



В. В. Богданова,

ОГНЕГАСЯЩИЙ ЭФФЕКТ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ И ПРИРОДНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛАХ

Горение синтетических полимерных и природных горючих материалов (древесина, торф) – это многостадийный процесс, включающий разложение, испарение и сгорание материала. Его можно представить как два отдельных процесса, протекающих в конденсированной и газовой фазах: первый – превращение конденсированного материала в горючие газообразные продукты, второй – сгорание этих продуктов в окружающей среде. Выделяющееся в процессе горения тепло частично расходуется на превращение новой партии горючего материала в газообразные продукты. Специфической особенностью процесса горения полимеров и природных горючих материалов в присутствии замедлителей горения является протекание параллельно-последовательных превращений полимеров, антипиренов и продуктов их взаимодействия, наличие огромного числа разнообразных продуктов деструкции и взаимодействия как в конденсированной, так и в газовой предпламенной области, что чрезвычайно затрудняет экспериментальные исследования и создание количественных теорий процессов горения синтетических, природных полимеров и твердых топлив, которые бы учитывали химические и другие особенности конкретных систем.

Теоретические и экспериментальные исследования горения конденсированных веществ по имеющейся информации можно разделить на три группы, обмен внутри и между которыми явно недостаточен [1]:

- 1) физика и химия горения взрывчатых веществ и ракетных топлив;
- 2) физика и химия горения твердых и горючих ископаемых;
- 3) физика и химия горения природных и синтетических полимерных материалов.

По уровню развития экспериментальных и теоретических исследований лидирует первая группа горючих веществ. Характерно, что в группе природных и синтетических полимерных материалов наблюдается различный уровень работ в области регулирования их горения. Это объясняется сравнительно небольшим сроком (30–35 лет) проведения интенсивных исследований по снижению горючести полимерных материалов, что, в свою очередь, обусловлено недостатком информации, спорным характером некоторых предполагаемых моделей и положений, а также отсутствием рекомендаций по целенаправленному созданию эффективных и экономичных замедлителей горения для каждого конкретного полимера. В этой связи особую актуальность приобрета-

ют исследования качественного и количественного состава продуктов термических превращений полимерных матриц в присутствии замедлителей горения в сопоставлении с огнегасящей эффективностью последних.

Особенности ингибирования горения горючих материалов различной химической природы (ракетные топлива, синтетические полимеры, целлюлозные материалы) рассматриваются в каждом случае отдельно [1–6], что свидетельствует об отсутствии единых подходов к разработке замедлителей горения и прекращению горения даже таких наиболее изученных материалов, как синтетические и природные полимеры. Здесь необходимо подчеркнуть, что до настоящего времени нет ясности относительно общности или различия в характере процессов, обуславливающих эффект потухания при применении сурьма-галоген- или азот-фосфорсодержащих замедлителей горения не только в полимерах различных классов, но и внутри одного класса. Такая ситуация объясняется отсутствием экспериментальных данных, позволяющих выделить доминирующие процессы, определяющие теплообмен между пламенной зоной и подвергающимися пиролизу в конденсированной фазе горючими материалами в присутствии различных синергических смесей.

К распространенным природным горючим материалам относится торф – многокомпонентная система, в состав которой входят органическая (более 50 %) и минеральная (2–18 %) части, а также вода. Значительное содержание органического вещества в сочетании с высокой пористостью определяют весьма высокую склонность торфа к горению и тлению. Тление – беспламенное горение, протекающее с выделением тепла в поверхностном слое конденсированной фазы [7], является причиной скрытого горения торфа, которое вновь может переходить в пламенное горение. Необходимо отметить, что материалы по исследованию процессов ингибирования горения торфа с помощью химических агентов в литературе не обнаружены. На практике, как правило, для тушения торфяных пожаров применяется вода, смачивающую способность которой увеличивают добавлением поверхностно-активных веществ. Для тушения торфа требуются большие запасы воды, что, однако, не прекращает тления и не исключает возможности повторного воспламенения торфа.

Прекратить горение можно в результате применения физических и химических способов тушения: 1) использования охлаждающих жидких и газообразных агентов; 2) создания на поверхности исходного или горящего материала покрытия, препятствующего доступу воздуха и изменяющего условия тепло- и массопереноса; 3) использования химических способов тушения с применением веществ, которые при нагревании плавятся, испаряются и разлагаются с образованием продуктов, способных разбавлять зону горения инертными газами и связывать активные частицы, ответственные за развитие процесса горения. Установить, какой из этих процессов вносит доминирующий вклад в ингибирование горения, возможно только при наличии сопоставительных данных эффективности огнезамедлительных систем с качественным и количественным анализом продуктов, распределяющихся между газовой и конденсированной фазами при термическом разложении и горении огнезащищенных материалов.

Следует отметить, что химические реакции веществ в такой специфичной среде, как расплавленный полимер, все еще остаются крайне мало изученными. Из-за высокой вязкости расплава, его способности к растворению ингредиентов синергических смесей и термической неустойчивости полимера в расплаве создаются особые физико-химические условия для реакций компонен-

тов антипирирующих составов. По этой причине исследование химических реакций в расплавах полимеров различных классов представляет интерес не только в связи с конкретными проблемами снижения пожароопасности синтетических материалов, но и в связи с вопросами более общего характера, касающимися реакционной способности веществ.

Общепринято, что механизм огнетушащего действия химических веществ в целлюлозных материалах – это дегидратационный катализ, обусловленный разложением целлюлозы преимущественно до карбонизованного остатка и воды, в результате чего снижается выход летучих горючих продуктов, а образование коксовой шапки на поверхности полимера между пламенем и пиролизующимся материалом экранирует последний от теплового потока и изменяет тепловой баланс в сторону увеличения теплопотерь. При этом необходимо отметить, что, во-первых, в литературе отсутствуют однозначные данные относительно корреляции между эффективностью антипиренов и количественным выходом кокса, а, во-вторых, за исключением единичных, нет работ по исследованию вклада ингибирования цепных процессов в газовой фазе в погашение целлюлозных материалов.

1. ОГНЕГАСЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СУРЬМА-ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СИНЕРГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

В начале 1980-х гг. одними из наиболее широко применяемых на практике антипиренов для придания огнестойкости синтетическим полимерным материалам являлись сурьма-галогенсодержащие (Sb-Hal) синергические смеси, оказывающие высокое огнезадерживающее действие. Несмотря на токсичность исходных Sb-Hal синергических смесей и продуктов их термического разложения, что и послужило в дальнейшем сдерживающим фактором применения этих антипиренов, на первом этапе исследования для понимания причин их огнегасящего эффекта в синтетических полимерах проведено детальное исследование механизма огнегасящего действия этих смесей в полимерах различных классов [8, 9]. Укажем основные результаты, позволившие установить и экспериментально осуществить пути целенаправленного повышения эффективности и снижения содержания Sb-Hal синергических смесей при сохранении уровня огнестойкости.

В соответствии с данными о качественном составе твердых продуктов, образующихся в конденсированной фазе на различном удалении от поверхности горения [10–14], предложена уточненная схема [15, 16] взаимодействия оксида сурьмы с хлорированным парафином (ХП) $C_{27}H_{31}Cl_{15}$ в полиэтилене низкой плотности, которая в отличие от предложенной ранее схемы [17] учитывает влияние полимера на образование активных ингибиторов горения, поэтому может быть использована для объяснения зависимости эффективности антипиренов от их природы и вида использованного полимера.

В зависимости от типа антипирена и полимера в твердых продуктах термического разложения и горения (каплях) полиолефиновых композиций могут содержаться в различном сочетании следующие компоненты: Sb_2O_3 , $Sb_4O_5Br_2$, $SbOCl$, $SbCl_3$, $SbBr_3$, Sb [18, 19], причем образование каждого из этих продуктов вносит определенный вклад в ингибирование горения, оценить который

можно при сопоставлении концентрации каждого из перечисленных соединений с эффективностью синергической смеси в данном полимере. Так, галогенид сурьмы может принимать участие в ингибировании радикальных процессов как в газовой, так и в конденсированной фазах. Без количественных данных о содержании металлической сурьмы в твердых продуктах термоллиза или горения невозможно дать однозначный ответ, в какой фазе должно происходить преимущественное расходование $SbHal_3$ для достижения максимального огнегасящего эффекта. В литературе отсутствуют какие-либо данные о количественном исследовании твердофазных продуктов превращения полимерных композиций. Это связано с большими экспериментальными трудностями, обусловленными, во-первых, близостью свойств соединений сурьмы, что затрудняет их разделение, во-вторых, наличием полимерной матрицы, затрудняющей выделение продуктов и проведение анализа.

Методика определения количественного состава твердых продуктов термоллиза и горения полимерных материалов впервые предложена в работах [18–20]. Результаты количественного химического анализа сопоставлены с рядами эффективности $Sb-Hal$ синергических смесей в полиэтилене высокой (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП), полипропилене (ПП). Показано, что как бром-, так и хлорсодержащие антипирены в различных полиолефинах проявляют большую эффективность в тех случаях, когда в каплях обнаруживается высокое содержание оксигалогенида сурьмы, и эффективность их ниже, если в твердых продуктах горения высокое содержание металлической сурьмы. Следовательно, ингибирование галогенидами сурьмы радикальных процессов в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с ингибированием аналогичных процессов в конденсированной фазе. Образование и накопление оксигалогенидов сурьмы способствует постепенному выходу галогенидов сурьмы в газовую фазу без расходования их на взаимодействие с радикальными продуктами термоллиза полимерной матрицы в конденсированной фазе с образованием металлической сурьмы.

Аналогичные исследования качественного и количественного состава твердых продуктов термического разложения и горения, проведенные с полимерными композициями на основе пенополиуретана [21] и хлорсульфурированного полиэтилена [22], содержащими $Sb-Hal$ синергические смеси, показали, что в продуктах их термического разложения и горения присутствуют те же продукты, что и в полиолефинах. Это свидетельствует о характеристичности взаимодействия компонентов исследуемых смесей и позволяет предположить, что возможны единые подходы к увеличению эффективности сурьма-галогенсодержащих антипиренов как в карбо-, так и в гетероцепных полимерах [23].

Для экспериментального подтверждения предположений о возможности повышения эффективности и снижения содержания антипиренов мы целенаправленно изменяли направление и скорость первичных реакций между компонентами синергической смеси. Важнейшей из этих реакций является взаимодействие галогеноводородов с Sb_2O_3 с образованием галогенида или оксигалогенида сурьмы, а также металлической сурьмы [24, 25].

Эффективного образования оксигалогенида сурьмы достигали изменением соотношения $Sb : Hal$ от 1 : 3, используемого в реальных полимерных композициях, до 1 : 2 и 1 : 1. Рентгенографически установлено, что с уменьшением в смеси концентрации галогенсодержащего компонента содержание

оксигалогенида сурьмы в продуктах термообработки возрастает. Огнегасящая эффективность смесей Sb_2O_3 с хлорированным парафином при соотношении $Sb : Cl = 1 : 2$ проходит через максимум, несмотря на то, что наибольшее содержание оксигалогенида сурьмы обнаружено в смеси с равным содержанием сурьмы и галогена. Этот факт объясняется недостатком галогеноводорода в смеси с соотношением $Sb : Cl = 1 : 1$ на стадии образования галогенида сурьмы.

Более эффективное образование оксигалогенидов в синергической смеси без одновременного уменьшения образования галогеноводорода может быть достигнуто введением в состав композиции оксидов или гидроксидов металлов. Действительно, использование оксида кальция, гидроксидов алюминия, титана, кремния или магния позволяет уменьшить содержание оксида сурьмы в базовых полимерных композициях на 30–40 % без ухудшения уровня огнестойкости [26, 27]. При этом необходимо подчеркнуть, что как индивидуальные оксиды и гидроксиды, так и их смеси с галогенсодержащими органическими соединениями в количествах, используемых в качестве добавок к синергическим смесям, огнегасящим эффектом не обладают.

Для выяснения причин различной эффективности гидроксидов и оксидов разной химической природы при частичной замене оксида сурьмы в составе пламегасящей синергической смеси и разработки принципов выбора замедлителей горения для полимерных материалов исследовали фазовый и количественный состав твердых продуктов термического разложения и горения полиэтиленовых композиций с замедлителями горения на основе оксида сурьмы и гексабромциклододекана (ГБЦД) и этих же композиций, где часть оксида сурьмы была заменена на гидроксид металла (Ti, Cu, Al, Mg, Fe, Zr) [28]. При этом предполагалось, что гидроксид будет связывать часть галогеноводорода, способствуя образованию преимущественно оксигалогенидов сурьмы. Для получения сравнительных данных исследовали продукты взаимодействия гидроксидов с ГБЦД и HBr и, кроме того, контролировали изменение фазового и дисперсного состава индивидуальных гидроксидов в интервале температур 100–500 °С.

Найдено, что по огнегасящей эффективности исследованные гидроксиды и оксиды располагаются в ряд $Ti > Al > Fe > Mg > Zr > Cu$, причем с повышением температуры термообработки соответствующих оксидов их огнегасящая эффективность уменьшалась.

Исследование дисперсного и фазового состава продуктов термообработки гидроксидов, изучение особенностей их взаимодействия с ГБЦД и HBr, а также сопоставление их огнегасящей эффективности с данными химического количественного анализа о поступлении компонентов огнегасящей смеси в газовую фазу в [29, 30] показали, что максимальная огнегасящая эффективность гидратированного оксида титана по сравнению с другими соединениями обусловлена его способностью образовывать оксигалогенид в узком температурном интервале (200–300 °С). На этой стадии идет связывание избыточного галогеноводорода и первичное взаимодействие Sb_2O_3 с HNaI преимущественно с образованием $SbONaI$. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение оксигалогенида титана и при наличии в зоне, примыкающей к поверхности горения, оксида сурьмы и HBr возможно протекание реакции $TiOBr_2 + Sb_2O_3 + HBr \rightarrow 2SbBr_3 \uparrow + TiO_2 + 2H_2O$. Проведение сопоставительных экспериментов с гидроксидом магния, когда при взаимодействии с галогеноводоро-

дом образуется преимущественно галогенид магния, показало, что образование галогенидов других металлов менее предпочтительно, это обусловлено более низким ингибирующим эффектом галогенида магния [31, 32].

В работах [24, 25, 33, 34] уменьшение выхода металлической сурьмы в конденсированную фазу достигали введением в композицию соединений двух- и трехвалентного марганца в виде орто- и пирофосфатов, которые, являясь эффективными ингибиторами радикальных процессов, способны уменьшить концентрацию активных радикалов, образующихся при термоллизе полимера. Кроме того, оксид сурьмы обрабатывали растворами $K_2Cr_2O_7$ и CrO_3 . При этом предполагалось, что эти окислители в первую очередь будут взаимодействовать с радикальными продуктами термоллиза, препятствуя тем самым участию галогенида сурьмы в окислительно-восстановительных реакциях в κ -фазе. Предварительно было установлено, что индивидуальные соединения, используемые в качестве модификаторов, огнегасящим действием не обладали и вводились в композицию в количествах, не превышающих 1 %. В результате химического анализа твердофазных продуктов термического разложения и горения полимерных композиций, содержащих модифицирующие добавки, установлено, что поступление летучих соединений сурьмы в газовую фазу возрастало и, как следствие этого, уменьшалось время самостоятельного горения модифицированных композиций по сравнению с контрольной композицией.

С учетом данных по взаимодействию оксида сурьмы с галогеноводородом без и в присутствии оксидов и гидроксидов металлов II–IV групп при температурах, реализующихся в зоне прогрева, непосредственно примыкающей к поверхности горения, разработана рецептура огнестойкой композиции на основе полипропилена [35] с частичной заменой (40 %) оксида сурьмы в синергической смеси на продукт гидролиза побочного продукта переработки апатитовых концентратов, состоящего преимущественно из гидратированного оксида титана, и рецептура огнестойкого теплоизоляционного материала на основе жесткого пенополиуретана [36].

Таким образом, данные о количественном и качественном составе твердых продуктов термического разложения и горения в сопоставлении с огнегасящей эффективностью антипиренов свидетельствуют о необходимости возможно более полного вывода галогенида сурьмы в газовую фазу, где его вклад в ингибирование горения полимера более существен по сравнению с аналогичными процессами в конденсированной фазе. Вместе с тем необходимо учитывать, что реакции компонентов синергических смесей происходят на фоне превращения полимерной матрицы, претерпевающей ряд последовательно-параллельных превращений. В соответствии с этим процессы, протекающие в полимере, могут изменять условия взаимодействия компонентов синергических смесей и влиять тем самым на характер и скорость образования промежуточных и конечных продуктов.

Для того чтобы установить, какое влияние оказывают термостимулируемые превращения полимера на огнегасящую эффективность замедлителей горения, исследовали превращения индивидуальных ПЭ, ПП и их смесей с антипиренами при тех же условиях, при которых был исследован количественный и фазовый состав продуктов их термического разложения и горения [37, 38]. Данные о термическом поведении индивидуальных полимеров и огнестойких композиций на их основе получены с использованием методов тройного теплового моста [39], волюмометрии и определения количества сшитой фракции в процессе термообработки исследуемых образцов.

Для установления факторов, оказывающих влияние на скорость взаимодействия компонентов одной и той же синергической смеси в ПЭ и ПП, были получены данные о характере структурирования индивидуальных полимеров и их смесей с антипиренами при 200–250 °С в зоне, примыкающей к поверхности горения [25, 37, 38]. Установлено, что количество гель-фракции в продуктах термообработки индивидуального ПЭ и его смеси с антипиреном в 2–4 раза больше по сравнению с продуктами термообработки ПП и композиции на его основе. Это, возможно, и обуславливает различную подвижность компонентов реакционной смеси в исследуемых полимерных средах. Приведенным фактом можно объяснить и образование в ПЭ-матрице промежуточного продукта взаимодействия антипиренов – $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ – при температуре, на 100 °С превышающей температуру его образования в ПП [18].

Полученные данные о характере превращения полимерной матрицы в зоне, непосредственно примыкающей к поверхности горения, в сопоставлении с информацией о превращении компонентов Sb-Hal синергических смесей позволяют объяснить причину различной эффективности одних и тех же антипиренов в полиолефинах. Существенно, что структурирование, с одной стороны, препятствует распаду полимера и распространению пламени, а с другой стороны, этот процесс затрудняет своевременное образование и вывод в газовую фазу летучих ингибиторов горения. Именно образованием сшитых полимерных структур можно объяснить различную скорость взаимодействия компонентов одних и тех же сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в полиолефинах и, как следствие этого, их различную огнегасящую эффективность в ПЭ и ПП.

Установлено [38], что полиэтиленовая матрица сохраняется в расплавленном состоянии при температуре, на 30–40 °С более высокой по сравнению с полипропиленом, и начальный и конечный этапы термического разложения ПЭ наблюдаются при температурах, на 30–40 °С превышающих соответствующие температуры для ПП. При сопоставлении данных о термических превращениях полимеров с температурными интервалами взаимодействия Sb-Hal синергических смесей в ПЭ и ПП сделано предположение, что низкая огнегасящая эффективность смеси Sb_2O_3 –ГВЦД в ПЭ может быть объяснена несовпадением температурных интервалов превращения полимера и образования ингибиторов горения.

Для экспериментальной проверки высказанного предположения в ПЭ-композицию вводили ускоритель термоокислительной деструкции полиолефинов – NaNO_3 [49]. Предварительно было установлено, что в присутствии небольшого количества (0,5 %) этого реагента наблюдается понижение на 30 °С температуры начала пиролиза индивидуального ПЭ, а композиции на его основе – более чем на 40 °С, что позволило существенно сблизить температурные интервалы превращения ПЭ и синергической смеси. Установлено, что время самостоятельного горения (ГОСТ 21207-81) композиции полиэтилена с антипиренами Sb_2O_3 –ГВЦД в 2,5–3 раза больше по сравнению с этой же композицией, содержащей 0,5 % NaNO_3 , что подтверждает предположение о возможности увеличения эффективности антипиренов путем совмещения температурных интервалов превращения компонентов синергической смеси и полимерной матрицы.

Исследования взаимодействия компонентов Sb-Hal синергических смесей в полиолефинах и пенополиуретане [40] также показали, что увеличение огнегасящего эффекта антипиренов достигается совмещением температурных интер-

валов превращения компонентов синергических смесей и разложения полимера. Совмещение температур может быть достигнуто либо подбором состава соответствующих синергических смесей, претерпевающих превращения в определенном интервале температур, либо сдвигом температурного интервала превращения самого полимера.

Чтобы сделать окончательный вывод об определяющей роли первичных процессов взаимодействия антипиренов, протекающих в конденсированной фазе, для регулирования эффективности известных и подбора новых антипиренов необходимо получить информацию о составе газообразных продуктов, образующихся при термоллизе полимеров и огнестойких композиций на их основе. Имеющиеся литературные данные по исследованию газообразных продуктов термического разложения полиолефинов не позволяют провести их сопоставительный анализ вследствие различных условий эксперимента в каждом конкретном случае, что судя по данным работы [41], может приводить к изменению механизма деструкции полимеров. Кроме того, в литературе отсутствуют (за исключением единичных работ) сведения о составе газообразных продуктов термического разложения полимерных композиционных материалов, содержащих огнегасящие добавки.

В работе [42] с помощью масс-спектрометрического и хроматографического методов исследован количественный состав летучих продуктов термического разложения при 300–500 °С индивидуальных ПЭНП, ПП и огнестойких композиций на их основе. Как следует из полученных данных, образование и выход в газовую фазу летучих продуктов при термоллизе ПЭ-матрицы происходит с существенным (~100 °С) запаздыванием по температуре по сравнению с ПП-матрицей. Вместе с тем количественный и фракционный состав летучих продуктов, поступающих в газовую фазу с поверхности горения, близок для обоих полимеров. Эти факты позволяют предположить, что независимо от природы полимера в газовой фазе создаются практически одинаковые условия для горения летучих продуктов деструкции полиолефинов.

2. ИНГИБИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ АЗОТ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕДЛИТЕЛЯМИ ГОРЕНИЯ

2.1. Фосфорсодержащие замедлители горения

В группу фосфорсодержащих замедлителей горения входят весьма разнообразные типы соединений: красный фосфор [43, 44], фосфорсодержащие полиэфирсы [45, 46], фосфониевые соединения, соли фосфорных кислот [47] и полифосфазены [48]. Широк и круг полимеров, для снижения горючести которых применяются фосфорсодержащие антипирены: полиолефины, полистирол, эпоксидные смолы, целлюлоза, полиуретаны и ряд других. По-видимому, именно этим обстоятельством объясняется разнообразие предложенных в литературе механизмов огнегасящего действия фосфорсодержащих антипиренов: от характерного для конденсированной фазы до газофазного и от физического до химического механизмов. Однако рассматриваемые механизмы действия фосфорсодержащих антипиренов в целом не подтверждены экспериментально, а имеющиеся экспериментальные данные довольно противоречивы.

Наиболее подробно механизм действия фосфорсодержащих антипиренов изучен в системах, в которых полимерной матрицей является целлюлоза. В [49] – одной из наиболее часто цитируемых работ – действие фосфора в качестве антипирена связывают со следующими факторами: 1) влиянием фосфорных соединений на количество нелетучего коксового остатка при термическом превращении полимеров и уменьшении выхода горючих продуктов пиролиза; 2) образованием на границе горения стеклообразного расплавленного слоя полиметафосфорной кислоты, который служит барьером для переноса тепла и диффузии горючих газообразных продуктов; 3) ингибированием газофазных пламенных реакций; 4) влиянием на гетерогенное окисление карбонизованного продукта пиролиза полимеров.

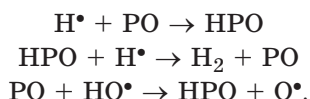
Несмотря на длительный срок применения фосфорсодержащих антипиренов, их химические превращения, а также доминирующие стадии, ингибирующие горение, не установлены. Имеется ряд работ [44, 45, 48, 50, 51], в которых рассматривается как газофазный, так и твердофазный механизм действия фосфорсодержащих соединений, причем определяющая роль в снижении горючести синтетических полимерных материалов отводится изменению процессов терморазложения полимерных субстратов. Одновременно в ряде публикаций [52–55] утверждается, что определяющей зоной влияния фосфорсодержащих, а также ряда неорганических (Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 , CuCl_2 , V_2O_5 , PbO_2 , MnO_2 , полифосфат аммония) и органических (ацетилацетон, фенолят олова, меллитаты железа, цинка и никеля) антипиренов [56, 57] является конденсированная фаза, где в результате процессов карбонизации происходит снижение скорости горения полимеров. По данным работ [58, 59] ингибирование горения с участием фосфорсодержащих частиц, принимающих участие в рекомбинации активных радикалов в пламени, осуществляется в газовой фазе. Кроме того, имеются обзоры [60, 61], в которых приводятся сведения о структуре и свойствах фосфорсодержащих соединений, но механизм их огнегасящего действия не рассматривается.

Необходимо отметить, что механизм огнегасящего действия фосфорсодержащих замедлителей горения существенно зависит от природы полимера. Так, в работах [62, 63] отмечается, что конкретный механизм действия фосфорсодержащих антипиренов зависит от природы полимеров и наибольшая их эффективность проявляется в полимерах, имеющих явно выраженную тенденцию к коксообразованию.

По классификации, приведенной авторами [64], полимерные материалы по отношению к тепловому воздействию разделены на две основные группы. Полимеры первой группы претерпевают термическую деструкцию с разрывом полимерной цепи и образованием газообразных продуктов с высоким содержанием мономера. Полимеры этой группы практически не образуют коксового остатка, и продукты их разложения представляют собой летучие газообразные и жидкие вещества. Именно по такому пути происходит термическое разложение полиолефинов, что, по-видимому, объясняет отсутствие публикаций о влиянии коксообразующих агентов на ингибирование горения полиэтилена и полипропилена. Полимеры второй группы, например полиэфиры, эпоксиполимеры, поливиниловый спирт, полиамиды, целлюлоза, склонны к образованию олигомеров, реакциям циклизации, конденсации и структурирования, в результате которых получают нелетучие карбонизованные продукты.

В работе [65] проведено сравнение эффективности применения одних и тех же фосфорсодержащих антипиренов в коксообразующих (эпоксидные смолы) и не образующих кокса (ПЭ и ПММА – полиметилметакрилат) полимерах, из которых видно, что один и тот же фосфорсодержащий антипирен – трифенилфосфин – увеличивает КИ эпоксидной смолы на 60 %, а ПЭ всего на 11 %. Такая же тенденция сохраняется и для других фосфорсодержащих замедлителей горения.

Низкая эффективность фосфорсодержащих замедлителей горения в полиолефинах и других полимерах, не образующих при горении кокса, по-видимому, объясняется другим механизмом огнегасящего действия, чем в случае коксообразующих полимеров. По мнению авторов [66], в случае термопластичных полимеров значительная часть введенного фосфора теряется в результате его улетучивания еще до разложения полимера, что практически исключает механизм, связанный с конденсированной фазой. Известно, что фосфорсодержащие соединения являются ингибиторами пламени в газовой фазе [50, 51], и это позволяет предположить газофазный механизм ингибирования пламени летучими продуктами фосфорсодержащих замедлителей горения. В работах [45, 50] с помощью спектроскопического и масс-спектрометрического исследований пламени обнаружены фосфорсодержащие продукты: PO , HPO_2 , PO_2 и P_2 . В соответствии с этими данными газофазный механизм ингибирования пламени заключается во взаимодействии летучих фосфорсодержащих продуктов с активными радикалами HO^\bullet и H^\bullet :



Способность фосфорсодержащих частиц подавлять пламя в газовой фазе проверена экспериментально [67]: в кислородно-водородном пламени тушащая способность PCl_3 примерно в 12 раз выше, чем у хлора, и более чем в 2 раза, чем у брома, причем значительная огнетушащая эффективность наблюдалась только в случае, когда концентрация фосфора была сравнима с концентрацией атомов водорода в пламени.

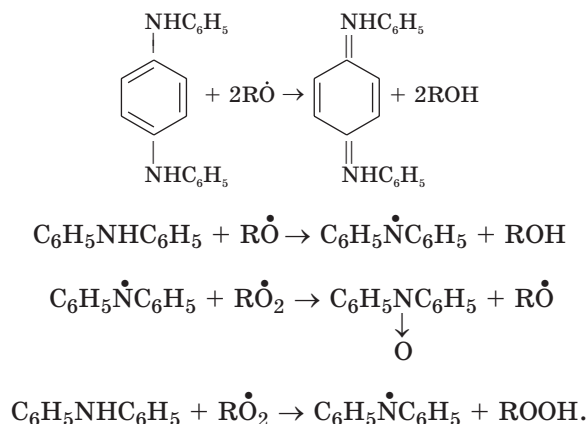
Еще одна гипотеза о механизме ингибирования горения ПММА фосфорсодержащими соединениями предложена в работах [68, 69], в которых установлено, что увеличение концентрации фосфора приводит к незначительному увеличению константы скорости выгорания ПММА и заметному возрастанию КИ. Высказано предположение, что возрастание константы скорости выгорания может быть связано с влиянием фосфорных кислот, образующихся при термическом разложении фосфорсодержащих антипиренов, на деструкцию полимера. Одновременно разложение фосфорных кислот в газовой фазе приводит к образованию P_2O_5 , на частицах которого гибнут (эффект стенки) активные радикалы, поддерживающие процесс горения.

Авторы [65, 66] обращают внимание на еще один способ ингибирования горения полимеров, содержащих замедлители горения на основе фосфора. Механизм действия в этом случае может включать образование тяжелых паров испаряющихся без разложения термостабильных соединений, которые изолируют горящий полимер от кислорода.

Таким образом, из имеющихся в литературе данных следует, что фосфорсодержащие замедлители горения способны принимать участие в процессах прекращения горения как в газовой, так и в конденсированной фазах. Вместе с тем ввиду отсутствия информации о количественном вкладе к- и г-фазных реакций в ингибирование горения невозможно выделить стадии, доминирующие в процессе погасания, что затрудняет целенаправленное увеличение эффективности известных и создание новых замедлителей горения для синтетических полимеров. К сказанному необходимо добавить, что вопрос о том, где – в конденсированной или газовой фазе – соединения фосфора проявляют ингибирующие свойства в большей степени, остается открытым.

2.2. Азотсодержащие замедлители горения

По масштабам применения в качестве замедлителей горения азотсодержащие соединения уступают галоген-, сурьма- и фосфорсодержащим. По мнению авторов [5, 66], соединения азота проявляют огнегасящий эффект за счет выделения при термоллизе и горении полимерного композиционного материала азота и аммиака, разбавляющих газообразные продукты горения. Однако количество выделяемого негорючего газа, необходимое для подавления горения полимерного материала «разбавлением» газовой фазы, не установлено. В работе [71] высказано суждение, что азотсодержащие соединения ингибируют термоокисление полимеров в к-фазе и радикалы RO^\bullet и RO_2^\bullet , образовавшиеся при термоокислении или горении полимеров, взаимодействуют с аминами по схеме:



В работе [72] огнегасящий эффект азотсодержащих антипиренов объясняется разбавлением горючих газообразных продуктов аммиаком и образованием на поверхности полимерного материала слоя из термостабильных структур, включающих конденсированные гетероциклические ядра с сопряженными C=N-связями.

Из различных классов азотсодержащих соединений, обладающих способностью снижать горючесть полимерных материалов, наибольшее применение

нашли амиды, в частности производные мочевины, и гетероциклы, в первую очередь меламина и его производные [65]. Однако обычно азотсодержащие соединения используют в сочетании с другими антипиренами и в ряде монографий и обзоров [5, 59, 68], посвященных ингибированию горения синтетических полимеров, отсутствуют данные о применении индивидуальных азотсодержащих замедлителей горения. Характерно, что информация об азотсодержащих соединениях ограничивается в основном патентами, где механизм их действия не рассматривается.

Предварительно было установлено, что индивидуальные азотсодержащие соединения (карбамид, меламина) неэффективны при снижении горючести полиолефинов, полиуретанов, полиамидов, полиэфиров. Эти соединения целесообразно использовать совместно с фосфорсодержащим синергистом – полифосфатом аммония (ПФА). Далее было показано, что повысить огнегасящую эффективность и снизить содержание азот-фосфорсодержащей синергической смеси в полимерных композициях удастся за счет использования в смеси на основе ПФА вместо карбамида и меламина продуктов их взаимодействия с алифатическими и ароматическими диизоцианатами.

Для исследования природы ингибирования горения полимеров различных классов азот-фосфорсодержащими замедлителями горения использовался продукт взаимодействия меламина с диэтиленгликоль-бис-(4-метил-3-изоцианатофенил) карбаматом – дудег-2 (А-1), полученный при эквимолекулярном соотношении компонентов. В качестве синергиста к продукту А-1 добавляли ПФА. Определено, что устойчивый огнегасящий эффект достигается при следующем соотношении компонентов: полиолефин : ПФА : А-1 = 60 : 25 : 15, тогда как предварительно установлено [73, 74], что индивидуальные продукты А-1 и ПФА огнегасящим эффектом в полиолефинах не обладают.

2.3. Коксообразование как фактор ингибирования горения синтетических полимеров

С целью получения экспериментальных данных, позволяющих сделать заключение о влиянии процессов карбонизации на ингибирование горения полиолефинов, и для определения доминирующей стадии процесса ингибирования горения синтетических полимеров были проведены сопоставительные экспериментальные исследования огнетушащей эффективности антипиренов, имеющих различную карбонизирующую способность, и количества образующихся при термическом разложении и горении кокса летучих продуктов, ингибирующих горение в газовой фазе [75–80].

Известно [81, 82], что чем выше содержание ароматических углеводородных фрагментов в антипирене, тем больше угля образуется при их термическом разложении и горении. В соответствии с этим термическое поведение, а также количественный и фазовый состав твердых продуктов термического разложения и горения ПЭ-композиций проводили с использованием трех синергических смесей на основе ПФА $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ и азотсодержащих органических соединений, имеющих в своем составе алифатические или ароматические группы и в различной степени склонных к карбонизации.

В качестве азотсодержащих добавок, имеющих различную карбонизирующую способность, использовали продукты взаимодействия взятых в эквимольном соотношении карбамида и алифатического гексаметилендиизоцианата (ГМДИ; $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$) – продукт А, а также толуилендиизоцианата (ТДИ; $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NCO}$) – продукт Б и дудега-2 ($\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NCO}$) – продукт В, полученных по методике [83, 84]. Формулы элементарных звеньев синтезированных соединений, имеющих различную склонность к коксообразованию, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединения карбамида с диизоцианатами различной природы

Продукт	Формула элементарного звена
А	$-\text{[CO-NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH-CO-NH-CO-NH-]}_n-$
Б	$-\text{[CO-NH-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH-CO-NH-CO-NH-]}_n-$
В	$-\text{[CO-NH-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH-CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O-CO-NH-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH-CO-]}_n-$

При исследовании огнетушащей эффективности синтезированных продуктов соотношение компонентов в полиэтиленовой смеси во всех случаях было одинаковым и составляло ПЭ : ПФА : продукт синтеза = 60 : 25 : 15.

При сопоставлении данных по количеству карбонизованного остатка при термическом разложении и горении ПЭ-композиций с эффективностью исследуемых синергических смесей установлено, что корреляция между огнегасящей эффективностью и количеством карбонизованных продуктов отсутствует.

Поступление фосфора в газовую фазу не превышает 50 % от его содержания в исходных композициях, причем существенных различий между количественным образованием летучих соединений фосфора во всех трех случаях не наблюдается. Напротив, практически весь азот при высоких температурах термообработки (450–500 °С) поступает в газовую фазу. Важно, что при термообработке ПЭ-композиции с наиболее эффективной синергической смесью (ПФА и продукт А) обнаружено более высокое по сравнению с двумя другими синергическими смесями поступление летучих соединений азота в газовую фазу при всех исследованных температурах.

Таким образом, полученные результаты позволяют однозначно установить причину более высокой огнегасящей эффективности синергической смеси ПФА с продуктом А, а наиболее важное значение для ингибирования горения имеет достаточное поступление летучих ингибиторов горения (особенно азота) в газовую фазу по сравнению с процессами карбонизации, протекающими в конденсированной фазе. Существенно, что количественные сопоставительные результаты по эффективности различных синергических смесей и поступлению летучих ингибиторов горения в газовую фазу получены впервые, так как в литературе не удалось обнаружить данные количественных исследований твердых и летучих продуктов термического разложения и горения полимерных композиций с замедлителями горения, имеющими различную склонность к коксообразованию.

2.4. Ингибирование горения полимеров азот-фосфорсодержащими замедлителями горения

Для получения дополнительных экспериментальных доказательств механизма ингибирования горения синтетических полимеров азот-фосфорсодержащими антипиренами [85–90] было проведено исследование количественного и качественного состава твердых продуктов пиролиза, имеющих различную огнестойкость полиэтиленовых и полипропиленовых композиций с синергической смесью ПФА и продукта А-1 [84]. Найдено, что устойчивый огнегасящий эффект для ПП достигается при следующем соотношении компонентов: ПП : ПФА : А-1 = 60 : 25 : 15. При замене полипропилена на полиэтилен композиция не является огнестойкой. Одновременно установлено, что индивидуальные А-1 и ПФА не обладают огнегасящим действием.

Рассмотрим, как осуществляется взаимодействие азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в зоне конденсированной фазы, непосредственно примыкающей к поверхности горения. Для определения факторов, обуславливающих различную эффективность азот-фосфорсодержащих синергических смесей в полиолефинах, исследовали фазовый и количественный состав твердых продуктов термического разложения и горения (капель) индивидуальных антипиренов, их смесей, а также композиций ПЭ и ПП с этими же антипиренами.

Установлено, что на рентгенограммах исходных полимерных композиций с азот-фосфорсодержащими антипиренами присутствуют дифракционные максимумы исходных компонентов синергической смеси – ПФА и продукта А-1, причем такая картина наблюдается до 250 °С. Начиная с 300 °С, на рентгенограммах полимерных композиций отмечено уменьшение интенсивности линий ПФА и азотсодержащего антипирена, а после термообработки при 400 °С регистрируются дифракционные максимумы неидентифицированной фазы, что свидетельствует о взаимодействии продуктов термического разложения компонентов синергической смеси с образованием кристаллических продуктов. При повышении температуры до 500 °С происходит разложение этих кристаллических продуктов с образованием рентгеноаморфных соединений.

В табл. 2 представлены данные по количественному содержанию азота и фосфора в твердых продуктах термического разложения и горения индивидуальных антипиренов и их смесей с полиэтиленом и полипропиленом.

Как видно из приведенных данных, природа полимерной матрицы весьма существенно влияет на степень разложения и количественный состав твердых продуктов термического разложения индивидуальных антипиренов и их смесей. В случае ПФА присутствие полимеров заметно ускоряет его термическое разложение с поступлением в газовую фазу летучих соединений азота и фосфора. Напротив, разложение азотсодержащей добавки, происходящее без полимера практически цело, в полимерах замедляется, что свидетельствует о ее взаимодействии с полимерами с образованием карбонизованных остатков.

При термообработке полиолефиновых композиций с азот-фосфорсодержащей синергической смесью антипиренов для ПП по сравнению с ПЭ наблюдается более значительное поступление летучих соединений азота в газовую фазу (в 1,5–2 раза) при примерно одинаковом содержании фосфора в твердых продуктах термического разложения и горения обеих композиций. Существенно, что огнегася-

Таблица 2

**Количественный состав твердых продуктов термического разложения
и горения полиолефиновых композиций (время термообработки 10 мин)***

Температура термо- обработки, °С	Содержание азота и фосфора (%) в продуктах термообработки исходных компонентов и композиций***														
	А-1	ПФА : А-1 (25 : 15)		ПП : ПФА (75 : 25)		ПЭ : ПФА (75 : 25)		ПП : А-1 (85 : 15)		ПЭ : А-1 (85 : 15)		ПП : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15)		ПЭ : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15)	
		N	N	P	N	P	N	P	N	N	N	P	N	P	
200	99,0	99,0	90,0	97,4	99,1	94,2	99	96,6	98,8	98,7	97,9	93,9	86,7		
250	80,0	95,1	89,0	91,0	95,0	82,6	93,6	82,6	95,2	92,0	89,9	91,4	84,6		
300	49,0	79,0	88,0	85,0	79,9	77,0	81,4	80,9	81,6	78,5	83,8	90,15	79,4		
350	27,0	78,2	85,3	77,0	79,8	75,0	78,6	79,8	80,1	67,5	41,1	81,2	46,9		
400	10,0	37,0	80,1	73,0	71,2	72,0	72,3	76,5	75,2	59,3	40,1	76,5	45,8		
450	8,0	14,3	75,2	69,0	65,3	66,9	66,2	73,1	73,2	35,5	40,0	74,3	45,0		
500	3,0	8,0	65,4	64,0	59,1	63,8	60,9	69,8	70,3	24,1	39,7	72,7	44,2		
Кап- ли**	—	—	—	62,7	56,3	61,7	57,1	66,7	68,2	23,0	39,0	70,5	42,5		

* Максимальная потеря массы при термообработке ПФА при 500 °С составляет 15 %, в связи с чем количественный состав твердых продуктов термообработки ПФА не определяли.

** Твердые продукты горения.

*** Содержание фосфора и азота по отношению к содержанию в исходном продукте.

щая синергическая смесь ПФА с продуктом А-1 эффективна в ПП, тогда как ПЭ-композиция в присутствии этой же смеси антипиренов не является огнестойкой. Из сравнения эффективности азот-фосфорсодержащей синергической смеси в ПЭ- и ПП-композициях с данными по количественному составу продуктов термического разложения и горения этих же композиций видно, что огнегасящий эффект проявляется, если в газовую фазу поступает достаточное количество летучих соединений азота. Судя по тому, что как в ПЭ-, так и в ПП-композиции поступление летучих соединений фосфора в газовую фазу примерно одинаково и не превышает 60 %, можно предположить, что ингибирование радикальных процессов летучими соединениями азота в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с аналогичными процессами с участием летучих соединений фосфора.

Для выявления зависимости между особенностями термического разложения замедлителей горения или их смесей с полимерами и огнегасящей эффективностью исследовано термическое разложение индивидуальной добавки А-1, ПЭ, ПП, полиамида (ПА), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а также смесей А-1 с перечисленными полимерами [91–93].

Продукт А-1 устойчив до 220–225 °С. При 230 °С регистрируется начало разложения образца, сопровождающееся потерей массы. При 250–370 °С разложение сопровождается незначительным поглощением тепла, на конечной стадии термолiza наблюдается интенсивный экзотермический эффект с максимумом при 550 °С.

Согласно термогравиметрическим данным, разложение ПЭ и ПП начинается при 250–260 °С. Начало разложения ПА и ПЭТФ регистрируется в этом же температурном интервале. Затем при повышении температуры выше 300 °С происходит интенсивное экзотермическое разложение полимеров.

При исследовании смесей полимеров с антипиреном А-1 (в ПП и ПЭ вводили 15 %, а в ПА и ПЭТФ – 5 % азотсодержащей добавки, что соответствует концентрации этого соединения в композициях, не поддерживающих самостоятельное горение) установлено, что замедлитель горения не влияет на разложение ПА и ПЭТФ, тогда как наблюдается существенное изменение термического поведения полиолефинов. В ПЭ в присутствии огнегасящей добавки интенсивная потеря массы регистрируется при температуре на 40 °С выше по сравнению с индивидуальным полимером. При дальнейшем повышении температуры процесс разложения ПЭ-матрицы в присутствии антипирена аналогичен этому же процессу в полимере без добавки. Введение антипирена А-1 в ПП полностью изменяет характер термического разложения полимера: наблюдается исчезновение экзоэффектов в области 500–550 °С, характерных для исходных ПП и антипирена, на кривой ДТА появляется эндоэффект средней интенсивности с максимумом при 420 °С. Эти факты свидетельствуют о наличии взаимодействия полимерной матрицы с огнегасящей добавкой в предпламенной зоне конденсированной фазы. Вместе с тем данные дериватографического исследования доказывают избирательность действия азотсодержащих замедлителей горения в каждом из полимеров.

Ранее для сурьма-галогенсодержащих композиций было показано, что в зоне конденсированной фазы, примыкающей к поверхности горения, происходит превращение полимерной матрицы, существенно влияющее на скорость взаимодействия компонентов синергических смесей, и что структурирование полимера является одной из причин, обуславливающих различную эффективность одних и тех же антипиренов в разных полимерах. Исходя из данных ДТА и химического анализа твердых продуктов термического разложения азотсодержащей добавки и ее смесей с полиолефинами, можно предположить наличие термостимулируемого взаимодействия полимеров с антипиреном А-1. Действительно, установлено, что в продуктах термообработки композиций ПЭ с азот-фосфорсодержащей смесью антипиренов содержание сшитой фракции в 1,5–2 раза выше, чем для композиций ПП.

Таким образом, из сравнения на количественном уровне превращения сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в полимерах различных классов показано [91–94], что для обеих синергических смесей наиболее важным моментом при ингибировании горения является своевременный, совпадающий с температурой разложения полимерной матрицы, выход достаточного количества летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Эффективность азот-фосфор- и сурьма-галогенсодержащих замедлителей горения определяется скоростью образования и количеством ингибиторов горения, по-

ступающих в газовую фазу, что свидетельствует о возможности применения единых подходов по подбору и регулированию эффективности Sb-Hal и N-P-содержащих замедлителей горения в полимерах, а также регулированию взаимодействия компонентов синергических смесей в конденсированной фазе для максимального увеличения образования летучих ингибиторов горения. При этом важно, что эффективность как сурьма-галоген-, так и азот-фосфорсодержащих замедлителей горения определяется первичными процессами взаимодействия компонентов синергических смесей, протекающими в конденсированной фазе на фоне превращения полимерной матрицы.

Полученные данные позволяют высказать суждение о природе синергического эффекта азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в синтетических некоксующихся полимерах. Исходя из сопоставления эффективности синергических азот-фосфорсодержащих смесей, имеющих различную склонность к коксообразованию, с данными по поступлению летучих ингибиторов горения в газовую фазу, а также данных по количественному составу твердых продуктов термического разложения ПЭ- и ПП-композиций, имеющих различную огнегасящую эффективность, можно предположить, что синергизм азот-фосфорсодержащих замедлителей горения обусловлен реализацией механизма подачи летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Одновременно установлено, что поступление азотсодержащих ингибиторов в газовую фазу имеет приоритетное значение по сравнению с фосфорсодержащими.

3. ОГНЕЗАЩИТА И ТУШЕНИЕ ЛЕСНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Древесина как объект горения

Лесные пожары – это природный фактор, появившийся вместе с древесной растительностью и сопутствующими лесными горючими материалами (ЛГМ): древесиной, подростом, валежником, пни, подстилка и торф, а также частично корни деревьев и кустарников, основным компонентом которых является клетчатка или целлюлоза ($C_6H_{10}O_5)_n$ [95]. Особенности этих горючих материалов сводятся преимущественно к различиям в строении, плотности, смолистости, степени разложения и влажности, которые и приводят к различиям в их горении. Механизм ингибирования горения ЛГМ изучен слабо. Наиболее полные данные имеются о процессе ингибирования горения древесины.

Существенно, что целлюлоза является также основным компонентом (80–90 %) мелких растительных остатков, мхов и лишайников, которые служат основными проводниками горения при низовых пожарах [96]. Стволовая древесина растущих деревьев обычно не горит. При верховых и сильных низовых пожарах у них может частично обгореть кора. Крупный валежник лишь обугливается сверху, а мелкий – сгорает. При любых лесных пожарах обязательно горит слой из мелких растительных остатков, мхов и лишайников – основной проводник горения [97].

Механизм прекращения горения зависит от режима горения и агрегатного состояния горючих веществ [7]. Так, при диффузионном режиме горения возможны следующие способы прекращения горения [7, 98]: изоляция компо-

нентов горючей смеси друг от друга; введение огнетушащих средств в один из компонентов смеси; снижение интенсивности поступления одного из компонентов смеси в зону горения; охлаждение зоны горения. Для твердых горючих материалов (ТГМ) после прекращения горения в газовой фазе характерно продолжение процесса диффузионного горения (тления) в поверхностных слоях [7, 99], которое может перейти в пламенное горение. Этот процесс может повторяться неоднократно, пока не будут достигнуты условия по снижению температуры поверхности ТГМ ниже температуры самовоспламенения продуктов их термического разложения.

Горению предшествует целый ряд подготовительных стадий, начиная с подогрева горючего и заканчивая переходом горючего в газообразное состояние. Подготовительные стадии в сравнении с процессом горения идут очень медленно. Так, сгорание древесины на воздухе происходит с предварительной ее подсушкой, разложением и возгонкой летучих веществ, которые образуют с воздухом горючую смесь. Небольшие частички твердого углерода увлекаются потоком газов. Некоторые из них сгорают в пламени, а другие образуют дым. Твердый угольный остаток подвержен беспламенному гетерогенному горению.

В работах [100, 101] выделено пять стадий горения древесины. В начале первой стадии подогрев древесины сопровождается постепенным усилением испарения влаги и смол. При 110–115 °С происходит интенсивное испарение капиллярной и адсорбированной воды и частичное разложение древесины с изменением ее окраски. Дальнейшее повышение температуры, относящееся ко второй стадии, сопровождается ускоряющимся процессом разложения с выделением тепла и испарением продуктов распада. При 150–200 °С продуктами разложения являются вода и углекислый газ, а при температуре выше 200 °С начинают разлагаться целлюлоза и лигнин, являющиеся основными составляющими древесины. Этот процесс достигает максимума при 275–300 °С. Скорость выделения газообразных продуктов при такой температуре становится равной скорости их возможного диффузионного горения, и они воспламеняются. При температуре 400–430 °С процесс разложения древесины и выделения горючих газов завершается, древесина обугливается и при 500 °С горение угля на ее поверхности протекает с уже заметной скоростью. По мере удаления из древесины летучих веществ светящееся пламя постепенно начинает спадать и исчезает совсем. Остается углеродный остаток, окруженный синеватым пламенем монооксида углерода, который быстро сгорает и превращается в золу.

Таким образом, горение древесины – сложный физико-химический процесс, которому присущи особенности как гомогенного, так и гетерогенного горения. Горение синтетических полимерных материалов также происходит с предварительным термоллизом полимера, в результате которого образуются газообразные продукты. Следовательно, ингибирование горения как синтетических полимеров, так и целлюлозных материалов необходимо рассматривать как целенаправленное воздействие на процессы, протекающие как в гетерогенной области, так и в газовой фазе, поэтому для синтетических и природных целлюлозосодержащих полимерных материалов поиск стадии, оказывающей определяющее влияние на ингибирование горения, связан с детальным исследованием термоллиза полимерной матрицы и влияния на него замедлителей горения.

Для определения взаимосвязи между исследуемыми синтетическими и природными полимерами и закономерностями их горения и погасания необходима информация о физико-химических превращениях исходных компонентов в конечные продукты сгорания на всех этапах процесса.

Горение древесины и целлюлозы является гетерогенным процессом и сопровождается физико-химическими превращениями конденсированных систем, в результате которых происходит образование газообразных продуктов, дающих пламенное горение. Одновременно для целлюлозных материалов имеет место беспламенное горение – тление. Важно, что как синтетические, так и природные (древесина, целлюлоза) полимерные материалы имеют теплодиффузионный механизм воспламенения, в связи с чем установление закономерностей механизма действия замедлителей горения и в том и в другом случаях позволит разработать эффективные меры для подавления процессов загорания и распространения пламени для каждого материала. В соответствии с этим детальное исследование процессов термического разложения и горения исходной и огнезащитной древесины в сравнении с огнезащитной и огнетушащей эффективностью замедлителей горения позволит выяснить, как изменение деструкции полимерной матрицы под влиянием антипиренов коррелирует с их эффективностью. Одновременно, исходя из того, что горение как синтетических, так и природных полимеров представляет собой совокупность последовательно-параллельных превращений полимерной основы и компонентов огнезамедляющих систем в конденсированной и газовой фазах, для выявления процессов, оказывающих доминирующее влияние на потухание целлюлозных материалов, необходимо в присутствии тех же антипиренов, при которых исследованы особенности термического разложения древесины, определить количественное распределение ингибиторов горения в твердо- и газофазных продуктах сгорания древесины и сопоставить эти данные с огнетушащей эффективностью замедлителей горения. Получение таких данных позволит не только высказать суждение о процессах, оказывающих определяющее влияние на погасание древесины в присутствии замедлителей горения, но и установить общность или различие причин, обуславливающих погасание природных и синтетических полимеров.

3.2. Исследование факторов, обуславливающих огнезащитный и огнетушащий эффект химических составов для лесных горючих материалов

Огнегасящие химические вещества имеют различное физическое состояние и по химическим и огнетушащим свойствам существенно отличаются друг от друга. В работе [100] предложена следующая классификация огнетушащих химических веществ: 1 – растворы, 2 – эмульсии, 3 – пены, 4 – суспензии, 5 – твердые вещества. Каждый класс огнегасящих химических веществ имеет свои недостатки, основными из которых являются высокая стоимость, обусловленная большими рабочими концентрациями (15–20 %), низкая атмосферостойкость и отсутствие гарантии повторного воспламенения в результате неподавления беспламенного горения – тления. Одновременно до настоящего времени отсутствуют общие подходы по разработке и применению средств тушения на радиационно-за-

грязненных землях, так как в этом случае необходимо решать не только проблему тушения пожара, но и предотвращения атмосферного переноса радионуклидов твердыми продуктами сгорания на чистые территории.

При разработке огнетушащих и огнезащитных составов для ЛГМ ставилась задача совместить максимальное количество подходов к ингибированию горения целлюлозных материалов. Для реализации большинства из этих подходов в одном составе, а также создания атмосфероустойчивых огнезащитных химических составов (ОХС) наибольший интерес представлял такой класс огнегасящих химических веществ, как суспензии. Недостатком обычных суспензий является низкая дисперсность твердого компонента – механически измельченных природных глин или фосфогипса, а также использование в качестве дисперсионной среды воды, в результате чего погасание материала происходит только вследствие физических механизмов тушения – охлаждения поверхности горения и создания на поверхности горящего материала покрытия, изолирующего его от доступа воздуха. С целью создания эффективных огнетушащих и огнезащитных составов, сочетающих в себе физические и химические механизмы тушения, имеющих хорошую адгезию к горючему материалу и высокую атмосфероустойчивость, синтезированы и исследованы свойства неорганических клеев, представляющих собой водные дисперсии неорганических полимеров на основе металлофосфатов [102, 103].

При сопоставительных лабораторных испытаниях огнезащитного и огнетушащего действия известных и разработанного [104, 105] огнетушащего химического состава метафосил (ОХС-1) установлено, что ОХС-1 имеет более высокий огнетушащий эффект и меньшую стойкость по сравнению с широко применяемым в настоящее время составом ОС-5 (истинный раствор фосфата аммония и карбамида), причем после выпадения атмосферных осадков в количестве 30–40 мм огнезащитный эффект метафосила полностью сохраняется, тогда как ОС-5 теряет огнезащитную эффективность после первого дождя.

Для того, чтобы установить, какая стадия ингибирования горения – физическая или химическая – является доминирующей, были проведены сопоставительные дериватографические исследования термического разложения чистых сосновых опилок и опилок, обработанных 10 % раствором ОХС-1. Для обработки опилок использовали также твердую и жидкую составляющие ОХС-1 по отдельности таким образом, чтобы объемы ОХС и их компонентов для пропитки опилок были одинаковыми. Такая подготовка образцов имела целью определить вклад физического и химического факторов в ингибирование горения, так как жидкая составляющая ОХС в процессе термического разложения поставляет в газовую фазу продукты, взаимодействующие с активными частицами пламени, что представляет собой химическое ингибирование процессов в пламени, а твердая компонента образует на древесине сплошное изолирующее покрытие, что соответствует физическому механизму предотвращения горения. В табл. 3 приведены данные термического исследования исходной и огнезащитной древесины.

На кривой ДТА необработанной древесины имеются два интенсивных экзоэффекта с максимумами при 320 и 420 °С, первый из которых обусловлен образованием на начальной стадии термоллиза древесины горючих газообразных продуктов (потеря массы при этом составляет ~ 70 %), второй экзоэффект соответствует дальнейшему горению обугленного остатка с потерей массы ~ 24 % [104].

Данные термического исследования древесины и древесины, обработанной составом ОХС-1, его жидкой и твердой составляющими

Состав	ДТА кривая			ТГ кривая					
	температура, °С			температура, °С	Общая потеря массы, %	Потеря массы на различных стадиях термолиза, %			
	эндоеффекта	экзоэффекта 1	экзоэффекта 2			1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия	
Исходная древесина (опилки)	–	320	420	240	310	96,7	10,2 (20–220 °С)	62,6 (220–320 °С)	23,6 (320–600 °С)
Опилки + ОХС-1	190	280	475	170	575	52,2	5,7 (20–180 °С)	21,5 (180–280 °С)	25 (280–600 °С)
Опилки + ОХС-1, ж. сост.	200	270	460	180	440	83,9	6,8 (20–180 °С)	25,7 (180–270 °С)	51,4 (270–600 °С)
Опилки + ОХС-1, тв. сост.	190	265	450	170	480	58,9	6,8 (20–170 °С)	21,5 (170–265 °С)	30,6 (265–600 °С)
Опилки + ОХС-2А	180	270	470	180	500	61,0	7,0 (20–180 °С)	21,1 (180–270 °С)	32,9 (270–600 °С)
Опилки + ОХС-2А, ж. сост.	190	250	450	180	430	88,8	9,0 (20–180 °С)	24,1 (170–255 °С)	55,7 (255–600 °С)
Опилки + ОХС-2А, тв. сост.	195	290	440	180	400	75,4	7,9 (20–180 °С)	26,7 (180–275 °С)	40,8 (275–600 °С)

Примечание: ж. сост. – жидкая составляющая, тв. сост. – твердая составляющая ОХС.

Характер термического разложения древесины в присутствии ОХС существенно изменяется, о чем свидетельствует резкое снижение интенсивности экзопиков и изменение температур их максимумов. Из сопоставления кривых ДТА необработанных опилок и опилок в присутствии ОХС-1, а также его твердого и жидкого компонентов видно, что первая стадия разложения огнезащитной древесины протекает в более низкотемпературной области: максимум первого экзoeffекта сдвинут в сторону более низких температур на 40–50 °С. При этом следует отметить, что выход летучих продуктов на этой стадии существенно сокращается по сравнению с выходом для необработанных опилок, о чем свидетельствуют данные по потере массы.

В соответствии с полученными экспериментальными и имеющимися в литературе данными можно утверждать, что наблюдаемый в присутствии исследуемых замедлителей горения сдвиг первой стадии разложения древесины в область более низких температур с одновременным уменьшением потери массы свидетельствует о дегидратационном разложении древесины, которое катализируется высвобождающейся в результате нагревания ОХС-1 и его компонентов фосфорной кислотой. В этом случае процесс разложения древесины сдвигается в сторону образования карбонизованных продуктов, которые имеют невысокую скорость горения и, кроме того, выполняют функцию изолирующего слоя, препятствующего переносу тепла и окислителя к пиролизующемуся материалу.

Напротив, вторая стадия разложения у огнезащитных образцов древесины протекает в более широком интервале температур со сдвигом в высокотемпературную область: максимум температуры второго экзoeffекта смещается в сторону более высоких температур, причем наиболее существенно (на 50–55 °С) для образцов, обработанных составом ОХС-1. Предположительно сдвиг второго экзoeffекта в более высокотемпературную область может быть обусловлен образованием экранирующего покрытия на поверхности горящего материала и(или) ингибированием продуктами термолита ОХС цепных процессов в пламени [105]. Из сопоставления результатов дериватографических исследований опилок, обработанных ОХС и его компонентами по отдельности, с огнезащитной эффективностью этих же огнезамедлительных систем следует, что, исходя только из термических исследований, нельзя однозначно установить причину огнезащитного эффекта.

Так, например, для менее эффективных по сравнению с исходными ОХС их жидких и твердых компонентов смещение первого экзoeffекта в более низкотемпературную область, свидетельствующее о преимущественно дегидратационном пути термолита древесины, что наиболее благоприятно в плане снижения ее горючести, составляет 55–70 °С, тогда как для исходных составов оно равно 40–50 °С. При этом необходимо отметить, что общая потеря массы образцов древесины, огнезащитной твердым и жидким компонентами ОХС по отдельности, также не коррелирует с их огнегасящей эффективностью. Следовательно, дегидратационный катализ нельзя считать фактором, вносящим определяющий вклад в ингибирование горения целлюлозных материалов.

Кроме того, вследствие отсутствия корреляции между стеклообразующими свойствами исследуемых огнезамедлительных систем и их огнезащитной эффективностью сдвиг второго экзoeffекта в более высокотемпературную область нельзя объяснить только образованием изолирующих покрытий на пиролизующейся поверхности. Дополнительным аргументом в пользу этих рас-

суждений является тот факт, что для твердых компонентов состава, работающих предположительно в основном по физическому механизму тушения, наблюдается незначительный сдвиг экзоэффекта (15–20 °С) по сравнению с исходными ОХС и их растворимыми компонентами (30–55 °С). Для понимания причин различной эффективности исследуемых ОХС и нахождения стадии, вносящей определяющий вклад в ингибирование горения, рассмотрим данные о количественном распределении между конденсированной и газовой фазами основных ингибирующих горение агентов – азота и фосфора, входящих в состав исследуемых ОХС и, как правило, проявляющих синергический эффект при их совместном использовании.

3. 3. Исследование содержания азота и фосфора в твердых продуктах термического разложения огнезащищенной древесины

Исследование превращений ОХС и их компонентов на сосновых опилках в летучие продукты на различном удалении от поверхности горения проводили путем определения остаточного содержания азота и фосфора в продуктах термообработки огнезащищенных опилок, прогретых в интервале температур 200–500 °С в течение различного времени (от 1 до 10 мин).

В результате химического анализа продуктов термообработки ОХС-1, его жидкого и твердого компонентов, а также опилок, обработанных этими огнезамедлительными системами, установлено, что улетучивание азота начинается при температуре 200 °С, а при 500 °С практически весь азот, содержащийся в образцах, поступает в газовую фазу. Другая картина наблюдается при термообработке как исходных огнезамедлительных систем, так и огнезащищенных опилок с образованием летучих соединений фосфора. Так, несмотря на то, что содержание фосфора по сравнению с азотом во всех образцах в 2 раза выше, поступление его в газовую фазу незначительно.

Для того, чтобы высказать суждение о причинах различной огнегасящей эффективности исходного состава ОХС-1 и его твердого и жидкого компонентов, рассмотрим количественные данные по поступлению летучих ингибиторов горения (азота и фосфора) в газовую фазу из поверхностной зоны прогрева конденсированной фазы, примыкающей к поверхности горения. В табл. 4 приведены данные по суммарному количественному поступлению в газовую фазу летучих соединений азота и фосфора в температурном интервале 200–500 °С при 10-минутном прогреве огнезащищенных опилок, так как при этом времени прогрева кривые зависимости улетучивания азота и фосфора от времени и температуры для огнезащищенных опилок выходят на плато.

Полученные данные позволяют моделировать процессы выхода летучих ингибиторов горения в газовую фазу, имеющие место в предпламенной зоне конденсированной фазы на различном удалении от поверхности горения древесины, обработанной замедлителями горения. Такие результаты с использованием замедлителей горения различной эффективности были получены впервые, так как в литературе не обнаружены сведения о роли летучих ингибиторов горения в погасании целлюлозных материалов, подтвержденные количественными данными.

Таблица 4

Суммарное поступление в газовую фазу азота (ΣN) и фосфора (ΣP) при термообработке огнезащищенных опилок в температурном интервале 200–500 °С*

Состав	ΣN , г	ΣP , г	Время самост. горения, с
Опилки	–	–	90,0
Опилки + ОХС-1	16,3	2,6	0,0
Опилки + ОХС-1 _{р-р}	8,5	2,4	20,6
Опилки + ОХС-1 _{тв.}	5,9	0,0	49,5

* Время термообработки 10 мин.

Согласно данным по огнезащитной эффективности исследуемые составы располагаются в ряд ОХС-1 >> ОХС-1_{р-р} > ОХС-1_{тв.}. В такой же последовательности располагаются эти составы по суммарному поступлению азота в газовую фазу при термообработке огнезащищенных опилок в температурном интервале 200–500 °С. Однако для фосфора характерна другая картина: его поступление в газовую фазу как при термообработке индивидуального состава и его компонентов, так и в аналогичных экспериментах с огнезащитными опилками весьма незначительно. Так, для сравнения, при 10-минутном прогреве опилок с исходным ОХС-1 и его жидким компонентом в интервале температур 200–500 °С суммарное поступление фосфора в газовую фазу примерно одинаково – 2,6 и 2,4 г соответственно, тогда как в таких же экспериментах с твердым компонентом состава ОХС-1 поступления фосфора в газовую фазу не обнаружено. Поэтому можно утверждать, что огнезащитная и огнетушащая эффективности определяются поступлением именно азота в пламенную зону, так как для разных по эффективности составов (ОХС-1 и ОХС-1_{р-р}) поступление фосфора в газовую фазу практически одинаково, а количество улетучившегося азота для более эффективного состава ОХС-1 в 2 раза больше по сравнению с менее эффективным ОХС-1_{р-р}.

Таким образом, в результате количественного исследования твердых продуктов термолитиза опилок, обработанных огнезамедлительными системами различной эффективности и различного механизма действия, показано, что наблюдается корреляция между огнезащитной эффективностью и количеством летучих соединений азота, поступающих в газовую фазу. Характерно, что для опилок, содержащих ОХС-1 и его растворимый компонент и имеющих различный уровень огнезащиты, регистрируется примерно одинаковое поступление фосфора в газовую фазу. Этот факт является дополнительным аргументом в пользу признания доминирующей роли процессов ингибирования летучими соединениями азота радикальных реакций в газовой фазе при создании огнезащитных целлюлозосодержащих материалов.

Действительно, на кривой ДТА опилок, обработанных твердым компонентом состава ОХС-1 (ОХС-1_{тв.}), наблюдается наиболее существенный по сравнению с двумя другими составами (ОХС-1 и ОХС-1_{р-р}) сдвиг первого экзоэффекта в сторону более низких температур, свидетельствующий о преимущественно дегидратационном термолитизе древесины. Однако огнезащитная эффектив-

ность твердого компонента состава наиболее низкая и, кроме того, на основании массового анализа продуктов термообработки (500 °С, 10 мин) опилок, огнезащищенных ОХС-1 и его растворимой и твердой компонентами по отдельности, установлено, что потеря массы составляет соответственно 42,0, 56,9 и 64,4 %. Это позволяет заключить, что реакции, протекающие в конденсированной фазе между целлюлозной матрицей и огнезамедлительными системами, не являются доминирующими при погасании.

Вместе с тем в результатах сопоставительных исследований изменения эффективности огнезамедлительных систем в зависимости от количественного поступления в зону горения летучих соединений азота и фосфора прослеживается прямая корреляция между устойчивостью целлюлозных материалов к воздействию пламени и выходом азотсодержащих продуктов в газовую фазу. В соответствии с данными о термическом поведении исходной и огнезащищенной древесины, а также результатами качественных и количественных исследований продуктов превращения в предпламенной зоне конденсированной фазы огнезамедлительных систем с различной эффективностью можно предположить, что именно увеличение выхода летучих ингибиторов горения в газовую фазу приводит к сдвигу второго экзoeffекта на кривой ДТА огнезащищенной древесины в сторону более высоких температур. Происходит это за счет подавления окислительных процессов в пламени, вследствие чего, в свою очередь, снижается тепловой поток к разлагающемуся в конденсированной фазе целлюлозному горючему материалу. Отметим, что впервые при использовании огнезамедлительных систем различной эффективности получены прямые экспериментальные данные по количественному выходу летучих ингибиторов горения в газовую фазу с одновременным исследованием термоллиза целлюлозной матрицы в присутствии этих же огнезамедлительных систем (ОГЗС), что позволило однозначно установить доминирующую стадию потухания ЛГМ – ингибирование радикальных процессов в пламенной зоне летучими соединениями азота. Полученные данные открывают путь к целенаправленному увеличению эффективности известных и получению новых эффективных замедлителей горения ЛГМ.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОГНЕТУШАЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ТОРФА

4.1. Характеристика химического состава и физико-химических свойств торфа

В литературе по торфохимии [108] торф отнесен к классу сложных многокомпонентных полидисперсных полукolloидно-высокомолекулярных систем. Сложность состава торфа обусловлена наличием в его объеме органического, минерального и водного компонентов, при этом перечисленные составляющие, в свою очередь, также являются сложными. Основными группами органических соединений торфа являются битумы, водорастворимые и легкогидролизуемые соединения, гуминовые вещества (гуминовые и фульвовые кислоты), целлюлоза, негидролизуемый остаток, а неорганические соединения представлены в торфе нерастворимыми минералами разной природы, адсорбционными

образованиями минералов с гуминовыми веществами, неорганическими компонентами торфяной воды.

К важнейшим показателям физических и технологических свойств торфа относится его дисперсность, пористость, влажность и влагоемкость [109]. Для тушения торфяных пожаров последние два параметра наиболее важны, так как до настоящего времени единственным способом тушения торфяного пожара является создание влажности, при которой горение торфа прекращается.

Тушение торфяных пожаров огнетушащими химическими составами из-за неизученности механизма их действия не проводилось вообще. На примере ОХС для ЛГМ была показана плодотворность идеи сочетания в одном составе различных (физических и химических) способов тушения. В результате для ЛГМ создан синтетический состав комплексного действия, в котором жидкий компонент, выполняющий функцию пропитки, ингибирует горение по химическому механизму, а мелкодисперсная взвесь за счет образования сплошного покрытия и расплавов на поверхности горючего материала прекращает горение по физическому механизму.

Огнетушащий химический состав для торфа (ОХС-2АБ) [110], как и составы для огнезащиты и тушения ЛГМ, представляет собой суспензию, что предполагает возможность физического и химического тушения торфа. Для установления факторов, вносящих определяющий вклад в ингибирование горения торфа, наряду с превращениями индивидуального состава ОХС-2АБ исследовали аналогичные превращения его твердого и жидкого компонентов по отдельности. Полученные результаты сопоставляли с данными по огнетушащей эффективности состава ОХС-2АБ и его компонентов.

4.2. Исследование характера термического разложения торфа в присутствии ОХС

Термическая деструкция торфа – топлива, генетически наиболее молодого по сравнению с другими ископаемыми топливами, наименее изучена. Основной мотивацией исследования поведения торфа при термоллизе являлось изучение процесса его полукоксования (нагревание топлива без доступа воздуха) [111], получение твердых и газообразных целевых продуктов при нагреве торфа без и в присутствии паров воды и некоторых неорганических веществ, например $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_3PO_4 , КОН [112].

В связи с полным отсутствием сведений о термическом разложении торфа в присутствии огнегасящих агентов, а также для понимания причин различной огнетушащей эффективности состава ОХС-2АБ, его твердой и жидкой компонент было проведено [113] дериватографическое исследование необработанного торфа и торфа, обработанного вышеперечисленными огнетушащими составами. При этом необходимо отметить, что во всех случаях использовался торф низинного типа средней и высокой степени разложения как наиболее характерный тип торфов Беларуси, что позволило получить сопоставимые данные при проведении всего цикла работ.

Рассмотрим изменения параметров термоллиза торфа в присутствии огнетушащего состава ОХС-2АБ, а также его твердого и жидкого компонентов по от-

дельности. Интенсивность экзопиков огнезащищенных образцов по сравнению с образцами необработанного торфа снижается, и на кривых ДТА наблюдается появление третьего пологого экзоэффекта в области 530 °С, что, по-видимому, обусловлено разделением в присутствии ОХС экзопиков термического разложения гуминовых кислот различной природы либо соответствующих пиков гуминовой и фульвовой кислот, так как последняя также является составной частью торфа и устойчива при температурах около 500 °С. Температура второго экзоэффекта, наблюдавшегося в присутствии ОХС-2АБ, а также его жидкой и твердой составляющих, существенно (на 80–90 °С) сдвигается в область более высоких температур по сравнению с необработанным торфом, причем разницы в температурах максимумов этого экзоэффекта для образцов торфа, обработанных исходным составом ОХС-2АБ и его компонентами, практически не наблюдается. Такая же картина характерна и для третьего экзоэффекта на кривых ДТА образцов огнезащищенного торфа.

4.3. Исследование содержания азота и фосфора в твердых продуктах термообработки огнезащищенных образцов торфа

С целью установления общности или различия механизма ингибирования горения торфа огнезамедлительными системами по сравнению с древесиной и синтетическими полимерами, а также для выявления стадии, вносящей определяющий вклад в ингибирование горения торфа, рассмотрим количественные данные по содержанию азота и фосфора в твердых продуктах термообработки (200–500 °С) торфа в присутствии состава ОХС-2АБ, а также его твердого и жидкого компонентов. Для сравнения исследовали количественный состав этих огнезамедлительных систем, термообработанных при тех же условиях, что и огнезащищенные образцы торфа.

При термообработке индивидуальных огнезамедлительных систем и огнезащищенного торфа поступление азота в газовую фазу начинается при 200 °С, с повышением температуры прогрева улетучивание азота возрастает, и при 500 °С практически весь азот поступает в газовую фазу. Напротив, несмотря на двойной избыток фосфора по отношению к азоту в исследуемых образцах, поступление фосфора в газовую фазу в температурном интервале 200–500 °С весьма незначительно. Характерно, что в целом такая же картина получена при аналогичном количественном исследовании продуктов термической обработки огнезащищенных опилок.

Сопоставление количественных данных по составу твердых продуктов термического разложения образцов торфа в присутствии ОХС с их огнетушащей эффективностью показывает, что наблюдается корреляция между огнетушащей эффективностью исследованных огнезамедлительных систем и поступлением азота в пламенную зону, так как улетучивание фосфора весьма незначительно. Можно утверждать, что доминирующей стадией в погасании торфа является поступление в газовую фазу азота. Вместе с тем, несмотря на приоритетное значение ингибирования радикальных процессов в пламени, необходимо отметить, что согласно полученным данным физический фактор, обуслов-

ленный образованием на горячей поверхности защитного изолирующего покрытия из мелкодисперсных частиц твердой компоненты состава и расплавов в широком интервале температур, также способствует потуханию вследствие снижения теплопередачи к пиролизирующемуся материалу из пламенной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горение твердых материалов различной химической природы (синтетические и природные полимеры, горючие ископаемые), протекающее в диффузионном режиме, может быть прекращено путем воздействия на процессы, происходящие как в газовой, так и в конденсированной фазах. Однако до настоящего времени не выяснен вопрос о доминирующем процессе механизма прекращения горения не только для различных групп горючих материалов, но и для материалов одной группы. В результате сопоставительных исследований огнегасящей эффективности замедлителей горения, характера термостимулируемых превращений горючих матриц, качественного и количественного состава твердых продуктов термического разложения и горения огнезащищенных синтетических полимеров различных классов, целлюлозных материалов и торфа впервые установлена идентичность процессов, вносящих основной вклад в ингибирование горения этих разных по своей химической природе полимеров – достаточный и совпадающий с температурой превращения полимерной матрицы выход летучих ингибиторов горения в газовую фазу. На основании полученных данных можно утверждать, что химическое ингибирование является определяющим при погасании исследуемых материалов путем охлаждения пламени в результате взаимодействия летучих ингибиторов с активными радикальными продуктами горения и изменения вследствие этого условий тепло- и массообмена между пламенной зоной и пиролизуемым в предпламенной зоне конденсированной фазы горючими средами. Вместе с тем скоростью и количественный выход летучих ингибиторов горения определяются совокупностью реакций, протекающих в конденсированной фазе между компонентами синергических смесей на фоне превращения полимерных матриц. Знание особенностей протекания таких реакций в каждом конкретном случае открывает возможности для целенаправленного снижения содержания известных и создания новых замедлителей горения для синтетических и природных полимеров. Существенно, что пути эти не тривиальны и их реализация стала возможной в результате детального исследования термостимулируемых превращений огнезамедлительных систем и полимеров в зоне конденсированной фазы, непосредственно прилегающей к поверхности горения. В частности, ускорение деструкции полимера с целью повышения эффективности синергической смеси вряд ли можно было бы рекомендовать на основании общих соображений. Неожиданными стали факты, свидетельствующие о том, что быстрое и раннее образование галогенидов сурьмы вовсе не обеспечивает наилучший огнегасящий эффект, и определенное торможение этого процесса повышает эффективность соответствующих синергических смесей. Принципиальными являются данные о том, что изолирующие стеклообразные расплавы и карбонизированные продукты, образующиеся на поверхности горящих синтетических

и природных полимеров, не гарантируют их погасания. Полученные результаты позволяют наметить подходы и осуществить целенаправленное повышение эффективности известных и разработку новых недефицитных огнезащитных систем для полимерных материалов различной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булгаков В. К., Кодолов В. И., Липанов А. М. Моделирование горения полимерных материалов. М., 1990. 238 с.
2. Манелис Г. Б., Струнин В. А. Механизм и элементарная теория горения смесевых твердых топлив. М., 1975. 44 с.
3. Лесникович А. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1996. № 3. С. 21.
4. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., 1967. 235 с.
5. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М., 1984. 280 с.
6. Конев Э. В. Физические основы горения растительных материалов. Новосибирск, 1987. 237 с.
7. Абдурагимов И. М., Говоров В. Ю., Макаров В. Е. Физико-химические основы тушения пожаров. М., 1980. 255 с.
8. Лесникович А. И., Богданова В. В., Левчик С. В., Левчик Г. Ф. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 145.
9. Богданова В. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 15.
10. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27, № 1. С. 26.
11. Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И. и др. // Хим. физ. 1983. № 8. С. 1113.
12. Bogdanova V. V., Fedeev S. S., Lesnikovich A. I. et al. // Polym. Degrad. and Stab. 1985. № 11. P. 205.
13. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф. и др. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28, № 11. С. 1020.
14. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1989. № 3. С. 10.
15. Федеев С. С., Майорова Н. З., Суртаев А. Ф. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1985. Т. 27. № 3. С. 543.
16. Федеев С. С., Богданова В. В., Сафроненко Е. Д. // Ингибирование горения полимеров. Исследование механизма действия синергических смесей оксид сурьмы – галогенсодержащие соединения. Обзорн. инф. Сер. «Полимеризационные пластмассы». М., 1988. С. 41.
17. Pitts J. J. // Fire and Flammability. 1972. Vol. 3, № 1. P. 51.
18. Богданова В. В., Климовцова И. А., Филонов Б. О. и др. // Высокомолекул. соед.: Б. 1987. Т. 28, № 1. С. 42.
19. Богданова В. В., Климовцова И. А., Суртаев А. Ф. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1987. Т. 29, № 1. С. 90.
20. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1989. № 3. С. 10.
21. Богданова В. В., Цыбулько Н. Н., Лесникович А. И. // Высокомолекул. соед.: А. 1990. Т. 31, № 11. С. 865.
22. Богданова В. В., Климовцова И. А., Шашкина М. А. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 1992. № 2. С. 110.
23. Богданова В. В., Кобец Л. В. // Полимерные композиты-95: Тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф. Гомель, 1995. С. 14.
24. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С. и др. // Хим. физ. 1990. Т. 9, № 12. С. 1678.

25. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1992. Т. 34, № 7. С. 74.
26. Богданова В. В., Федеев С. С. // VI Всесоюзная конференция по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. Суздаль, 1988. С. 6.
27. Богданова В. В., Климовцова И. А., Зарецкий О. В. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Тез. X симпоз. по горению и взрыву. Черноголовка, 1992. С. 116.
28. Богданова В. В., Климовцова И. А. // Высокомолекул. соед.: Б. 1994. Т. 36, № 9. С. 1570.
29. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С., Лесникович А. И. // Первая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Алма-Ата, 1990. Т. 1. С. 37.
30. Богданова В. В. // Вторая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Волгоград, 1992. С. 48.
31. Hastie J. // Combust. and Flame. 1973. Vol. 21, № 1. P. 49.
32. Simon J., Sztanyai M. // J. Therm. Anal. 1987. Vol. 32, № 6. P. 1915.
33. Богданова В. В. // Юбилейная конференция 70 лет БГУ. Мн., 1991. С. 173.
34. Богданова В. В., Климовцова И. А., Плюто В. С. // Пожарная безопасность: Материалы I Респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С. 60.
35. А. с. СССР 1742286 (1992).
36. А. с. СССР 1481237 (1989).
37. Федеев С. С., Морозова Л. С., Дробинин А. Н. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1988. Т. 30, № 10. С. 2180.
38. Богданова В. В., Климовцова И. А., Гусев Е. А. // Высокомолекул. соед.: А. 1993. Т. 35, № 9. С. 1527.
39. Gusev E., Dalidovich S., Vecher A. // Thermochim. acta. 1985. Vol. 92. P. 379.
40. Богданова В. В. // Материалы. Технологии. Инструмент. Тез. II конф. «Номатех-96». Мн., 1996. С. 119.
41. Ishiwatori M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. Vol. 22, № 2. P. 83.
42. Богданова В. В., Климовцова И. А., Гуслев В. Г., Коваленко К. К. // Высокомолекул. соед.: А. 1996. Т. 38, № 7. С. 1122.
43. Ballistreri A., Montaudo J., Puglisi C. // J. Polym. Sci. 1983. Vol. 21, № 3. P. 679.
44. Коршак В. В., Бакасова Н. И., Комарова Л. Г. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1984. Т. 26, № 1. С. 59.
45. Annakutty K. S. // J. Indian Institute of Sci. 1990. Vol. 69, № 2. P. 152.
46. Жубанов Б. А., Дьячков Г. А., Джилкибаева Г. М. // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1986. Т. 66. С. 170.
47. Дьячков Г. А., Джилкибаева Г. М. // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1988. Т. 69. С. 184.
48. Федоров С. Г., Гольдин Г. С., Русаков В. А. и др. // Ж. прикл. химии. 1988. № 2. С. 365.
49. Lyons J. W. The Chemistry and Uses of Fire Retardants. New York, 1973. 426 p.
50. Green J. // Plast. Compound. 1987. Vol. 10, № 3. P. 57.
51. Camino G., Costa L. // Polym. Degrad. and Stab. 1988. Vol. 20, № 3-4. P. 271.
52. Camino G., Costa L., Martinasso G. // Polym. Degrad. and Stab. 1989. Vol. 23, № 2. P. 359.
53. Bertelli G., Camino G., Marchetti E. // Polym. Degrad. and Stab. 1989. Vol. 25. P. 277.
54. Шуклин С. Г., Кодолов В. И. // Физ. горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 73.
55. Жубанов Б. А., Гибов К. М., Сарсембинова Б. Т. // Изв. АН Каз ССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 32.
56. Brauman S. K. // J. Fire Retard. Chem. 1980. Vol. 7, № 3. P. 154.
57. Ларионов К. И., Кодолов В. И., Бахман Н. Н., Лобанов И. Н. // Физ. горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 6. С. 20.
58. Ragers J. K. // Rev. plást. mod. 1993. Vol. 44, № 442. P. 397.
59. Sundeep G., Cruz C. // Ind. and Eng. Chem. Res. 1994. Vol. 33, № 3. P. 740.

60. *Блинников В. И., Смирнова Т. П.* Огнезащитные полимерные материалы (обзор). М., 1990. С. 47.
61. *Александров Л. В., Смирнова Т. П., Халтуринский Н. А., Шепелев Н. П.* Огнезащитные материалы. М., 1991. С. 82.
62. *Берлин А. А.* // Соросовский образовательный журн. 1996. № 9. С. 57.
63. *Сарсембинова Б. Т., Никитина И. И., Гибов К. М.* // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1986. Т. 66. С. 158.
64. *Халтуринский Н. А., Лалаян В. М., Берлин А. А.* // Ж. Всес. хим. о-ва. 1989. Т. 34, № 5. С. 560.
65. *Копылов В. В., Новиков С. Н.* Полимерные материалы с пониженной горючестью. М., 1986. 224 с.
66. *Hirechler M. M.* // Degrad. Polym. and Stab. 1982. Vol. 5. P. 107.
67. *Gransow A.* // Accounts Chem. Res. 1978. Vol.11, № 5. P.177.
68. *Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.* // Высокомолекул. соед.: Б. 1978. Т. 20, № 11. С.873.
69. *Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.* // Высокомолекул. соед.: А. 1978. Т. 20, № 12. С. 2784.
70. *Ван Вазер.* Фосфор и его соединения. М., 1962. 380 с.
71. *Кодолов В. И.* Замедлители горения полимерных материалов. М., 1980. 269 с.
72. *Сарсембинова Б. Т., Никитина И. И., Гибов К. М.* // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1990. Т. 73. С. 175.
73. *Богданова В. В., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Новые материалы и технологии: Тез. докл. науч.-техн. конф. Мн., 1994. С.121.
74. *Богданова В. В., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Пожарная безопасность: Материалы I Респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С. 65.
75. *Богданова В. В., Пинчук А. С.* // Материалы, технологии, инструменты. 1996. № 2. С. 73.
76. *Прокопович В. П., Богданова В. В.* // Новые материалы и технологии: Тез. докл. Респ. науч.-техн. конф. Мн., 1994. С. 119.
77. *Прокопович В. П., Богданова В. В.* // Пожарная безопасность: Материалы I Респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С. 63.
78. *Богданова В. В., Кобец Л. В., Пинчук А. С.* // Пожарная безопасность: Материалы II Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 1997. С. 122.
79. *Богданова В. В., Федеев С. С., Бурая О. Н., Гнетько А. И.* // Там же. С. 120.
80. *Богданова В. В., Кобец О. И.* // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 1998. С. 197.
81. *Factar A.* // J. Chem. Educ. 1974. Vol. 51, № 7. P. 453.
82. *Braiman S. K.* // J. Fire Retard. Chem. 1979. Vol. 6, № 4. P. 249.
83. А. с. СССР 1512989, МКИ³ С 08 L 23/12.
84. *Богданова В. В., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Высокомолекул. соед.: Б. 1994. Т. 36, № 8. С. 1385.
85. *Богданова В. В., Галакова Н. Г., Жмыхов И. Н.* // Пожарная безопасность: Материалы II Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 1997. С. 123.
86. *Богданова В. В.* // Пожарная безопасность: Материалы I Респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С. 64.
87. *Богданова В. В., Кобец Л. В.* // Полимерные композиты-95: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Гомель., 1995. С. 14–15.
88. *Богданова В. В., Александрович М. А.* // Там же. С. 77.
89. *Богданова В. В.* // Новые материалы и технологии: Тез. докл. Респ. науч.-техн. конф. Мн., 1994. С. 107.
90. *Богданова В. В., Кобец О. И.* // Полимерные композиты-98: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Гомель. 1998. С. 127.
91. *Богданова В. В.* // Там же. С. 230.
92. *Богданова В. В., Кобец О. И.* // Научное обеспечение пожарной безопасности. 2000. № 9. С. 11.

93. Богданова В. В. // Высокомолекул. соед.: Б. 2001. Т. 41, № 4. С. 746.
94. Богданова В. В., Кобец О. И. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 2001. С. 82.
95. Курбатский Н. П. Техника и тактика тушения лесных пожаров. М., 1962. 154 с.
96. Успенский Е. И. // Лесная пирология. Йошкар-Ола, 1982. С. 88.
97. Софронюк М. А., Швиденко А. З., Голдаммер И. Г., Волокитина А. В. // Лесоведение. 2000. № 4. С. 3.
98. Milosavljevic I., Oja V., Snuberg E. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, № 3. P. 653.
99. Drysdale D. D. // Fire Prevent. Sci. and Techn. 1980. № 23. P. 18.
100. Арцыбашев Е. С. // Борьба с лесными пожарами. СПб., 1988. С. 5.
101. Львов П. Н., Барзут В. М. Основы лесной пирологии. Архангельск, 1990. 59 с.
102. Пат. С 1 Ву, МКИ А 62 Д 1/00.
103. Пат. С 1 Ву, МКИ А 62 Д 1/00, С 09 К 21/02.
104. Jain R. K., Lal K., Bhatnagar H. L. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. Vol. 30. P. 897.
105. Богданова В. В., Кобец О. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2000. № 3. С. 105.
106. Богданова В. В., Кобец Л. В., Усеня В. В., Тищенко В. Г. // Лесная наука на рубеже XXI века : Тр./ ИЛ НАН Беларусі. Гомель, 1996. Вып. 46. С. 186.
107. Усеня В. В., Богданова В. В., Тищенко В. Г., Ласута Г. Ф. // Предупреждение, ликвидация и последствия пожаров на радиоактивно загрязненных землях: Тр. / ИЛ НАН Беларусі. Гомель, 2002. Вып. 51. С. 22.
108. Лиштван И. И., Базин Е. Т., Гамаюнов Н. И., Терентьев А. А. Химия торфа. М., 1989. 304 с.
109. Чулюков М. А., Чайков В. И. Торфяные пожары и меры борьбы с ними. М., 1969. 113 с.
110. Богданова В. В., Радкевич Л. В., Кобец О. И. // Предупреждение, ликвидация и последствия пожаров на радиоактивно загрязненных землях: Тр. / ИЛ НАН Беларусі. Гомель, 2002. Вып. 54. С. 79.
111. Богданов Н. Н. Полукоксование и газификация торфа. М., 1967. 268 с.
112. Мазина О. И., Дрожалкина Н. Д., Жуков В. К. и др. // Химия тверд. топлива. 1987. № 4. С. 53.
113. Богданова В. В. // Предупреждение, ликвидация и последствия пожаров на радиоактивно загрязненных землях: Тр. / ИЛ НАН Беларусі. Гомель, 2002. Вып. 54. С. 31.