

А. Р. Галимзянова, Е. С. Нефедьев

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЯ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Ключевые слова: горение, гидрогель ГП-1, термический анализ, ТГА-ДСК.**В данной статье рассмотрены химические способы снижения возгораемости деревянных конструкций. Исследован гидрогель ГП-1 методом ТГА-ДСК.**Keywords: burning, hydrogel GP-1, thermal analysis, TGA-DSK.**In this article chemical ways of decrease in inflammability of wooden designs are considered. hydrogel GP-1 is investigated by the TGA-DSK.*

Древесина относится к легковозгораемым материалам. Ее возгорание происходит при температуре 260-290°C, а при нагревании выше 350°C она может воспламениться из-за выделяющихся газов.

Процесс горения можно охарактеризовать динамикой выделения тепла в данной системе. Если каким-либо образом организовать отвод тепла с достаточно большой скоростью, то это приведет к тушению пожара. Также отвод тепла способствует предотвращению взрыва, если при пожаре образуются взрывоопасная среда. Для прекращения горения необходимо: не допустить проникновения в зону горения окислителя (кислорода воздуха), а также горючего вещества; охладить эту зону ниже температуры воспламенения (самовоспламенения); разбавить горючие вещества негорючими; интенсивно тормозить скорость химических реакций в пламени (ингибированием); механически срывать (отрывать) пламя. На этих принципиальных методах и основаны известные способы и приемы тушения пожаров.

Возгораемость и способность распространять огонь являются одним из основных недостатков древесины как конструкционного материала. Однако возгораемость деревянных элементов и конструкций в зданиях может быть существенно снижена или вообще исключена принятием ряда конструктивных и химических мер [1]. К конструктивным мерам относятся следующие:

- избегать применения тонкостенных с внутренними пустотами конструктивных элементов;
- отдавать предпочтение конструкциям с массивным сечением без тонких стенок, острых выступов и с гладкой поверхностью (клееным массивным конструкциям);
- не располагать деревянные конструкции вблизи источников сильного нагревания (надо помнить, что температура воспламенения древесины при длительном воздействии нагрева может снизиться до 150-170°C при температуре устойчивого горения древесины 260°C);
- защищать места неизбежного соприкосновения древесины с источником нагрева эффективными негорячими и малотеплопроводными материалами;
- возводить деревянные здания с обязательным соблюдением противопожарных разрывов и других требований противопожарных норм.

К химическим методам можно отнести использование огнегасительных веществ - веществ, которые при введении в зону сгорания прекращают горение. Таких веществ в природе много, но для тушения пожаров применяют только те, которые обладают высокой эффективностью тушения при минимальных расходах, безвредны для человека при хранении и использовании и просты в употреблении. Огнегасительные вещества могут быть в твердом, жидком и газообразном состоянии. Под действием температуры на поверхности горения они переходят из одного агрегатного состояния в другое: вода превращается в пар, твердая углекислота - в газообразное состояние и т. д. В соответствии с принятыми способами прекращения горения огнегасительные вещества подразделяют на охлаждающие, разбавляющие, изолирующие и химически тормозящие реакции горения. Многие огнегасительные вещества обладают несколькими свойствами. Например, вода может оказывать разбавляющее, охлаждающее и изолирующее действие. К огнегасительным веществам относятся: вода, химическая и воздушно-механическая пены, водные растворы солей, инертные и негорючие газы, водяной пар, галогенуглеводородные огнегасительные составы и сухие огнетушащие порошки.

Вода - основное огнетушащее вещество охлаждения, наиболее доступное и универсальное. Хорошее охлаждающее свойство воды обусловлено её высокой теплоемкостью $C = 4187 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{°C)}$ при нормальных условиях. В самые отдаленные от нас времена, когда у человека только появилось понятие о жилище и, вообще, о собственности, он прежде всего обратился к воде, как к материалу, со свойствами которого он был давно знаком и который по доступности не имеет соперников. Вода является наиболее широко применяемым средством тушения пожаров, связанных с горением различных веществ и материалов. Достоинствами воды являются её дешевизна и доступность, относительно высокая удельная теплоемкость, высокая скрытая теплота испарения, химическая инертность по отношению к большинству веществ и материалов. К недостаткам воды относятся относительно низкая смачивающая способность, недостаточная адгезия к объекту тушения и т. п.

Другой путь защиты древесины — снижение возгораемости самой древесины. Снижение

возгораемости древесины вплоть до перевода ее в группу трудногораемых можно достичь двумя путями: покрытием древесины огнезащитными составами и пропиткой древесины антипиренами.

Огнезащитные покрытия могут быть в виде обмазок, красок и лаков. Обмазки состоят из неорганических связующих (глина, известь, гипс), наполнителей (слода, асбест и т. п.) и антипиренов. Огнезащитные краски образуют более декоративные покрытия. Огнезащитная функция заключается в образовании оплавленных стекловидных пленок, предотвращающих доступ кислорода к древесине и защищающих ее от нагрева. Огнезащитные лаки используются в тех случаях, когда необходимо сохранить видимой природную текстуру дерева. При контакте с огнем лаковая пленка вспучивается и образует теплоизолирующее трудногораемое покрытие на поверхности древесины.

Из огнезащитных красок наиболее известны: атмосфероустойчивая огнезащитная краска ПХВО - (перхлорвиниловая), силикатные краски СК-Г, СК-ХЭМ, и целый ряд других.

Химические меры могут свести к минимуму или совершенно исключить возможность возгорания, однако прибегать к ним во всех случаях строительства нет необходимости. Сводятся они к глубокой пропитке древесины конструкций антипиренами - водными растворами веществ, препятствующих возникновению и распространению пламени по поверхности древесины. Представителями таких веществ являются: бура (тетраборат натрия); борная кислота, диаммонийфосфат, хлористый аммоний, фосфорнокислый натрий и аммоний, серноокислый аммоний и др.

Огнезащитное действие антипиренов основано на том, что при нагреве до температуры возгорания древесины антипирены действуют по следующим схемам: - разлагаются с выделением газов, не поддерживающих горение (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.); - плавятся с образованием газонепроницаемой стеклообразной пленки; - вспучиваются, а затем обугливаются, образуя теплоизолирующее покрытие.

Пока протекают эти процессы, древесина не загорается.

Наиболее распространенные антипирены: фосфат и сульфат аммония, бура, поташ (K_2CO_3), борная кислота (H_3BO_2), растворы бикарбоната натрия, хлоридов кальция и аммония, глауберовой соли и др. Соли, выпадая в осадок из водного раствора, образуют изолирующие пленки на поверхности. В последнее время в качестве антипиренов предложены элементоорганические соединения, содержащие галогены и фосфор (например, трихлорэтилфосфат).

Гидрогели представляют собой химически или физически сшитые полимеры, которые способны поглощать большие количества жидкости, при этом, не растворяясь и не теряя формы. Известно, что акрилатные композиции влияют на процесс горения композиционных материалов, заключающееся в увеличении индукционного периода воспламенения.

Огнетушащий раствор с добавкой гидрогеля "ГП-1" под действием температуры образует полимерную пленку, которая увеличивает адгезию как к горячей, так и к защищаемой от возгорания поверхности, при этом изолирует ее от доступа кислорода, препятствуя стеканию раствора с горячей и защищаемой поверхности.

Образец гидрогеля ГП-1 был исследован на термоанализаторе SDT Q 600 в температурном диапазоне от 25 до 1200 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, скорость подачи газа 100мл/мин, газ – воздух или азот [2,3,4].

На кривых ТГА-ДСК при нагревании в диапазоне от 25 до 180 °С наблюдается снижение веса образца около 76% (рис.1). По данным ДСК снижение веса сопровождается эндотермическим пиком, максимум которого наблюдается при температуре ~ 110 °С. При дальнейшем прогревании образца в диапазоне до 300 °С наблюдается небольшое снижение веса ~ 3,5 %, которое сопровождается небольшим эндотермическим эффектом, максимум которого приходится на ~ 225°С. В диапазоне 500-600°С наблюдается третья ступень снижения веса ~ 6,5 %, которая сопровождается экзотермическим пиком, максимум которого приходится на ~545 °С. Дальнейшее нагревание от 600 до 1200°С показало на кривых ТГА и ДСК не наблюдается никаких эффектов, возможно полное разложение образца до 600°С с образованием кокса (~ 6%), что подтверждается кривой ТГА (потеря веса до 94%).

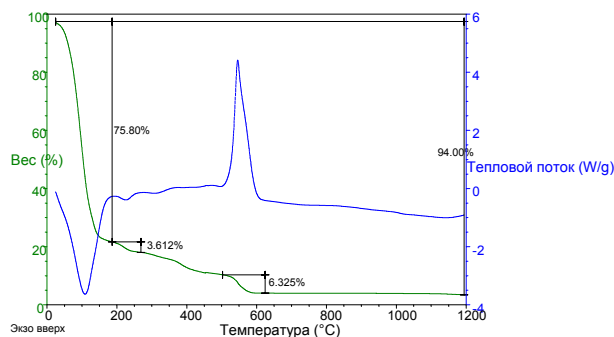


Рис. 1 - Гидрогель ГП-1 в воздушной среде

Кривые ТГА-ДСК при нагревании ГП-1 в среде азота показали: в диапазоне от 25 до 190°С наблюдается снижение веса образца около 76%. По данным ДСК снижение веса сопровождается эндотермическим пиком, максимум которого наблюдается при температуре ~110°С. Дальнейшее нагревание образца в диапазоне до 500 °С показывает снижение веса ~ 13,5 %, которое сопровождается чередой небольших эндотермических эффектов, максимум которых приходится на ~225°С, ~323°С, ~383°С. При температуре 500-1000°С наблюдается третья ступень снижения веса ~5,6%, которая сопровождается эндотермическим пиком, максимум которого приходится на ~803°С. Дальнейшее нагревание до 1200°С показало выход потери веса на уровень постоянных значений ~95%.

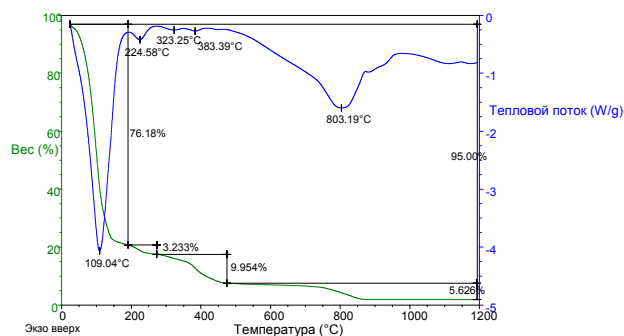


Рис. 2 - Гидрогель ГП-1 в азоте

При наложении кривых ТГА-ДСК двух различных сред наблюдается полное соответствие результатов ДСК в температурном диапазоне от 25 до 260°C, что можно объяснить потерей массы (76%) за счет испарения воды, водного аммиака, а также разложением персульфата калия (100°C). Эндотермический эффект, максимум которого приходится на ~225°C, возможно объясняется разложением акриловой кислоты. Появление экзотермического пика при нагревании образца в воздушной среде в диапазоне 500-600°C показывает на процесс термоокислительной деструкции полимерной матрицы, что подтверждается отсутствием данного пика на кривой ДСК в среде азота. Прогрессирование образцов до температуры 1200°C показало потери веса образца порядка 95%, оставшиеся ~5% - возможно полимерный кокс, а также вермикулит, температура разложения последнего ~1350°C. Смещение кривых ТГА в сторону меньших температур также доказывает

наличие термоокислительных процессов и увеличение скорости протекания реакций деструкции в воздушной среде.

Таким образом, гидрогель ГП-1 может быть использован в качестве огнезащитного покрытия для снижения возгораемости древесины вплоть до перевода ее в группу трудногораемых.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по гос. Контракту 16.552.11.7060.

Литература

1. *Справочник мастера-строителя*, Ред. научно-техн. лит-ры, Минск, 1955. 400 с.
2. В. П. Егунов, *Введение в термический анализ: монография*. Самара, 1996. 270 с.
3. Старостина И.А., Сокорова Н.В., Стоянов О.В., Кораблев Г.А., Галимзянова А.Р., Курбангалеева А.Р., Хакимуллин Ю.Н., *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 13, 188-192 (2012)
4. Нестеров С.В., Самуилов Я.Д., Бакирова И. Н., Самуилов А.Я., *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 9, 364-366 (2012)