium water glass sample during the experiment is 48.96%. For the liquid bone-glass composition during the experiment, a gradual loss of sample mass in three stages is observed. The total weight loss of the sample of the liquid glass composition for the entire time of the experiment is 14.59%. During the thermal analysis of the liquid glass composition, the release of gases, which do not support combustion, is recorded: CO2 and SO2. Calculations of thermal conductivity coefficients for liquid glass composition in comparison with sodium liquid glass have been carried out. The processes of pore formation in the structure of a liquid-glass composition after fire tests have been investigated. Experimental studies have confirmed the fire retardant efficiency of the liquid glass composition in comparison with sodium liquid glass without additives. The effect of the fire-retardant action of liquid-glass compositions has been established, proving the fact that under high-temperature exposure, the resulting pores during swelling are filled with water vapor and gases that do not support combustion. The step-by-step kinetic parameters of flame retardant thermal degradation are calculated using the Mathcad program. When comparing the calculated and experimental values of the mass loss of the sample during thermogravimetry, almost complete coincidence of the results is obtained, which confirms the reliability of experimental studies.

**Keywords:** sodium liquid glass; carbon quartz; liquid glass composition; high-temperature impact; thermal conductivity coefficient; pore formation; processes of structure formation; fire-retardant efficiency.

Введение. Основными причинами возгорания конструкций из древесины являются неосторожное обращение с огнем, неисправность электроприборов, оборудования и др. На этапах проектирования и строительства сооружений с использованием строительных изделий и конструкций из древесины необходимо предусмотреть такие решения, благодаря которым можно в случае огневого воздействия предотвратить распространение огня, а также сохранить ценное время для осуществления эвакуации людей [1-4]. Как известно, нагрев древесины до температуры свыше 200 °С приводит к наступлению стадии распада полиоз с выделением CO, CH<sub>4</sub> и других низкомолекулярных углеводородов, способных к воспламенению. Чтобы обеспечить защиту от возгорания конструкций из древесины, применяют эффективные антипирены, которые могут сдерживать развитие процессов горения древесины до температуры начала ее воспламенения (200-250 °C). Одним из перспективных решений по защите древесины от высокотемпературных и огневых воздействий является применение антипиренов, которые наносятся на поверхность древесины достаточно тонким слоем, вспучиваются при воздействии высоких температур и обеспечивают огнезащитную эффективность.

Для оценки огнезащитной эффективности применяемых антипиренов с целью защиты древесины необходимо исследовать процессы их структурообразования как в естественных условиях твердения, так и при высокотемпературном воздействии. Как известно [5–8; 14], составы и структура антипиренов во многом определяют основные их свойства.

Натриевое жидкое стекло имеет широкую сферу применения при разработке жаростойких материалов и огнезащитных композиций [9–14]. Но вместе с тем, также известно, что в случае высокотемпературного или огневого воздействия, при вспучивании тонкопленочных покрытий на основе жидкого стекла будут образовываться слабые по прочности углеродные пены, которые при высоких скоростях газообразных продуктов горения в реальных условиях пожара срываются с защищаемой поверхности и уносятся с потоками газов, что снижает огнезащитный эффект [12]. С целью формирования оптимальной структуры антипиренов и повышения эксплуатационных свойств защитных покрытий на их основе в составы антипиренов вводят тонкодисперсные силикатные и алюмосиликатные наполнители [9–17].

Целью настоящей работы является исследование структуры разработанных антипиренов при высокотемпературном воздействии в сравнении с натриевым жидким стеклом без наполнителей и добавок для защиты конструкций из древесины.

Методы. Антипирены на основе модифицированных жидкостекольных композиций с целью защиты от возгорания строительных изделий и конструкций из древесины готовились смешиванием до достижения однородной консистенции в высокоскоростном смесителе связующего — натриевого жидкого стекла, добавки ПАВ и наполнителя — черных сланцев [13–14]. В качестве связующего применяли натриевое жидкое стекло по ГОСТ 13078, а также натриевое жидкое стекло, полученное и усовершенствованное с участием авторов [13], из микрокремнезема. В качестве добавки поверхностноактивного вещества (ПАВ) использовали синтетический пенообразователь ПО-6 [ТУ 0258-148-05744685-98] с целью улучшения смачивающей способности разработанных антипиренов. В качестве наполнителя в составах жидкостекольных композиций использовали кварц углеродистый (черные сланцы), которые являются побочным продуктом производства золотодобывающих предприятий Бодайбинского района региона Иркутской области [15]. Данный материала уже измельчен до размера частиц 0,10-0,01 мм в результате переработки с целью добычи золота. Кварц углеродистый имеет ценный химический состав применительно к созданию антипиренов, *масс.*%: SiO<sub>2</sub> — 59,1; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 16,55; FeO — 4,6; MgO — 3,15; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,75; K<sub>2</sub>O — 2,6; CO<sub>2</sub> — 2,6; CaO 

С целью определения огнезащитной эффективности жидкого стекла без добавок и разработанных антипиренов применяли метод «керамической трубы» согласно ГОСТ 16363-98 [16-17]. В соответствии с вышеуказанным ГОСТ, в целях проводимых экспериментов изготавливались образцы древесины (сосна и лиственница) размером 60х30х150 мм с влажностью 8–10 %. Разработанные антипирены на образцы древесины наносили малярной кистью в три слоя.

С целью исследования структуры, выявления тепловых эффектов и проведения масс-спектрометрического анализа газов, которые выделяются при термолизе, проведен термогравиметрический анализ антипирена, а также пробы образцов натриевого жидкого стекла без добавок и наполнителей (ГОСТ 13078). Для данного термического анализа использовали высушенные в естественных условиях и измельченные пробы вышеуказанного жидкого стекла, а также вышеуказанного разработанного антипирена. Исследование проводили, используя комплекс синхронного термического анализа STA 449 F1. Навески измельченной пробы образцов антипирена и высушенного жидкого стекла массой 46,389 и 55,340 мг нагревали со скоростью 10 °С в минуту в интервале температур от 40 до 1 000 °С.

Коэффициент теплопроводности полученных защитных покрытий ( $\lambda$ , *Bm/м*°*C*) определяли согласно эмпирической формуле В.П. Некрасова:

$$\lambda = 1,169\sqrt{0,0196 + 0,22d^2 - 0,16}$$

где *d* — относительная плотность материала.

**Результаты и их обсуждение.** По результатам многочисленных экспериментов и исследований разработаны антипирены для защиты от возгорания конструкций из древесины [15–17]. Для разработанных антипиренов оптимизированы составы сырьевых компонентов: содержание наполнителя черных сланцев 10–25 масс.%, добавки ПАВ 1–2 масс.%, жидкое стекло остальная часть для антипиренов, получаемых на основе жидкого стекла из микрокремнезема и для составов разработанных антипиренов на основе жидкого стекла по ГОСТ 13078: содержание наполнителя черных сланцев 20–35 масс.%, добавка ПАВ 1 масс.%, жидкое стекло — остальная часть [14–16].

С целью сравнения результатов проводились испытания на определение огнезащитной эффективности в соответствии с ГОСТ 16363-98 образцов древесины лиственницы и сосны без покрытий, с покрытием на три слоя жидким стеклом по ГОСТ 13078 и жидким стеклом, полученным из микрокремнезема, а также образцов, покрытых в три слоя антипиренами. Наилучшие результаты по огнезащитной эффективности, наименьшие потери массы образцов после проведения огневых испытаний получены при использовании трехслойных покрытий разработанными антипиренами (рис. 1). В данном случае потери массы образцов с трехслойным покрытием разработанными антипиренами после огневых испытаний менее 9 %, что позволяет сделать вывод о первой группе огнезащитной эффективности полученных антипиренов [14-16].



Рис. 1. Сравнительные результаты огневых испытаний древесины с различными покрытиями

На рис. 2 представлены полученные по результатам термического анализа термограммы натриевого жидкого стекла без добавок, отражающие тепловые эффекты, потерю массы и термические превращения, которые были зафиксированы в структуре антипирена при нагреве до 1 000 °C.



**Рис. 2.** Термограммы натриевого жидкого стекла, отражающие тепловые эффекты, потерю массы с выделением H<sub>2</sub>O

По результатам проведенной термогравиметрии установлены основные этапы тепловых эффектов и термических превращений в структуре натриевого жидкого стекла в зависимости от температурного воздействия:

 В интервале температур 39–122 °С зафиксирована потеря массы 4,50 %, обусловленная сушкой образца, что подтверждает сигнал масс-спектрометра (18 м.ч.). На данном этапе зафиксирован слабый эндотермический эффект.

2. При температуре 122–125 °C установлена очень быстрая потеря 24,34 % массы образцом, связанная с интенсивным выделением воды. Данный процесс сопровождался значительным эндотермическим эффектом.

3. В интервале температурного воздействия 125–203 °С происходит плавная потеря 15,84 % массы образцом, процесс выделения воды при этом замедляется.

4. В интервале температур 203–500 °С изменение массы образца составило 4,44 %.

5. При дальнейшем нагреве в интервале температур 500–1000 °С изменение массы составило 0,17 %. При 753 °С зафиксирован эндотермический пик, свидетельствующий об изменении фазового состава материала или других превращениях.

По результатам проведенного термического анализа за весь период нагрева материала до 1 000 °C со скоростью 10 °C/мин общая потеря массы образца жидкого стекла без добавок составила 48,96 %. При этом образования негорючих газов за весь период проведения эксперимента в данном образце зафиксировано не было.

На рис. 3 и 4 представлены полученные по результатам проведенного термического анализа термограммы разработанного антипирена, отражающие тепловые эффекты, потерю массы и термические превращения, зафиксированные в структуре материала при нагреве до 1 000 °C.



Рис. 3. Термограммы антипирена, отражающие тепловые эффекты, потерю массы с выделением H<sub>2</sub>O



Рис. 4. Термограммы антипирена, отражающие тепловые эффекты, потерю массы с выделением CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>

По результатам проведенного термического анализа установлены основные этапы тепловых эффектов и термических превращений, происходящих в структуре разработанного антипирена в зависимости от температурного воздействия:

1. При температуре 40–127 °С потеря массы на 3,69 % связана с сушкой образца, что подтверждает сигнал масс-спектрометра (18 м.ч.). На данном этапе зафиксирован эндотермический эффект.

2. При температуре 127 °С происходит активное выделение связанной воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом. Завершается данный процесс при 175°С. Далее зафиксирована плавная потеря массы образцом. Общая потеря массы образцом в интервале 127–412 °С составила 8,32 %. 3. В температурном диапазоне 412–835 °С потеря массы на 2,47 % обусловлена частичной декомпозицией образца с выделением CO<sub>2</sub> (530–770 °C) и SO<sub>2</sub> (435–650 °C), что подтверждено наличием сигналов массспектрометра. На данном этапе зафиксирован экзотермический эффект. Для CO<sub>2</sub> максимумы пиков установлены при 621 и 700 °C, для SO<sub>2</sub> — при 492 и 579 °C.

4. При нагреве в интервале температур 835–1000 °C существенных изменений в структуре антипирена не зафиксировано.

Общая потеря массы антипиреном за весь период нагрева до 1 000 °C составила всего 14,59 %.

На рис. 5 (справа) представлены фотографии образцов разработанного антипирена, а также (слева) жидкого стекла без добавок и наполнителей после завершения термического анализа: жидкое стекло превратилось в расплав, а образцы антипирена сохранили свою структуру.



**Рис. 5.** Справа — проба антипирена; слева — проба натриевого жидкого стекла без добавок после завершения термического анализа

С целью определения теплопроводности антипиренов рассчитаны коэффициенты теплопроводности для разработанных антипиренов [18], учитывая данные проведенного термического анализа. По результатам расчетов установлено значительное снижение коэффициента теплопроводности полученных защитных по-

крытий для древесины разработанными антипиренами при температурном воздействии в интервале 120-150 °С. На данном этапе температурного воздействия установлено вспучивание защитного покрытия с образованием пор, соответственно — увеличение в объеме поверхностного огнезащитного слоя при значительном снижении его плотности. На рис. 6 показана выявленная зависимость изменения коэффициента теплопроводности антипиренов — жидкостекольных композиций (ЖСК) от температурного воздействия в сравнении с коэффициентом теплопроводности покрытия натриевым жидким стеклом без добавок и наполнителей. Значительное увеличение коэффициента теплопроводности жидкого стекла в интервале температур 550-600 °C можно объяснить разрушением вспученного слоя жидкого стекла в данном температурном интервале.

После проведения экспериментов на определение огнезащитной эффективности сохранилась ячеистая структура вспученного слоя покрытия разработанными антипиренами (рис. 7). В защитном вспученном слое антипирена присутствуют поры преимущественно сферической формы, имеющие размер в диаметре 1–12 мм (рис. 7). На рис. 8 представлена гистограмма распределения этих пор в структуре вспученного слоя покрытия.



Рис. 6. Изменение коэффициента теплопроводности вспучивающихся защитных покрытий в зависимости от температурного воздействия



Рис. 7. Вспученный слой защитного покрытия разработанными антипиренами после огневых испытаний



Рис. 8. Распределение пор в структуре вспученного покрытия

Для оценки процессов тепломассообмена, происходящих в антипирене при высокотемпературном воздействии, проведен расчет основных кинетических параметров: масса стадии,  $\mathcal{O}_0$ ; энергия активации, E/R, K; частотный фактор A, c<sup>-1</sup>.

Как известно [18–21], процессы, протекающие в материале (антипирене) при термическом воздействии, являются многостадийными. Под отдельной стадией можно представить единичную простую реакцию. Можно считать, что стадии независимые и параллельные, т. е. начинаются и заканчиваются в разные промежутки времени и при разной температуре. Протекание в антипирене процессов испарения влаги, а также процессов термической деструкции приведет к образованию в структуре антипирена газофазных продуктов.

В общем случае исследуемый нами материал — антипирен может быть многокомпонентным. Текущую массовую концентрацию компонента, который участвует в физико-химических процессах, можно описать соотношением:

$$\omega_{\gamma} = \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_0} = \frac{m_{\gamma}}{m_0},\tag{1}$$

где  $\mathcal{O}_{\gamma}$  — безразмерная масса (текущая массовая концентрация) компонента  $\gamma$ ;  $\mathcal{P}_{\gamma}$  — парциальная плотность компонента;  $\mathcal{P}_0$  — начальная парциальная плотность всех компонентов в антипирене;  $m_0$  — начальная масса компонента в исследуемом образце антипирена;  $m_{\gamma}$  — текущая масса компонента.

Суммируя массы отдельных компонентов, получим: а) до начала термического воздействия на антипирен:

$$\omega_0 = \sum_{\gamma} \omega_{0,\gamma} = 1, \qquad (2)$$

б) при термическом воздействии на антипирен:

$$\omega = \sum_{\gamma} \omega_{\gamma}, \qquad (3)$$

$$\partial_{\tau}\omega = \sum_{\gamma} \partial_{t}\omega_{\gamma}.$$
 (4)

Суммируя кинетические уравнения, которые описывают протекание отдельных стадий физико-химических процессов при термической деструкции антипирена, получим:

$$-\partial_{\tau}\omega = \sum_{\psi} \kappa_{\psi} \cdot \omega_{\psi}^{N_{\psi}}, \qquad (5)$$

где  $\kappa_{\psi}$  — удельная константа скорости отдельной стадии реакции термодеструкции антипирена;  $N_{\psi}$  — порядок реакции.

Зависимость удельной константы скорости от воздействия температуры описывается согласно известному уравнению Аррениуса:

$$\kappa_{\psi} = A_{\psi} \exp\left(-\frac{E_{\psi}}{RT}\right),\tag{6}$$

где  $A_{\psi}$  — предэкспоненциальный множитель (или частотный фактор);  $E_{\psi}$  — энергия активации реакции  $\psi$ ; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Исходя из соотношений (6) и (5), получаем:

$$-\partial_{\tau}\omega = \sum_{\psi} A_{\psi} \omega_{\psi}^{N_{\psi}} \exp\left(-\frac{E_{\psi}}{R \cdot T}\right).$$
(7)

Таким образом, скорость протекания физикохимических превращений, происходящих в антипирене, можно определить кинетическими параметрами  $A_{\psi}, E_{\psi}, N_{\psi}$ , которые описывают протекание отдельных стадий.

Таким образом, можно установить, что при температурах, соответствующих температурам завершения процесса термической деструкции, имеется температурный интервал, в котором все стадии, кроме самой высокотемпературной последней, завершены. Метод и алгоритм определения отдельных стадий, а также расчета соответствующих им кинетических параметров термодеструкции представлены в трудах [18–19].

Постадийные кинетические параметры термодеструкции разработанного антипирена, полученные при обработке экспериментальных данных, приведены в таблице.

Порода древеси- ны	Выде- ленные стадии	Температура максимальной скорости ста- дии, T <sub>max</sub> , К	Температура начала стадии, <i>Т<sub>нач</sub></i> , <i>К</i>	Температура завершения стадии, $T_{\kappa o \mu}$ , <i>К</i>	Начальная масса ста- дии, $\omega_0$	Энергия активации, <u><i>E</i></u> , <i>K</i> <i>R</i>	Частотный фактор, $A$ , $c^{-1}$
Сосна	1	353	_	380	0,089	6 767	$2,209 \cdot 10^{6}$
	2	403	351	436	0,252	10 908	4,914·10 <sup>9</sup>
	3	443	_	531	0,299	3 823	20,482
	4	568	362	720	0,196	3 607	1,165
	5	968	765	1 080	0,16	14 418	$7,82 \cdot 10^3$
	6	988	950	1 005	0,004	101 520	$6,262 \cdot 10^{42}$

Таблица. Постадийные кинетические параметры термодеструкции разработанного антипирена

По имеющимся кинетическим параметрам для отдельных стадий процесса можно определить изменение относительной массы антипирена и скорости ее изменения при произвольном температурном воздействии:

$$\omega(T,\tau) = \sum_{\psi} \omega_{0,\psi} \cdot \exp\left[-A_{\psi} \int_{0}^{\tau} \exp\left(-\frac{E_{\psi}}{R \cdot T}\right) d\tau\right] (8)$$
$$\partial_{\tau} \omega(T,\tau) = \sum_{\psi} A_{\psi} \left[\omega_{0,\psi} \cdot \exp\left(-A_{\psi} \int_{0}^{\tau} \exp\left(-\frac{E_{\psi}}{R \cdot T}\right) d\tau\right)\right] \cdot \exp\left(-\frac{E_{\psi}}{R \cdot T}\right) (9)$$

Если при проведении термических исследований материала имелся коксовый остаток, то относительную массу исследуемого образца разработанного антипирена можно определить соотношением:

$$\omega_{o\delta p}(T,\tau) = \omega_{\kappa} + (1 - \omega_{\kappa}) \cdot \omega(T,\tau), \qquad (10)$$

где  $\mathcal{O}_{obp}$  и  $\mathcal{O}_{\kappa}$  — относительные массы образца разработанного антипирена и коксового остатка соответственно.

На основании вышеизложенного осуществили сравнение расчетных и экспериментальных значений потерь относительной массы образца разработанного антипирена при проведении термогравиметрических исследований. Результаты сравнения показаны на рис. 9 и 10. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о достоверности приведенной модели протекания физикохимических процессов в антипирене при тепловом воздействии. На рис. 9 представлен график изменения экспериментально измеренной относительной массы образца разработанного антипирена по времени.



**Рис. 9.** График изменения относительной массы образца антипирена по времени: — экспериментальные значения, — расчетные значения

На рис. 10 приведен график изменения скорости убыли относительной массы образца разработанного антипирена по времени.



Рис. 10. График изменения скорости убыли относительной массы образца антипирена по времени: — — экспериментальные значения, производные расчетных значений изменения относительных масс отдельных стадий: — — — 1-й стадии; — — — 2-й стадии; — — 3-й стадии; — — 4-й стадии; — — – — 5-й стадии; — — 6-й стадии; — — сумма производных отдельных стадий

Заключение. По результатам проведенных исследований установлен механизм защитного действия разработанных антипиренов, который заключается в снижении теплопроводности слоя при вспучивании защитного покрытия, а также в наполнении пустот в структуре вспученного защитного слоя парами воды и не поддерживающими горение газами CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>. Как известно, вода влияет на окислительные процессы. Для испарения воды необходимы значительные затраты энергии. Пар также участвует в разбавлении летучих горючих веществ. Не поддерживающие горение газы CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> разбавляют парогазовую смесь продуктов термического разложения древесины. При этом снижается концентрация и горючих летучих продуктов, и кислорода. В результате снижения скорости реакции возникает эффект задувания, процесс горения не развивается.

С целью оценки процессов тепломассообмена, происходящих в антипирене при высокотемпературном воздействии, с помощью программы *Mathcad* рассчитаны постадийные кинетические параметры термодеструкции антипирена, полученные при обработке экспериментальных данных. При сравнении расчетных и экспериментальных значений потери относительной массы образца при проведении термогравиметрических исследований получили совпадение результатов, что подтвердило достоверность проведенных экспериментальных исследований.

## Литература

- 1. Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б. Горение и пожарная опасность древесины // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. № 1. С. 19-32.
- Стенин А.А., Айзенштадт А.М., Шинкарук А.А., Демидов М.П., Фролова М.А. Минеральный модификатор поверхности для защиты строительных материалов из древесины // Строительные материалы. 2014. № 10. С. 51-53.
- Spear M.J. Preservation, protection and modification of wood composites // Wood Composites. 2015. P. 253-310.
- Cueff Guillaume, Mindeguia Jean-Christophe, Dréan Virginie, Breysse Denys, Auguin Gildas. Experimental and numerical study of the thermomechanical behaviour of wood-based panels exposed to fire // Construction and Building Materials. 2018. V. 160, 30 January. P. 668-678.
- Carosio F., Cuttica F., Medina L., Berglund L.A. Clay nanopaper as multifunctional brick and mortar fire protection coating - Wood case study // Materials & Design. 2016. V. 93, 5 March. P. 357-363.
- Olawoyin R. Nanotechnology: The future of fire safety // Safety Science. 2018. V. 110, Part A, December. P. 214-221.
- Kozlowski Ryszard, Muzyczek Małgorzata. Smart environmentally friendly composite coatings for wood protection // Smart Composite Coatings and Membranes Transport, Structural, Environmental and Energy Applications Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2016. P. 293-325.
- Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Жидкостекольная огнезащитная композиция на основе механически активированного глинозема // Стекло и керамика. 2005. Т. 2. С. 28-30.
- Енджиевская И.Г., Василовская Н.Г., Слакова О.В. Составы для огнезащитных покрытий на основе вспученного вермикулита татарского месторождения // Вестн. Томского гос. архитектурно-строительного ун-та. 2012. № 1. С. 117-122.
- Лукашевич О.Д., Лотов В.А., Усова Н.Т., Лукашевич В.Н. Получение водостойких прочных силикатных материалов на основе природного и техногенного сырья // Вестн. ТГАСУ. 2017. № 6. С. 151-159.
- Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Поляков В.А., Рудаков О.Б. Растворы силиката натрия как связующее в термоогнестойких вспучивающихся композициях строительного назначения // Науч. вестн. Воронежского гос. архитектурно-строительного ун-та. 2012. Т. 1. С. 47-49.
- Хабибулин Ш.А., Лотов В.А. Использование жидкого стекла в качестве вяжущего материала при производстве строительных изделий // Перспективные материалы в строительстве и технике: материалы Междунар. науч. конф. молодых ученых (15-17 окт. 2014 г.). Томск, 2014. С. 211-219.
- 13. Белых С.А., Новоселова Ю.В., Кудяков А.И. Жидкое стекло из микрокремнезема в качестве связующего при получении огнезащитной композиции для древесины // Системы. Методы. Технологии. 2016. № 4 (32). С. 154-160.
- 14. Белых С.А., Новоселова Ю.В. Разработка состава и способа получения огнезащитного материала для древесины на основе силикат-натриевых композиций // Системы. Методы. Технологии. 2015. № 4 (28). С. 124-132.
- Белых С.А., Новоселова Ю.В. Жидкостекольная композиция для защиты древесины от возгорания // Системы. Методы. Технологии. 2016. № 1 (29). С. 120-126.
- 16. Белых С.А., Новоселова Ю.В., Новоселов Д.А., Кудяков А.И. Структурообразование жидкостекольных композиций для защиты древесины от возгорания // Системы. Методы. Технологии. 2017. № 3 (35). С. 80-86.

- Belykh S., Novoselova J., Novoselov D. Fire Retardant Coating for Wood Using Resource-Saving Technologies // International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies EMMFT 2018. V. 982. P. 673-681. (2020).
- Шведов Б.А. Энерго- и массообмен в материалах тепловой защиты многоразовых ракетно-космических систем: дис....д-ра техн. наук. М.: МЛТИ, 1990. 542 с.
- 19. Жигунов С.В. Тепломассообмен и кинетика термодеструкции при высокотемпературном нагреве композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05. М.: МГУЛ, 1990. 184 с.
- 20. Ермоченков М.Г., Семенов Ю.П. Получение термически модифицированной древесины с заданными свойствами // Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование: сб. науч. тр. (29 окт. - 01 нояб. 2019 г.). М., 2019. С. 64-68.
- Ермоченков М.Г. Кинетика термической деструкции древесины в среде инертных газов // Лесотехнический журнал. 2016. Т. 6. № 4 (24). С. 168-173.

## References

- Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B. Burning and fire hazards of wood // Fire & Explosion Safety. 2012. V. 21. № 1. P. 19-32.
- Stenin A.A., Ajzenshtadt A.M., SHinkaruk A.A., Demidov M.P., Frolova M.A. Mineral surface modifier for the protection of building materials made of wood // Stroitel'nye Materialy (Construction Materials). 2014. № 10. P. 51-53.
- 3. Spear M.J. Preservation, protection and modification of wood composites // Wood Composites. 2015. P. 253-310.
- Cueff Guillaume, Mindeguia Jean-Christophe, Dréan Virginie, Breysse Denys, Auguin Gildas. Experimental and numerical study of the thermomechanical behaviour of wood-based panels exposed to fire // Construction and Building Materials. 2018. V. 160, 30 January. P. 668-678.
- Carosio F., Cuttica F., Medina L., Berglund L.A. Clay nanopaper as multifunctional brick and mortar fire protection coating - Wood case study // Materials & Design. 2016. V. 93, 5 March. P. 357-363.
- Olawoyin R. Nanotechnology: The future of fire safety // Safety Science. 2018. V. 110, Part A, December. P. 214-221.
- Kozlowski Ryszard, Muzyczek Małgorzata. Smart environmentally friendly composite coatings for wood protection // Smart Composite Coatings and Membranes Transport, Structural, Environmental and Energy Applications Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2016. P. 293-325.
- Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinskij V.YU. Liquid glass flame retardant composition based on mechanically activated alumina // Glass and ceramics. 2005. V. 2. P. 28-30.
- 9. Endzhievskaya I.G., Vasilovskaya N.G., Slakova O.V. Compositions for flame-retardant coatings based on expanded vermiculite of the Tatar deposit // Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building. 2012. № 1. P. 117-122.
- Lukashevich O.D., Lotov V.A., Usova N.T., Lukashevich V.N. Production of water-resistant durable silicate materials based on natural and man-made raw materials // Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building. 2017. № 6. P. 151-159.
- Surovcev I.S., Nikulina T.D., Polyakov V.A., Rudakov O.B. Sodium silicate solutions as a binder in thermo-fire-resistant bulging compositions for construction purposes // Russian Journal of Building Construction and Architecture. 2012. V. 1. P. 47-49.

- 12. Habibulin SH.A., Lotov V.A. The use of liquid glass as a binder in the production of construction products // Perspektivnye materialy v stroitel'stve i tekhnike: materialy Mezhdunar. nauch. konf. molodyh uchenyh (15-17 okt. 2014 g.). Tomsk, 2014. P. 211-219.
- Belyh S.A., Novoselova YU.V., Kudyakov A.I. Liquid microsilica glass as a binding when receiving fireproof composition for wood // Systems. Methods. Technologies. 2016. № 4 (32). P. 154-160.
- 14. Belyh S.A., Novoselova YU.V. Development of the structure and the way of receiving a fireproof covering for wood based on silicate and sodium compositions // Systems. Methods. Technologies. 2015. № 4 (28). P. 124-132.
- Belyh S.A., Novoselova YU.V. Sodium silicate composition for fire protection of timber // Systems. Methods. Technologies. 2016. № 1 (29). P. 120-126.
- Belyh S.A., Novoselova YU.V. Novoselov D.A., Kudyakov A.I. Construction materials based on filled liquid-glass compositions and the field of their application // Systems. Methods. Technologies. 2017. № 3 (35). P. 80-86.

- Belykh S., Novoselova J., Novoselov D. Fire Retardant Coating for Wood Using Resource-Saving Technologies // International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies EMMFT 2018. V. 982. P. 673-681. (2020).
- SHvedov B.A. Energy and mass transfer in thermal protection materials of reusable rocket and space systems: dis. ... d-ra tekhn. nauk. M.: MLTI, 1990. 542 p.
- ZHigunov S.V. Heat and mass transfer and kinetics of thermal degradation during high-temperature heating of composite materials: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.14.05. M.: MGUL, 1990. 184 p.
- Ermochenkov M.G., Semenov YU.P. Obtaining thermally modified wood with specified properties // Energoresursoeffektivnye ekologicheski bezopasnye tekhnologii i oborudovanie: sb. nauch. tr. (29 okt. - 01 noyab. 2019 g.). M., 2019. P. 64-68.
- Ermochenkov M.G. Kinetics of thermal destruction of wood in an inert gas environment // Forestry Engineering Journal. 2016. V. 6. № 4 (24). P. 168-173.