

НОВІ АНТИПІРЕНИ НА ОСНОВІ КАРБАМІДУ ТА СПОЛУК КРЕМНІЮ І ФОСФОРУ

В роботі наведені хімічні сполуки, що використовуються як антипірени. Розкрито шляхи дослідження нових антипіренів для захисту деревини, природних полімерів і т.п. Наведено результати власних досліджень авторів щодо просочення антипіренами різних порід деревини.

В зв'язку із розширенням виготовлення дерев'яних будівель каркасної, панельної та об'ємно-блочної конструкцій, в світі із широким використанням хвойних конструкційних матеріалів та різних нотних матеріалів (фанери, ДСП, ДВП та інш.) виникла наукова проблема пошуку та створення нових сполук щодо вогнезахисту деревини.

В роботі [1] нами частково був зроблений аналіз біовогнезахисних препаратів для дерев'яних конструкцій та споруд, а також розкриті їх властивості щодо об'єкта просочення.

Зауважимо, всі методи обробки горючих матеріалів, які успішно використовуються для зниження їхньої горючості, можна класифікувати за такими ознаками:

1. за генерацією тепловмісних (ендотермічних) процесів, що знижують енергетичний баланс первинного теплового потоку чи полум'я;
2. за захистом матеріалу від первинного теплового потоку створюваним теплоізоляційним шаром (пінним чи не пінним);
3. за зменшенням швидкості газифікації матеріалу;
4. за зміною балансу горючих та негорючих продуктів розкладу матеріалу на користь негорючих.

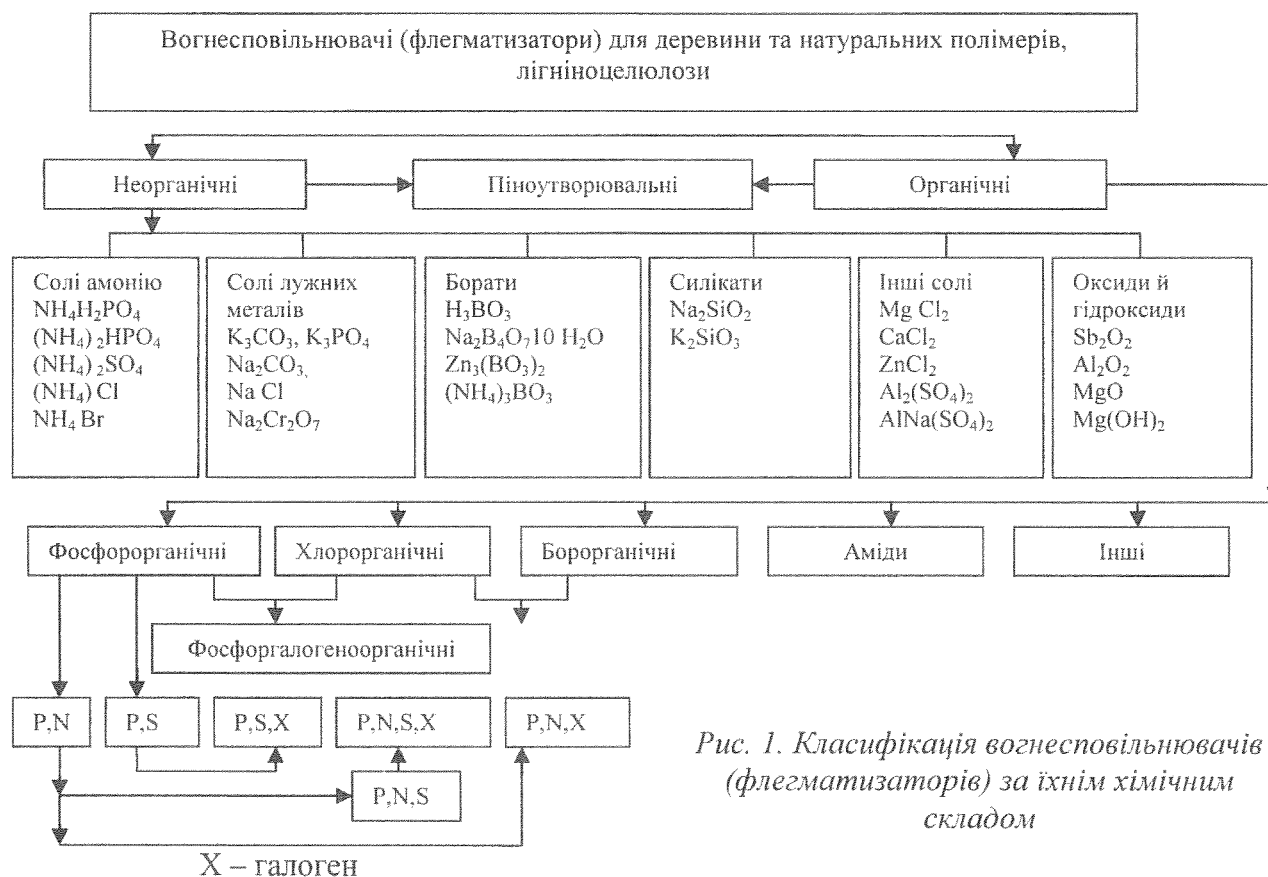


Рис. 1. Класифікація вогнесповіднювачів (флегматизаторів) за їхнім хімічним складом

На рис. 1 показана багатоманітність неорганічних, органічних та елементорганічних сполук, що здатні послабити горючі властивості та знизити температуру спалахування деревини. Однак більшість із них не задовольняють вимогам, що ставляться до антипіренів (ретардантів), а тому мають обмежене використання.

Таблиця 1

Механізм захисту деревини вогнеспівільнювачами.

Суміші та речовини	Механізм захисної дії	Примітки
Утворення захисних газових шарів та незаймистих газів за умов підвищених температур.	Амонієві суміші, галогенові суміші (Br, Cl, F), сульфати, органічні галогенові похідні (наприклад, похідні 4-бромофталевої кислоти, НЕТ - кислоти).	<u>Переваги:</u> ефективний захист від проникнення вогню, легкість застосування.
Сповільнення горіння шляхом введення вільних радикалів; циклічна реакція у займистих газах завдяки утворенню вільних радикалів. Можливість формування полімера у структурі, що перетворюється у вогнеспівільнену (малоспалиму) форму.	Комбінації галогенідів металів оксидів.	
Зниження температури спалюваного матеріалу: наприклад, лігноцелюлозних частинок завдяки високій температурі плавлення, розчепленню та здатності перетворення при температурі горіння в негорючу рідку форму, що відсікає доступ кисню. Каталізатори реакції горіння для створення захисного вуглецевого шару та ізольованих пін.	Композиції на основі боратів або суміші (бура, борна кислота, хлорид цинку), поліфосфати, вольфрамова кислота, фосфатні похідні (мінеральні зв'язуючі) алюміній фосфати, оксиди молібдену.	<u>Переваги:</u> дуже ефективні, завдяки підвищенню температури загорання матеріалу. Зниження випромінювальної теплової енергії. <u>Недоліки:</u> у випадку використання фосфатів, які мають великий вплив на властивості матеріалу та спричиняють каталіз реакції горіння і утворення токсичного вуглекислого газу CO.
Дія, що узгоджує властивості двох вище згаданих груп.	Фосфати, полі фосфати та борати амонію, меламін.	<u>Переваги:</u> надзвичайні переваги та багаторазова дія. <u>Недоліки:</u> легке вилужнювання, утворення великої кількості токсичних газів, особливо у випадку використання фосфатних систем.
Зниження коефіцієнта теплопровідності, підвищення вогнестійкості.	Мінеральні волокна (азбест, скловолокна, мінеральна вата), гранульоване скло, каолін, доломіт, слюда та її похідні (вермикуліт), а також вкриті сріблом, вуглецевими волокнами, синтетичними волокнами з оксиду титану, синтетичними волокнами, що базуються на полімерах (<драбинові>) поверхні. Відбивні поверхні з Al та Ag	<u>Переваги:</u> суттєве покращення ізолювальної здатності. Сповільнення утворення токсичних газів. <u>Недоліки:</u> неефективні для захисту масивної деревини. Вони не розсіюють тепло, що генерується під час горіння.
Ізоляція деревних матеріалів від проникнення теплової енергії. Екранування та відбивання теплового випромінювання (радіації).	плівок, силікатні плити, пінисті покриття, включаючи останні розробки: гнучкі пінисті прошарки - блокувальники вогню (для спеціального застосування - інтер'єрів літаків, старовинних будинків).	<u>Переваги:</u> готові до використання, відносно невисока вартість захисту, повне гальмування поширення вогню через поверхню та ізоляція горючого матеріалу від зони вогню. <u>Недоліки:</u> захист лише поверхні; у випадку пошкодження поверхні існує небезпека поширення вогню. У випадку захисту деревини вони ховають природню (натуральну) структуру та волокна деревини.

Відомо [2, 3], що за характером поведінки антипірени (ретарданти) поділяються на адитивні та реактивні.

Перші (адитивні) взаємодіють із субстратом лише фізично, тоді як реактивні хімічно реагують з целюлозою, геміцелюлозою чи ліцином. Тоді перспективним вважається комплексне використання різних класів сполук. Наприклад, імпрегновані фосфати, підсилені карбамідом стабілізують структури целюлози. В свою чергу, нанесені на поверхню сполуки бору сприяють утворенню при високій температурі джерела вогню (тепла) тепло ізолюючої обвугленої маси.

В табл. 2. показаний механізм захисту деревини антипіренами (сповільнювачами вогню), а також вказані їхні переваги й недоліки.

Серед реактивних ретардантів (антипіренів) найбільш поширеними є галогенпохідні (фтор, хлор, бром) вуглеводнів, ангідриди кислот та багатоатомні спирти. Втім, недоліком більшості з них є їхня токсичність, що обмежує розробку й використання сполук цього класу [4,5].

Ретарданти можуть бути імпрегновані в деревину (в автоклавах під тиском, в гарячохолодних ваннах та інш.) або внесені під час виготовлення дерев'яних композитних матеріалів. Це дозволяє досягти I групи (ГОСТ 16363 - 76) вогнезахисної ефективності, тобто забезпечує отримання важкозгоряючої деревини з максимальною втратою маси (до 9%). В іншому випадку ретарданти наносять на поверхню (з допомогою пензля або розбризгувачів) і нерідко з лаками або фарбами.

Це економічно більш вигідно і дозволяє захистити крупні елементи вже виготовлених будівельних конструкцій (щоправда, лише за II групою вогнезахисної ефективності, при якій деревина важко спалахує, а втрата маси складає 9...30 %). Крім цього, стирання захисного шару чи виникнення тріщин супроводжуватиметься, повною втратою вогнестійких властивостей.

На сьогоднішній день процес у галузі дослідження властивостей нових антипіренів для захисту природних полімерів, деревини та лігноцелюлозних матеріалів здійснюється за такими трьома напрямками [6,7]:

1. пошук стійких до вимивання ретардантів із мінімальним негативним впливом на довкілля;
2. хімічна та біохімічна модифікація природних полімерів, деревини і лігноцелюлозних матеріалів;
3. використання більш ефективних піноутворюючих та блокуючих вогонь систем.

Зазначимо, що антипіренова обробка деревини із використанням матеріалів із обмеженою здатністю до вимивання, тобто із низькою розчинністю у воді, може бути виконана двома способами. Перший спосіб передбачає дві стадії. На першій стадії, ми спочатку імпрегнуємо водорозчинні антипірени, а згодом створюємо поверхневий водовідштовхуючий шар (друга стадія).

Другий спосіб полягає у хімічному модифікуванні деревини [8]. Це – так зване, створення антипірену. << in statu nascendi >> шляхом взаємодії реагентів із целюлозою, геміцелюлозою і лігніном деревини. На нашу думку, саме цей шлях розвитку хімії антипіренів є найбільш перспективним та, безумовно, раціональним. Адже відкривається перспектива для глибокої одностадійної модифікації полімерів деревини, при тому ж із невеликою кількістю реагенту.

Теоретична частина.

Відомо, що найбільш вразливим місцем лігніноцелюлозних сполук є спиртові групи. При цьому ж лігнінові гідроксильні групи виявляються набагато більш доступними, ніж аналогічні групи целюлози із високим ступенем кристалічності. Тому, чи не найважчим завданням для дослідників у цій галузі є завдання, як зробити так, щоб високовпорядковані молекули провзаємодіяли. Активування целюлози, тобто розвпорядкування її кристалічних

ділянок може бути досягнуто як гідроксидом натрію, так і деякими ферментами (наприклад, лактозою).

З хімічного погляду модифікування целюлози має такий поділ:

1. приєднання (гідроліз чи алкоголіз);
2. естерифікації (органічної і неорганічної);
3. окиснення;
4. інші (полімераналогічні перетворення, галогенування і т.п).

Іншим, перспективним, але більш віддаленим у часі, вирішенням проблем є генетичне модифікування самих дерев із тим, щоб синтез лігніноцелюлозних матеріалів рослина здійснювала, враховуючи необхідність заміни частини спиртових груп іншими.

Тому, серед всього іншого, завдання пошуку антипіренів необхідно доповнити вимогою про усунення з потенційних систем отруйних речовин – продуктів згоряння деревини. Адже відомо, що найбільшу загрозу становить не висока температура полум'я, а токсичні газоподібні продукти горіння.

Методика й результати досліджень.

Для дослідження якості просочення деревини антипіренами були вибрані, такі породи дерев: береза, липа, дуб, сосна, вільха, тобто породи, більшість з яких, успішно використовуються в дерев'яному домобудуванні. Вологість вказаних порід коливалась в межах 5...12 %, тобто вологість вище названих порід відповідала кімнатно-сухій деревині. Було проведено чотири серії експериментів, перші три з яких – двостадійні, а остання в одну стадію.

На першій стадії досліджень, спочатку, просочення велось 28 %-им водним розчином карбаміду, а після висушування поверхонь взірців здійснювалось поверхневе покриття 3 % розчином SiCl_4 в гексані.

При другій серії просочування в першій стадії також велось 28 % водним розчином карбаміду, а після висушування поверхонь – 3% розчином PCl_3 в гексані.

Третя серія включала в себе просочування 28 %-им водним розчином карбаміду, а після висушування – поверхневе покриття 10 % водним розчином H_3PO_4 .

Остання (четверта) серія експериментальних досліджень включала (в першій стадії) просочування 17 % водним розчином амідифосфату.

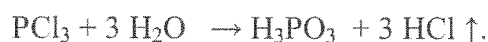
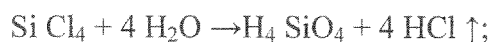
Амідифосфат (амідифосфатний олігомер) синтезували [9] конденсацією 85 %-ої ортофосфорної кислоти і карбаміду у розплаві при температурі 132°C при мольному співвідношенні компонентів 1:1,5, що відповідає елементному співвідношенню фосфор-азот = 1:3. Зауважимо, що синтез проводився в реакторі із мішалкою та зворотнім холодильником, а контроль процесу здійснювався за допомогою реєстрації температури та рН. Отриманий продукт охолоджували до 60°C і розводили водою до отримання 17 % -го розчину.

Просочування досягали шляхом занурення попередньо нагрітого (до температури $90...110^\circ\text{C}$) у сушильній шафі брусків розміром $0,04 \times 0,04 \times 0,25$ м у ванну із водним розчином антипірену при кімнатній температурі. Відзначимо, що нагрівання до вищої температури є недопустимим, оскільки при температурі 160°C починається розклад лігніну, в якому відбувається розрив зв'язків С-О і С-С із виділенням низькомолекулярних полісахаридів – геміцелюлоз.

Поглинання контролювали за зменшенням об'єму розчину. Просочення припиняли після різкого сповільнення цього процесу (найчастіше через 20...30 хв).

В таблицях 3...5 наведені експериментально встановлені параметри просочування – об'єм поглинутого водного розчину антипірену (V , мл), маса поглинутого антипірену (m , г), глибина просочення у радіально-тенгетельному напрямках ($d_{\text{рад}}$, мм) та в торцевому ($d_{\text{торц}}$, мм) напрямі, а також враховували витрати антипірену ($\text{кг}/\text{м}^3$). Глибину проникнення міряли після проявлення просоченого шару поверхні розколонування індикаторами (для карбаміду – фенолфталеїном, а фосфорних - лакмусом).

В зв'язку з тим, що в третій серії досліджень поверхневе покриття взірців деревини відбувалося 10% водними розчином ортофосфорної кислоти, сушіння після просочування не мало змісту. На противагу до цього поверхневі агенти у I та II серіях експериментів наносили як розчин у гексані. До того ж вони досить інтенсивно реагують з водою:



Насправді силіцій – і фосфорвмістні продукти мають набагато складнішу поліядерну будову. Однак навіть ці первинні процеси значною мірою конкурували б із реакціями між SiCl_4 (чи PCl_3) і лігніноцелюлозними матеріалами.

Таблиця 2

Результати першої серії досліджень

Порода	V, мл	m, г	Витрата, кг/м ³	d _{рад} , мм	d _{торц} , мм
береза	90	27	67,5	5	20
липа	70	21	52,5	2 ... 3	12
дуб	20	6	15	2	5
сосна	20	6	15	1	10
вільха	31	9	22,5	2	12

Таблиця 3

Результати другої серії досліджень

Порода	V, мл	m, г	Витрата, кг/м ³	d _{рад} , мм	d _{торц} , мм
береза	115	35	87,5	6	20
липа	110	33	82,5	5	18
дуб	20	6	15	2	5
сосна	39	12	30	2	10
вільха	62	19	47,5	3	14

Таблиця 4

Результати третьої серії досліджень

Порода	V, мл	m, г	Витрата, кг/м ³	d _{рад} , мм	d _{торц} , мм
береза	79	24	60	5	18
липа	76	23	57,5	3	15
дуб	20	6	15	2	5
сосна	20	6	15	1	10
вільха	60	18	45	3	12

Таблиця 5

Результати четвертої серії досліджень

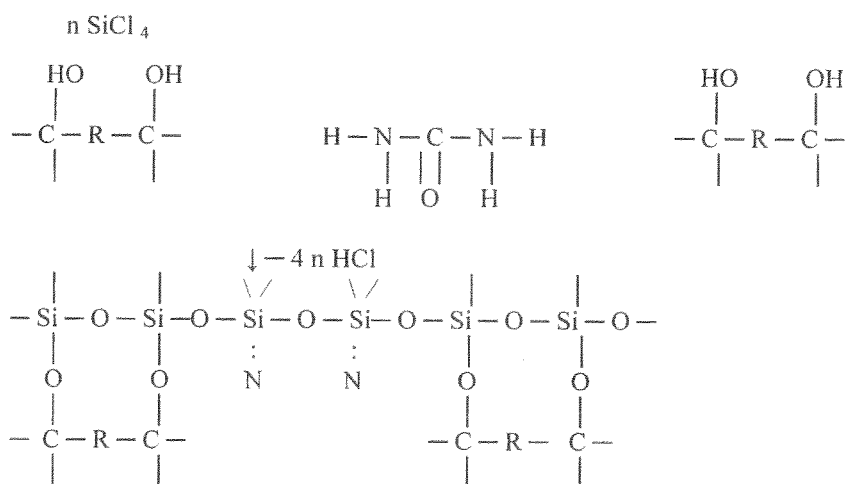
Порода	V, мл	m, г	Витрата, кг/м ³
береза	20	5	12,5
липа	20	4	10
дуб	25	5	12,5
сосна	20	4	10
вільха	20	4	10

Висновки. Механізм дії запропонованих антипіренових композицій має комплексну дію. Зокрема, карбамід як ретардант адитивної дії, відомий давно і широко використовується. Вже при 150 °С починається його розклад, тобто $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

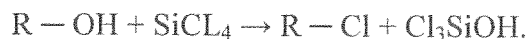
$\text{NH}_4 \text{NCO} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$, який завершується повним гідролізом при $200 \text{ }^\circ\text{C}$, тобто $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 - 110,11 \text{ кДж/моль}$.

Крім ендотермічності, яка забезпечує поглинання первинних теплових потоків, захист від горіння забезпечується виділенням 67,2 мл негорючих газів (азот, вуглекислий газ і вода) з 60 г карбаміду. Недоліком цього антипірену є його висока розчинність у воді, що сприяє його вимиванню із субстрату під дією атмосферної вологи.

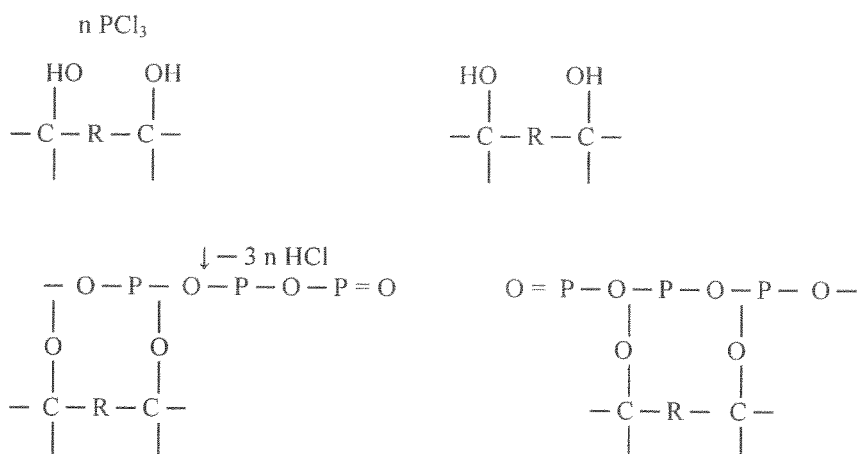
Для забезпечення гідрофобних властивостей поверхні деревини нами були використані хлориди кремнію і фосфору. На нашу думку, механізм дії SiCl_4 полягає в утворенні ефірних зв'язків $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ із лігніноцелюлозним субстратом з одночасним формуванням на його поверхні силоксанового олігомеру:



Додатково атоми кремнію можуть взаємодіяти із аміногрупами карбаміду, що сприяє закріпленню антипірена в субстраті та сповільнення його втрати при високій температурі. Поза тим, SiCl_4 , як активний хлоруючий агент, здатний модифікувати природні полімери деревини, істотно послабивши їхню здатність до горіння



Подібна поведінка і іншого реагента – PCl_3 з тою лише відмінністю, що фосфат менш схильний до полімеризації і замість полісилоксанів утворюються низькомолекулярні фосфіти



При дуже високій температурі у обидвох випадках на поверхні утворюються оксидні плівки – SiO_2 , P_2O_3 , P_2O_5 , які захищатимуть деревину від горіння. На закінчення слід додати, що на відміну від цілковито безпечних сполук кремнію, сполуки фосфору потребують додаткових досліджень щодо їх токсичності.

В третій серії експериментів зниження розчинності карбаміду досягали утворення адуктів $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Для амідфосфатних олігомерів, залучених до четвертої серії експериментів, здатність до вимивання залишалися досить високими.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Озарків І.М., Перетятко Б.М. Аналіз біовогнезахисних препаратів для дерев'яних конструкцій й споруд // Науковий вісник: 36. наук.-техн. Праць, 2003. – Вип. 13.4. – С. 278-286.
2. Lewin M., Atlas S.M., Pears E.M. Flame – Retardant Polimerik Materials // New York and London, Plenum Press, 1975. – Vol 1. – p. 95-105.
3. Chamberlain D.L. Mechanisms of fire retardancy in polymers, in Kuryla W.C., Papa A.J., (eds.) // Flame Retardancy of Polimeric Materials, Vol 4, New York, Dekker, Chapter 2, 1978.
4. Leo A.L. Fire retardans in lignocellulosics composites // Lignocellulosicsplastics Composites. – Universidade de Sao Paulo, Brasil, 1977. – P. 61-111.
5. Petrella R.V., Sellars G.D. Flame inhibition by bromine compounds // Fire Tehnology, 1970, 6 (2), 93-101.
6. Kozlowski R., Helwig M. Progress in flame retardancy and flammability testing // 1 st int cof <<Progress in Flame Retardancy and Flammability Testing.>> - Poznan, Poland, Institute of natural Fibres, 1995.
7. Kozlowski R., Helwig M., Wesoler D. Fire retardants and their special application in historic buildings // 2nd int symp on << Fire Protection of Ancient Monaments. – Institute Natural Fibres, Poznan, Poland, 1995. – P. 142-152.
8. Fire retardant materialz. Edited by A.R. Horrocks and D.Prise 2001 // Woodhead Publishing Ltd Cambridge England. – P. 311.
9. Леонович А.А., Шелоумов А.В. Растворимость антипирена амидфосфата КМ в зависимости от рецептуры и условий синтеза // Химическая промышленность, 2003. – Т.80. - №7. – С.11-15 (331-335).

УДК 614.84

А.Д.Кузик, к.ф.-м.н., доц., О.М.Трусевиц, к.ф.-м.наук, доц. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

АЛГОРИТМ ОЦІНКИ РИЗИКУ ВПЛИВУ ТЕХНОГЕННОЇ ТА ПРИРОДНОЇ НЕБЕЗПЕКИ НА ОБ'ЄКТИ ПЕВНОЇ ТЕРИТОРІЇ

Запропоновано алгоритм розв'язування задачі визначення оцінки ризику впливу надзвичайної ситуації на об'єкти деякої території та територію.

Зростання ризиків виникнення надзвичайних ситуацій (НС) техногенного та природного характеру зумовлюють розроблення різноманітних методів для їх оцінки, прогнозування та управління ними. Необхідність впровадження засад управління ризиками надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру викликана глобальними національними чинниками [1], які справляють негативний вплив на безпеку життєдіяльності населення.

Для безпечної життєдіяльності суспільства виникла потреба змінити підхід до вирішення цієї проблеми від традиційних методів до ефективного ризик-орієнтованого підходу: управління техногенною та природною безпекою, який ґрунтується на досягненні