

А.А. Чернуха, А.А. Киреев, А.Я. Шаршанов

**ОГНЕЗАЩИТА ДРЕВЕСИНЫ С ПОМОЩЬЮ
ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ**

Рекомендовано ученым советом
Национального университета
гражданской защиты Украины
(протокол № 13
от «16» июня 2015 г.)

Харьков – 2015

Чернуха А.А. Огнезащита древесины с помощью гелеобразующих составов на основе силикатов / А.А. Чернуха, А.А. Киреев, А.Я. Шаршанов. – Харьков: НУГЗУ, 2015. – 114 с.

В работе описана разработка огнезащитного покрытия повышенной эффективности на основе силикатной гелеобразующей системы для древесины.

Проведен выбор составов гелеобразующих систем (далее ГОС), обеспечивающих получение на поверхности древесины прочного ксерогелевого слоя с высокими адгезионными свойствами.

Разработаны принципы выбора состава ГОС для получения покрытий с регламентированными физико-механическими и высокими огнезащитными свойствами.

Описано экспериментальное определение огнезащитных свойств покрытий на основе ГОС и на основании этих исследований определить состав с наилучшими огнезащитными свойствами.

Приведена математическая модель огнезащитного действия покрытия на основе ГОС и на её основе провести прогнозирование работы покрытия при разных условиях.

Перечислены практические рекомендации по огнезащите древесины с помощью огнезащитного покрытия на основе ГОС.

Рецензенты: докт. техн. наук, проф. Пospelов Б.Б.
докт. техн. наук, проф. Ковалишин В.В.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1. Анализ современных средств и способов снижения пожарной опасности древесины.....	8
1.1. Особенности древесины как горючего материала.....	8
1.2. Механизмы огнезащиты древесины.....	16
1.3. Способы огнезащиты древесины.....	16
1.3.1. Обработка древесины огнезащитными покрытиями.....	16
1.3.2. Огнезащитное пропитывание древесины антипиренами.....	18
1.4. Современные подходы к огнезащите древесины.....	21
1.4.1. Классификация современных огнезащитных средств.....	21
1.4.2. Принципы создания огнезащитных средств для древесины.....	23
1.5. Анализ возможности применение гелеобразующих систем для целей огнезащиты.....	27
РАЗДЕЛ 2. Методика диссертационного исследования и методы решения задач.....	28
2.1. Обоснование направления исследований.....	28
2.2. Методика проведения диссертационного исследования....	29
2.3. Методы исследований.....	30
РАЗДЕЛ 3. Экспериментально-аналитическое обоснование выбора гелеобразующих систем – основы огнезащитного покрытия.....	35
3.1. Исследование известных гелеобразующих систем.....	35
3.2. Гелеобразование силикатных систем с антипиреном K_2CO_3	37
3.3. Исследование физико-химических свойств ксерогелей выбранных гелеобразующих систем.....	42
3.3.1. Природа компонентов гелеобразующих систем, основные физико-химические показатели.....	42
3.3.2. Определение областей быстрого гелеобразования.....	46
3.3.3. Предварительные исследования физико-механических свойств ксерогелевых покрытий.....	47
3.3.4. Устранение растрескивания ксерогелей гелеобразующих систем при сушке.....	50
3.3.5. Исследование адгезии ксерогелей гелеобразующих систем к древесине.....	53
3.3.6. Исследование адгезии ксерогелей к древесине для систем $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - K_2CO_3$, $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$	55
РАЗДЕЛ 4. Разработка огнезащитного покрытия на основе изучения огнезащитных свойств ксерогелей гелеобразующих систем $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$, $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - K_2CO_3$	58
4.1. Исследование процесса вспучивания ксерогелей	

ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{CO}_3$	58
4.2. Исследование ингибирующей составляющей механизма огнезащитного действия покрытий на основе ксерогелей гелеобразующих систем $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$	66
4.3. Исследование эффективности огнезащиты ксерогелей систем $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$	71
4.4. Выбор наполнителя огнезащитного покрытия.....	75
4.5. Выбор состава огнезащитного покрытия на основе силиката.....	77
РАЗДЕЛ 5. Исследование физических свойств. Математическое моделирование огнезащитного действия покрытия СК-1. Рекомендации по применению.....	82
5.1. Экспериментальное исследование температуропроводности огнезащитного покрытия СК-1.....	82
5.2. Определение физических свойств покрытия СК-1.....	84
5.2.1. Определение средней плотности.....	84
5.2.2. Определение коэффициента теплопроводности.....	84
5.3. Математическое моделирование огнезащитного действия покрытия СК-1.....	86
5.4. Определение эксплуатационных и огнезащитных свойств покрытия СК-1.....	92
5.4.1. Определение адгезионной прочности.....	92
5.4.2. Определение прочности покрытия СК-1 при ударе.....	93
5.4.3. Испытание СК-1 на гигроскопичность.....	94
5.4.4. Определение огнезащитных свойств.....	96
5.5. Практическое применение СК-1.....	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Д – древесина;

ОП – огнезащитное покрытие;

СНЖ – стекло натриевое жидкое;

ГОС – гелеобразующая система;

Г – гелеобразователь;

КГ – катализатор гелеобразования;

КП – ксерогелевое покрытие;

СК-1 – огнезащитное средство для древесины повышенной эффективности на основе силикатной гелеобразующей системы (оптимальный состав);

ГОЭ – группа огнезащитной эффективности по ГОСТ 16363;

ТДГ – температура дымовых газов в горловине керамической трубы при испытаниях на эффективность огнезащиты;

ГПТ – горючие продукты термодеструкции древесины.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина – один из старейших строительных материалов который широко используется и в настоящее время. Вместе с большим количеством положительных свойств древесины как строительного материала, она имеет и отрицательные свойства. Одним из таких свойств является горючесть. В соответствии с существующими нормативными документами [1] древесина, предназначенная для использования в строительстве, должна быть подвергнута огнезащитной обработке.

Вопросом огнезащиты строительных конструкций посвящены работы таких авторов, как Пчелинцев В.А., Левитес Ф.А., Максименко М.А., Тичино М.А., Дрижд Л.П., Яковлева Р.А., Бартелеми Б., Романенков И.Г., Страхов В.В., Беликов А.С., Фомин С.Л., Харченко И.О., Цапко Ю.В., Новак С.В., Довбиш А.В., Круковский П.Г., Жартовский В.М. и др.

Для огнезащиты древесины используют огнезащитные пропитки, краски, лаки, обмазки, штукатурки и плёночные покрытия [2, 3]. Как самостоятельный способ огнезащиты можно рассматривать покрытие деревянных конструкций жёсткими экранами (огнестойкими листами, плитами, панелями) [4–6]. Различные способы огнезащиты имеют свои преимущества и недостатки. В соответствии с различием в их эксплуатационных свойствах они имеют разные области применения [7, 8].

В настоящее время наибольшее распространение получили огнезащитные краски на органических связующих и огнезащитные пропитки. Недостатком огнезащитных пропиток является ограниченная возможность по влиянию их на горючесть древесины [9]. Даже глубокая пропитка древесины не обеспечивает деревянным конструкциям высокую огнестойкость [10, 11]. Использование ОП обеспечивает более широкие возможности, так за счёт увеличения их толщины можно повысить огнестойкость деревянных конструкций до нескольких часов. Недостатком покрытий на основе органических связующих является их собственная горючесть на начальном этапе огневого воздействия, большая токсичность продуктов термодеструкции, по сравнению с составами на неорганических вяжущих. Также недостатком органических ОП является их высокая стоимость [3].

Покрытия на основе неорганических веществ – негорючие и нетоксичны, имеют меньшую стоимость [12]. К недостаткам минеральных огнезащитных составов можно отнести их низкие декоративные свойства, небольшую механическую прочность, малый срок эксплуатации и неустойчивость к воздействию влаги. Также недостатком неорганических красок является их большой расход по

сравнению с органическими красками для достижения одинакового уровня огнезащитной эффективности [12].

ГОС представляют собой два отдельно хранимых и отдельно-одновременно подаваемых состава. Первый состав представляет собой раствор гелеобразующего компонента, второй состав – раствор катализатора гелеобразования. При одновременной подаче двух растворов, они смешиваются на горящих или защищаемых поверхностях. Между компонентами растворов происходит взаимодействие, приводящее к образованию стойкого геля. После высыхания образуется слой ксерогеля, который имеет высокие огнезащитные свойства [13].

Ряд ксерогелевых покрытий на основе силикатов благодаря комплексу свойств, таких, как способность вспучиваться при нагревании, негорючесть, возможность вводить в состав добавки-антипирены, являются перспективными материалами для создания огнезащитных составов [14].

Недостатком ксерогелевых ОП является их лёгкое отслаивание от защищаемых поверхностей и существенное растрескивание за счёт усадки во время сушки. Это не позволяет использовать их для долговременной огнезащиты древесины [15].

Таким образом, при решении проблем отслаивания и растрескивания ксерогелевых ОП можно рассчитывать на получение дешёвого покрытия на основании только негорючих веществ с высокими огнезащитными свойствами.

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ СРЕДСТВ И СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ

Для изучения вопроса огнезащиты древесины необходимо подробное рассмотрение процессов, происходящих при термическом воздействии на древесный материал, влияния условий данного воздействия и присутствия различного рода веществ на процессы термодеструкции древесины.

1.1. Особенности древесины как горючего материала

С середины XX века процессами горения растительных материалов занимались и занимаются известные ученые: С.И. Таубкин, Э.В. Конев, М.Я. Ройтман, С.Н. Горшин, А.А. Леонович, А.Я. Корольченко, Д. Драйздейл, Д. Робертс, А.Н. Баратов, Н.П. Копылов, Я.С. Киселев, И.Г. Романенков, И.С. Молчадский, Б.Б. Серков, Г.М. Шутов, В.М. Хрулев, Н.А. Максименко, Е.Н. Покровская, и др. Они внесли огромный вклад в теоретические основы снижения горючести древесины, определили и теоретически обосновали основные механизмы огнезащиты, средства и способы обработки изделий и конструкций из древесины.

Древесина относится к капиллярно-пористым коллоидным телам (стенки капилляров эластичны и при поглощении влаги набухают). Максимальная их гигроскопическая влажность находится в пределах 26–40 %. Для древесины всех пород точка насыщения волокон соответствует влажности приблизительно 30 %. В табл. 1.1. [8] приведен химический состав основных целлюлозосодержащих материалов, который предопределяет схему процесса воспламенения и горения данных материалов.

Рассмотрим схему возникновения горения древесины [16]. Внешний источник тепла нагревает влажный материал до температур 30–60 °С – начинается заметное испарение влаги, при дальнейшем нагревании до 100 °С происходит сушка материала, которая продолжается в инертном режиме до температуры 250 °С. Для древесины сосны влажностью 8–9 % температура воспламенения равна 255 °С, ели – 214 °С, дуба – 238 °С [17]. При этих температурах из древесины выделяются горючие газы, которые при наличии источника зажигания способны воспламеняться и самостоятельно поддерживать горение длительное время. После воспламенения выделяющихся горючих газов температура верхнего слоя древесины повышается за счет тепла, излучаемого пламенем, и достигает 290–300 °С [9, 17]. При этой температуре выход газообразных продуктов достигает 40 %, а высота

пламени – наибольшая. Из приведенных в литературе [16] данных известно, что составляющие древесины разлагаются с выделением горючих газов при температурах:

- целлюлоза – 240–350 °С;
- лигнин – 280–500 °С.

Таблица 1.1

Химический состав основных целлюлозосодержащих материалов

Целлюлозные материалы	Содержание целлюлозы	Лигнин	Пентозаны	Смолы и воск	Зола	Белковые вещества
	%					
Древесина хвойных пород	53–57	26–29	10–12	2–4	0,2–0,6	1–3
Древесина лиственных пород	45–47	18–25	22–27	0,5–3	0,2–0,6	1–3

Отметим так же, что тепло- и массообмен, который происходит при этом в материале, зависит как от параметров процесса (температура, время, количество влаги или паров), так и от теплофизических свойств материала, которые определяются коэффициентом теплопроводности, приведенного в табл. 1.2 [3], удельной теплоемкостью, температуропроводностью, термоградиентной диффузией массы, воздухопроницаемостью.

Таблица 1.2.

Значение коэффициента теплопроводности λ анизотропного материала (сосна)

Материал	Плотность ρ , кг·м ⁻³	Коэффициент теплопроводности λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹ , при направлении теплового потока к волокнам	
		перпендикулярно	параллельно
Сосна	550	0,15	0,30

В результате термического разложения верхний слой древесины обугливается, т.к. весь кислород, который поступает из воздуха, вступает во взаимодействие в зоне пламенного горения и не достигает зоны расположения угля.

Температура угля достигает 500–700 °С, нижний слой древесины успевает прогреться до 300°С и начинает разлагаться. В дальнейшем пламя остается у трещин угля, а кислород уже может достигать поверхности угля – это начало беспламенного горения угля (процесс тления), одновременно продолжается горение продуктов разложения

древесины, слой угля увеличивается и может достигать толщины 20–25 мм. Для полного сгорания 1 кг древесины влажностью 7 % требуется 5,4 кг или 4,18 м³ воздуха, в результате горения выделяется 4,4–4,9 м³ дыма, образуются углекислый газ, вода и азот, при неполном сгорании – дополнительно окись углерода и углерод (сажа) [17].

Таким образом [17, 18] интенсивное физическое разрушение начинается на поверхности, обугленной в процессе разложения древесины с момента появления трещин, расположенных поперек волокон. Из трещин летучие продукты, образующиеся во внутренних слоях древесины, выходят на поверхность. Со временем степень обугливания, частота трещин, их глубина и ширина увеличиваются, количество выделяемых горючих газов возрастает, а древесина расщепляется и теряет прочность.

В работах Киселева Я.С. [19] при исследовании самовозгорания материалов в расчетах используется характеристическая температура распределения, которая зависит от физического состояния материала и определяет распределение валентных электронов по энергетическим уровням. Характеристическая температура распределения для сосновых опилок составляет 230 °С, что согласуется с данными по температуре воспламенения древесины. В работе [19] также показано, что чем выше характеристическая температура распределения материала, тем выше его термостойкость и инертность к окислению. Это также подтверждает, что для снижения горючести древесины, огнезащитные средства должны быть активными в температурном интервале 200–250 °С, а также антипирены должны участвовать в повышении температуры воспламенения огнезащищенной древесины, т.е. повышать характеристическую температуру распределения валентных электронов древесины по уровням энергии [20].

Процессы горения древесины, как одной из важнейших составляющих пожарной нагрузки при пожарах, происходящих в начале 20-го века, были положены в основу создания схемы развития пожара. В 1916 году впервые была введена концепция огнестойкости [21, 22], основанная на наблюдениях за температурами пожаров древесины. Как известно, огнестойкость характеризует способность элемента строительной конструкции выполнять функции преграды во время пожара [1]. На основании данной концепции построена стандартная кривая развития температуры пожара в зависимости от времени, которая признана в Украине и имеет силу норматива в системе ISO. Модельный пожар в условиях специальных полигонных испытаний строится по математической зависимости (см. рис. 1.1) [3]:

$$T - T_0 = 345 \cdot \lg(8 \cdot t + 1), \quad (1.1)$$

где T – температура в печи соответствующая времени t , °С;
 T_0 – температура окружающей среды, °С;
 t – время испытаний, мин.

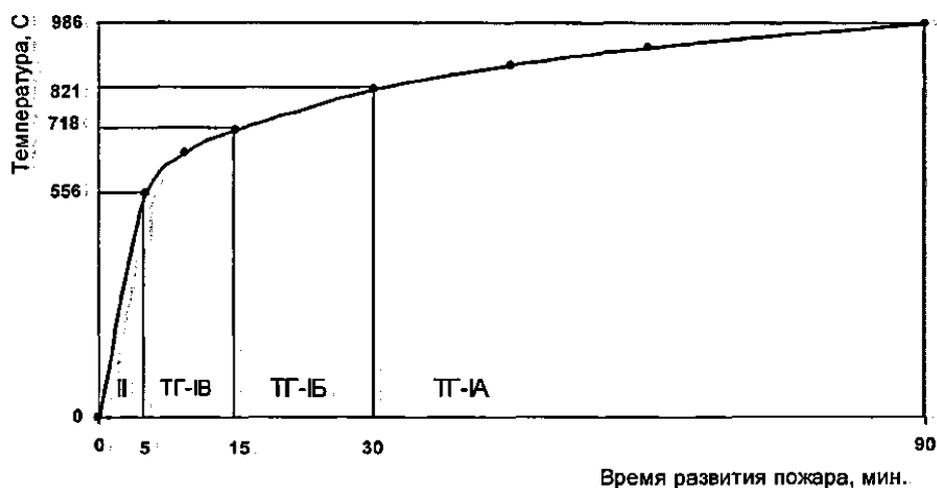


Рис. 1.1. Уровни огнезащитных эффектов обработанной защитными средствами древесины в соответствии с моделью стандартного режима пожара:

II – зона действия трудновоспламеняемых древесных материалов (группа горючести Г2-Г3);

ТГ-ІВ – зона действия трудногорючих древесных материалов с индексом РП до 20 (группа горючести Г2);

ТГ-ІБ – зона действия трудногорючих древесных материалов с индексом РП до 10 (группа горючести Г2-Г1);

ТГ-ІА – зона действия трудногорючих древесных материалов с индексом РП = 0 (группа горючести Г1).

При горении древесины температурный режим пожара зависит от горючей нагрузки и достигает максимальных значений:

- 800–830 °С на 20 минуте пожара при удельной нагрузке 25 кг/м²;
- 830–850 °С на 35 минуте пожара при удельной нагрузке 50 кг/м²;
- 950–1000 °С на 70 минуте пожара при удельной нагрузке 100 кг/м² [17].

Эти температурно-временные характеристики совпадают со стандартным графиком развития пожара. В зависимости от температуры при разложении древесины изменяются количество и качество неконденсирующихся газовых составляющих:

- при 200 °С улетучивается CO₂ (75 %) и 25 % CO (на 100 кг древесины примерно 0,4 м³ газов);
- при 300 °С выделяется 5,6 м³ газов состава CO₂, CO и CH₄;

– при 400 °С, 500 °С, 600 °С и 700 °С выделяются CO₂, CO, CH₄, и H₂ в количествах 9,5 м³, 12,8 м³, 14,3 м³ и 16 м³ соответственно [17].

По литературным данным [17] экспериментально исследована температура горения растительных материалов 1070–1180 °С, при лесных пожарах около 1000 °С, теоретическая же температура горения составляет 1570–1605 °С [23].

Исходя из исследований и изучения процессов горения древесины в условиях реальных пожаров, огнезащитной различными средствами, а также учитывая кинетические параметры терморазложения древесины, температурно-временной режим модельного пожара (рис. 1.1) был разбит на четыре участка, которые являются уровнями защиты, создаваемыми огнезащитной древесиной с разной эффективностью.

Анализ приведенных в литературе данных показал, что при достижении температуры поверхности древесины более 200 °С начинается выделение горючих продуктов термодеструкции способных к пламенному горению, что и является критической точкой при температурном воздействии на древесный материал.

1.2. Механизмы огнезащиты древесины

Для предупреждения возгорания древесины необходимо создать условия, исключаящие превышение температуры прогрева древесины над температурой воспламенения. Этот температурный интервал находится в пределах 200–250 °С. Средства должны проявлять огнезащитное воздействие сдерживающее развитие процессов горения до температуры воспламенения древесины [3, 5, 6, 9].

К механизмам огнезащиты относят:

- теплоизоляцию защищаемой поверхности от воздействия источника зажигания;
- теплопоглощение за счёт теплоёмкости ОП и протекания эндотермических процессов в покрытии;
- ингибирование процесса горения за счёт гибели активных центров пламени и торможении цепной химической реакции горения;
- ускорение процессов разложения углеводов с образованием негорючих газовых продуктов термодеструкции воды и коксового остатка, который в свою очередь имеет теплоизоляционные свойства;
- разбавление негорючими продуктами разложения древесины или покрытия горючих веществ в зоне горения.

Известно, что скорость термодеструкции древесины снижается с добавлением антипиренов и зависит от их качества. В работе [16] показано, что более чем в два раза можно увеличить выход углистого остатка путем обработки сосны фосфатами и боратами, а выход летучих

продуктов изменится, а значит, уменьшатся теплота сгорания летучих горючих продуктов и количество тепла, доставляемого на поверхность древесины. В результате, для поддержания горения потребуется более мощный тепловой поток, а угольный слой по мере его накопления будет служить защитой для внутренних слоев древесины [16].

Задерживают достижение температуры начала активного разложения также соединения, которые в близких температурных пределах плавятся, испаряются (возгоняются) или разлагаются со значительным поглощением тепла [24].

Исследователями неоднократно предпринимались попытки найти связь между изменением характера процесса термического разложения целлюлозных материалов под влиянием огнезащитных добавок и эффективностью огнезащиты. Изучая поведение сосновой древесины, обработанной неорганическими солями Эйкнер [3] установил, что концентрация солей, при которой древесина наименее устойчива к нагреванию, составляет 10-20 %. Рассчитанные по данным статистического термогравиметрического анализа величины кажущейся энергии активации процесса разложения древесины (с различными добавками) следующие (Табл. 1.3) [25]:

Таблица 1.3

Величины кажущейся энергии активации (E) процесса разложения древесины (с различными добавками)

Разновидность солей	Содержание соли в образце, %	E, кДж/моль
Необработанная соль	–	149,8
NH ₄ Cl	17,7	145,7
NaCl	12,0	138,1
(NH ₄) ₂ SO ₄	15,7	142,3
NH ₄ H ₂ PO ₄	45,1	138,5
(NH ₄) ₂ HPO ₄	10,8	133,5
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	18,0	122,6
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	17,4	103,4
K ₂ CO ₃	20,0	106,3

Наиболее эффективные огнезащитные добавки (сульфат и фосфаты аммония) снижают величину E, однако снижение это более существенно при введении фосфорнокислого натрия и углекислого калия, которые также обладают огнезащитными свойствами [3, 26].

Энергия активации – важная кинетическая характеристика горения. Многообразие типов связей в исходном древесном комплексе и многообразии протекающих физических и химических превращений на стадии термического разложения не позволяют отнести ее к определенной химической реакции, поэтому употребляют термин «кажущаяся энергия активации» и рассматривают последнюю в качестве эмпирической константы всего процесса. Тем не менее, снижение величины E путем введения соответствующих добавок, с точки зрения химической теории огнезащиты, целесообразно и может быть интерпретировано нижеследующим образом [19, 25, 26].

Энергия активации отражает зависимость скорости процесса от температуры. Чем выше величина E , тем эта зависимость существенней и тем, следовательно, процесс при тепловом горении в большей мере обладает свойством самоускорения. Если самоускорение только малая поправка к действию внешних факторов, процесс нет смысла относить к горению. Наименьшая энергия активации, при которой еще можно говорить о явлениях горения, согласно Д.А. Франк-Каменецкому [27], составляет 85 кДж/моль. Понизив энергию активации, можно вообще исключить фактор самоускорения и тем ограничить развитие горения. Изменение механизма разрушения материала и снижение кажущейся энергии активации на отдельной стадии многоступенчатого процесса горения еще не может служить основанием для полного его прекращения. Есть данные о наличии двух стадий разрушения целлюлозы [25, 27]. Начальная стадия протекает по псевдонулевому порядку, а последующая стадия – по псевдопервому. Соответствующие характеристики процесса, т. е. влияние добавок на процесс термического разложения целлюлозы, приведены в табл. 1.4 [28], из которых, в частности, видно понижение температуры разложения обработанной целлюлозы.

В целлюлозу было введено 2 % добавок, тогда как для огнезащиты ее, их требуется на порядок больше. Отсюда можно сделать предположение, что роль огнезащитных составов или веществ не сводится только к каталитическому действию на процесс термического разложения. Они действуют также и как реагенты. Добавки, которые не способны вступать в химическое взаимодействие с целлюлозой, хотя и изменяют характер ее термического разложения, но не придают свойства огнезащищенности [28, 29].

Определяющей для эффективной огнезащиты целлюлозных материалов является способность вводимых соединений или составов разлагаться в том же температурном интервале, что и целлюлоза. С увеличением их количества в целлюлозе начальные температуры разложения и дегидратации понижаются. Добавки, которые не разлагаются при температуре ниже 400 °C (Sb_2O_3 , NaCl), не обладают

сколько-нибудь удовлетворительной способностью задерживать горение целлюлозы при любом содержании [30].

Таблица 1.4

Влияние добавок на процесс термического разложения целлюлозы

Добавка	Температурный интервал, °С	Потеря массы, %	кДж/моль
Начальная стадия			
Необработанная целлюлоза	240—310	15	138,58–147,37
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	230—285	11	124,76–126,86
$31,9\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	210—265	10	137,32–139,83
K_2CO_3	200—270	20	80,80–87,92
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	190—255	20	70,75–79,55
Конечная стадия			
Необработанная целлюлоза	310—360	85	222,31–234,56
$55,7\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	285—345	89	212,27–226,08
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	265—320	90	221,90–230,25
K_2CO_3	270—330	80	159,93–175,84
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	255—300	80	216,87–228,18

Изменение содержания продуктов разложения древесины сосны, при наличии в ней неорганических солей изучал Брэнден. Оказалось, что при введении в древесину $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ выход неконденсируемых газов понижается. При пиролизе целлюлозы, обработанной фенил фосфатами или фосфораммидами, процесс идет через образование фосфатов или фосфораммидных эфиров целлюлозы с последующим пиролизом эфиров и образованием дегидратированного угольного остатка [31].

Результаты пиролиза в среде азота оказались сопоставимыми с результатами пиролиза на воздухе. Из этого следует, что пиролиз носит почти исключительно термолитический, а не окислительный характер и что огнезащитные добавки действуют в первую очередь на процесс термического разложения и оказывают незначительное влияние на горючесть образующихся газов. В составе газов почти не содержится Р, К, I – элементов огнезащитных добавок [8, 28-30].

Таким образом, при пиролизе огнезащищенных материалов образуются горючие газы, но в меньшем количестве. Пиролиз начинается при более низких температурах. В результате в значительной мере горючие газы удаляются до того, как они воспламятся. Сведения о химических особенностях термического разложения огнезащищенных

целлюлозных материалов не позволяют сделать вывод о существовании какого-либо одного механизма огнезащитного действия. Он оказывается зависимым от природы введенных составов или добавок [32].

1.3. Способы огнезащиты древесины

Стремление затруднить теми или иными способами нагрев древесины лежит в основе многих мероприятий, осуществляемых для их огнезащиты. В первую очередь таким мероприятием является нанесение специальных покрытий на защищаемую поверхность. При нагревании покрытия должны препятствовать передаче тепла к защищаемому материалу, изолировать материал от доступа воздуха [3, 28–32].

Снижение горючести древесины и материалов на ее основе достигается обработкой поверхностного слоя посредством покрытий красками, лаками штукатурками, обмазками, а также методами капиллярной пропитки, пропитки на заданную глубину и пропитки всей массы по всему сечению деревянного бруса.

Нормативные документы [1] требуют применения огнезащиты для деревянных строительных конструкций. В частности, в домах деревянные элементы чердачных перекрытий должны обрабатываться средствами огнезащиты, обеспечивающими 1 группу огнезащитной эффективности согласно [33]. Для этих целей в настоящее время используют ОП и пропитку специальными составами. Они имеют разный механизм огнезащитного действия и разные методы и условия их нанесения. В соответствии с существующим различием в их свойствах они имеют разные области применения [34].

1.3.1. Обработка древесины огнезащитными покрытиями.

Огнезащита древесины и изделий из нее путем нанесения на поверхность лаков, красок и эмалей является одним из средств профилактики горения древесины. Такая древесина, в зависимости от эффективности покрытия и его толщины, может классифицироваться как трудновоспламеняемая или трудногорючая [35].

Более эффективными являются вспучивающиеся ОП. Вспученный пористый слой обладает низкой теплопроводностью, что препятствует быстрому прогреву древесины [3, 7, 36]. Способ заключается в нанесении на поверхность материала, который защищается, пласта покрытия, защитные свойства которого определяются [3]:

- 1) физико-химическими свойствами самого покрытия;
- 2) прочностью сцепления (адгезией) покрытия с поверхностью материала, который защищается.

Покрытие состоит из вяжущего и наполнителей, вследствие чего, его физико-химические свойства зависят от индивидуальных свойств и

соотношения компонентов, которые входят в состав покрытия. Решающее влияние на общие свойства покрытия осуществляется благодаря взаимодействию вяжущих и наполнителей, поэтому правильный подбор компонентов покрытия является важной задачей при отработке его рецептуры [3, 37].

Значение такого подбора заключается не только в обеспечении огнезащитных свойств. Покрытие в условиях эксплуатации должно отвечать ряду дополнительных требований, к числу которых относятся: водонепроницаемость, водостойкость, эластичность, прочность, сцепление с материалом, который защищается, атмосферостойкость и т.п. [38].

Наиболее эффективными являются огнезащитные вспучивающиеся краски. Они наносятся на защищаемую поверхность тонким слоем. При огневом воздействии в результате ряда последовательно-параллельных процессов они увеличиваются в объёме в десятки раз. При этом они образуют слой твёрдой пены, имеющий низкую теплопроводность и высокую устойчивость к пламени [7, 39].

Существуют две группы огнезащитных красок вспучивающегося типа: на основе органических и неорганических связующих. Краски на основе органических вяжущих имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими красками на неорганической основе. Они имеют хорошие декоративные свойства, высокую адгезию к подготовленной поверхности древесины, наносятся тонким слоем $\sim 0,5$ мм [7, 8, 40]. К недостаткам вспучивающихся красок на органической основе можно отнести большую стоимость и высокую дымообразующую способность. Так органические компоненты красок подвергаются термодеструкции с выделением горючих и токсичных веществ [41]. Ещё одним недостатком их использования является ограниченное время их огнезащитного действия [10]. При огневом воздействии вспученный коксовый слой постепенно выгорает, механически разрушается и отслаивается от поверхности. Поэтому актуальным является разработка огнезащитных средств, не содержащих горючих компонентов и обладающих высокими огнезащитными свойствами.

ОП, состоящие из неорганических веществ, лишены некоторых недостатков присущих органическим покрытиям. Большинство таких составов («ОФП-ММ», «ОФП-10», «ОФП-180», «ЭСМА», «Сиофарб-Д», Силикат-О) изготавливаются на основе жидкого натриевого или калиевого стекла [42-47]. Основным преимуществом таких красок является: их значительно меньшая стоимость по сравнению с составами на органических связующих, негорючесть самих покрытий, отсутствие токсичных продуктов термодеструкции [10]. К недостаткам минеральных огнезащитных составов можно отнести их низкие декоративные свойства, небольшую механическую прочность, малый

срок эксплуатации и неустойчивость к воздействию влаги [3, 10, 48].

Ещё одним недостатком неорганических красок является их большой расход по сравнению с органическими красками для достижения одинакового уровня огнезащитной эффективности. Это в свою очередь вызывает потребность наносить неорганические краски в несколько слоёв (до 4), при этом нанесение каждого последующего слоя требует высыхания предыдущего. Это увеличивает время нанесения покрытия, трудоёмкость работ по огнезащите [10].

Для увеличения вязкости и уменьшения количества слоёв предложено добавление в раствор силиката волокнистого наполнителя асбест [12]. При этом несколько усложняется нанесение данного средства.

Там, где это целесообразно, используют обивку металлическими листами или вспучивающиеся при нагревании покрытия. Защита материалов покрытиями замедляет прогрев, обуславливающий начало разложения [32].

Во время нагревания материала вследствие теплового расширения возникают внутренние напряжения, которые могут привести к растрескиванию покрытий, отслаиванию их от защищаемого материала. Газообразные продукты разложения древесины создают давление внутри системы поверхность-покрытие, дополнительно способствуя нарушению целостности покрытия, и выходят наружу. Материал загорается [9].

Указанные способы увеличивают время до начала разложения (при монотонном нагреве), но не изменяют по существу характер термического разложения. При действии огнезащитных добавок в твердой фазе, когда происходит каталитическая дегидратация целлюлозы, достигается не только повышенный выход угольного остатка и уменьшение количества летучих горючих продуктов, но существенно изменяется кинетика процесса термического разложения [3, 7, 9].

Вспучивающиеся покрытия не одинаково эффективны при разных режимах нагрева [49]. Так в зависимости от интенсивности нагрева коэффициент вспучивания покрытий может колебаться в 7–8 раз. Это существенно снижает огнезащитную эффективность такого покрытия. Установлено, что при низкой интенсивности нагрева коэффициент вспучивания покрытия минимален. С другой стороны, исследователи выявили возможность резкого снижения адгезии ОП при экстремально высоком темпе роста температуры при горении водорода.

1.3.2. Огнезащитное пропитывание древесины антипиренами.

Важнейшая особенность химической огнезащиты состоит в том, что она снижает термическую устойчивость материала в области

предшествующей горению температуры, а не приводит к ее повышению, как при огнезащите, основанной на физических явлениях [3, 34, 50]. Однако это снижение и изменение направления разложения древесины в сторону образования негорючих продуктов термодеструкции оказываются наиболее выгодными для подавления последующего горения.

Простейшим способом огнезащитной обработки древесины является пропитка антипиренами, которая бывает поверхностная и глубокая [51]. Как свидетельствуют данные [51], для перевода древесины в трудновоспламеняемый материал необходимо достичь поглощения деревом антипирена в перерасчете на сухое вещество в количестве 30–45 кг/м³, а на трудногорючий материал – 60–85 кг/м³, что достигается путем глубокой огнезащитной пропитки.

Поверхностная огнезащитная пропитка дерева предусматривает два типа обработки, а именно: многоразовое нанесение огнезащитного средства на поверхность без просушивания между интервалами и с просушиванием. При этом качество пропитки характеризуется удержанием защитного средства или регламентируется затратой пропиточного вещества [52].

Огнезащитная пропитка дерева, осуществляемая по методу прогрев-холодная ванна или вымачиванием горячего дерева в холодном растворе антипирена [53], предусматривает проникновение огнезащитного средства на глубину не менее 3 мм для тяжело пропитываемых зон и не менее 5 мм – для легко пропитываемых зон. На практике применяют три варианта пропитки древесины способом нанесения защитных средств на поверхность. Пропитка может осуществляться с помощью погружения дерева в пропиточный раствор, нанесением раствора на поверхность дерева щеткой, а также опрыскиванием с помощью краскопульта [54]. Все три варианта простые, не требуют специального оборудования или оснащения для проведения огнезащитных работ. Однако, при этом способе пропитки глубина проникновения антипиренов внутрь дерева не превышает 3 мм для легкопропитываемых зон и 1 мм для тяжело пропитываемых зон.

Например, если средство для получения низкой группы горючести Г1 согласно пожарно-технической классификации, требует затраты более 150 кг/м³, то в таком случае надо осуществлять пропитку в специальных автоклавах под давлением. Если же средство обеспечит I группу огнезащитной эффективности, которая адекватна группе горючести Г1 при затрате до 100–120 кг/м³, то целесообразным является пропитка способом нагрев-холодная ванна [56]. Кроме того, восстановление огнезащитных свойств проблематично, если дерево, обработанное способом глубокой пропитка, потеряла их в процессе эксплуатации. Здесь может быть только один приемлемый выход –

дополнительная обработка эффективными огнезащитными средствами или огнезащитными лакокрасочными материалами.

Огнезащита древесины способом пропитки в автоклавах изучена и хорошо известна [56–58]. Простейший способ огнезащитной обработки древесины – пропитка ее антипиренами, которая бывает поверхностная и глубокая [51]. Как свидетельствуют данные [51], для перевода древесины в трудновоспламеняемый материал необходимо достичь поглощения деревом антипирена в перерасчете на сухое вещество в количестве 30–45 кг/м³, а на трудногорючий материал – 60–85 кг/м³, что достигается путем глубокой пропитки.

Для улучшения огнезащитных свойств изделий из дерева применяются новые технологии: обработка дерева ионизирующими, ультрафиолетовыми и электромагнитными излучениями, ультразвуком, электроимпульсные технологии и т.п. [50, 59–61]. Если учесть, что для глубокой пропитки деревянных конструкций необходимо создавать высокое избыточное давление или глубокий вакуум, причем обеспечение высоких давлений является лучшим условием реализации технологического процесса, то практически важным вопросом является применения методов создания избыточного давления на основе нетрадиционных технологий.

Из многочисленных технологий, в которых реализуются способы глубокого просачивания, наиболее эффективным есть использование электрогидравлического эффекта (ЭГ-эффекта) [62] – импульсного процесса преобразования электрической энергии в механическую энергию гидродинамического возмущения вследствие электрического разряда в жидкости [62].

Методы глубокого просачивания направлены на увеличение количества антипирена в дереве и, в итоге, на получение огнезащищённой древесины первой группы горючести по [3]. Однако с увеличением количества антипирена и антисептика в древесине ухудшаются ее физико-механические свойства [3, 7].

Водорастворимые огнезащитные средства, которые используются для огнезащиты древесины, полученные с помощью смешивания отдельных химических веществ, например, неорганических солей, – высаливаются [3, 52]. Проникая в древесину на глубину, такие огнезащитные средства оказываются в пространстве макрокапилляров (сосуды и трахеиды), где находятся после удаления из них влаги в виде кристаллов. Во время увлажнения древесины кристаллы огнезащитных веществ растворяются во влажной среде и макрокапиллярами вдоль или поперек волокон, а также через микрокапилляры, постепенно выходят наружу, и со временем огнезащитный эффект снижается. Чем менее стойкие к влаге компоненты входят в состав огнезащитных средств, тем срок огнезащитной эффективности меньше [52].

1.4. Современные подходы к огнезащите древесины.

1.4.1. Классификация современных огнезащитных средств.

В зависимости от назначения и области применения средства, используемые для огнезащиты древесины и изделий из нее, подразделяются на следующие виды (рис. 1.2 [4]):

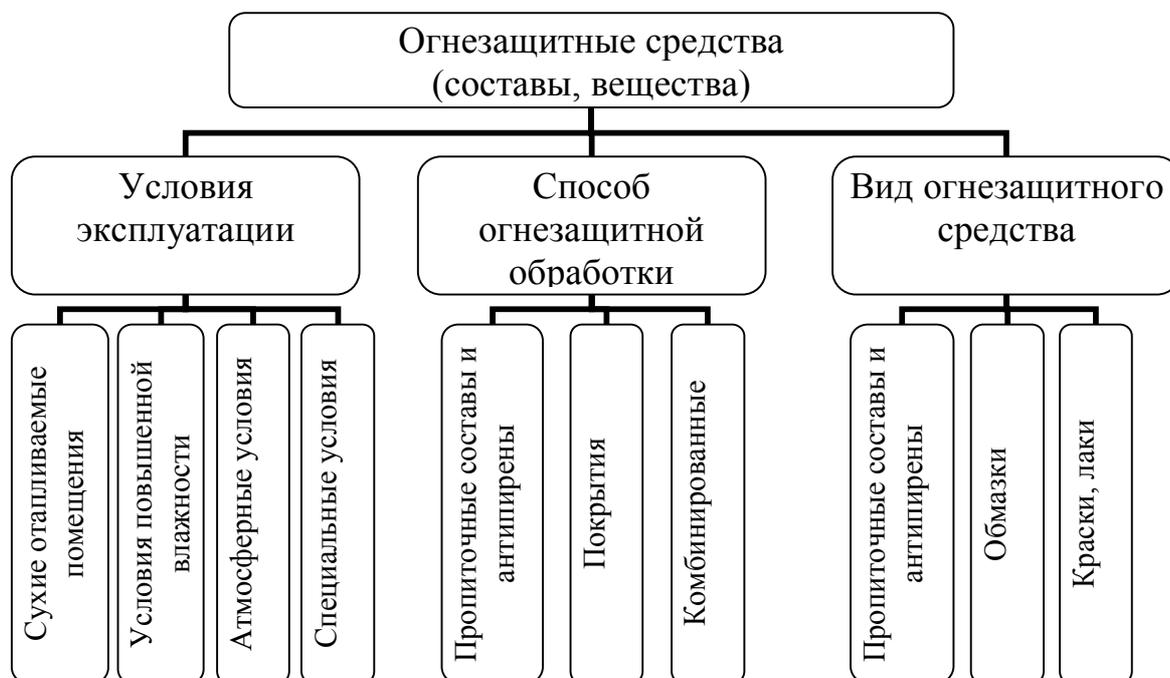


Рис. 1.2. Классификация огнезащитных средств (веществ, составов)

- 1) по природе составляющих [7]:
 - органические (имеют в своём составе органические составляющие);
 - неорганические.
- 2) по механизму действия [3, 7]:
 - ингибирование процессов термодеструкции древесины;
 - теплоизоляция (низкая теплопроводность, большая теплоёмкость).
- 3) по реакции на воздействие тепла [7, 19]:
 - активные (вспучивание, вспенивание);
 - пассивные.
- 4) по способу применения [7, 63]:
 - пропитка;
 - обмазки (до 5 мм);
 - краски, лаки (до 1 мм);
 - штукатурки (0,5–2 см);

– облицовочные материалы.

Таблица 1.5

Некоторые огнезащитные средства сертифицированные в Украине

№ п/п	Название	Класс	Кол-во слоёв	Толщина покр., мм	Расход, кг/м ²	Гр. огнез. эффективн
1	ВПМ-2	вспучивающееся	–	1,0	–	I
2	ИГСО	известково-глино-солевая обмазка	1	1,4	–	II
3	ОПК	покрытие	–	0,8–1,0	–	I
4	Щит-1	лак	2	0,25	–	II
5	КО-5221	лак	2	0,26	–	II
6	"Силикат-0"	материал лакокрасочный	2	0,4–0,5	–	I
7	КО-1273	эмаль огнезащитная	2	0,42	–	II
8	ВИМ-1	пропиточный состав	1	–	–	I
9	ВАНН-1	пропиточный состав	–	350 кг/м ³	–	I
10	ВДП	покрытие вспучивающееся	3	0.75	–	I
11	Аквест-01	вспучивающееся	2	0,15–0,2	0,3–0,33	II
12	Состав КСД	краска	3	–	0,4–0,5	I
13	Негорин ЛАК-1	лак	3	–	0,35	I
14	Пирилакс-3000	лак	–	–	0,28	I
15	ДСА-2	пропитка	–	–	0,4	I
16	Вупротек-1	лак	2	–	0,7	II
17	Вупротек-2	лак	3–4	–	0,2 (сух.)	I
18	Эндотерм ХТ-150	покрытие	3	0,3	0,595	I
19	Барьер	пропитка	–	–	0,6	I
20	Эндотерм 400201	покрытие	–	–	0,43	I
21	Термодон-ТОП	покрытие	1-2	–	0,825	I

Каждый из представленных классов средств имеет свои преимущества и недостатки в отношении применения их для огнезащиты:

лаки – образующие на защищаемой поверхности тонкую прозрачную пленку, позволяющую сохранить текстуру древесины, обладающие декоративными свойствами и защищающие от возгорания [10];

краски, эмали – образующие на защищаемой поверхности тонкий непрозрачный слой различных цветов и оттенков, придающий декоративный вид, препятствующий возгоранию, распространению пламени по поверхности и защищающий от воздействия влаги (Щит-1, КО-5221, КО-1273 и др.) [19];

покрытия, обмазки – наносимые на защищаемую поверхность составы пастообразной консистенции, защищающие от возгорания и не обладающие достаточными декоративными свойствами («Эндотерм», ОПК, ИГСО и др.) [7];

пропитка – водные растворы солей (антипиренов), наносимые на поверхность древесины, вводимые способом глубокой пропитка под давлением или способом прогрет-холодная ванна и снижающие ее пожарную опасность (ДСА-1, ДСА-2, «Барьер», МС, ББ, БС и др.) [3].

При проведении анализа существующих методов, способов и технологий огнезащиты древесины, были выделены основные и широко применяемые в наше время и сведены в табл.1.5.

Средства огнезащиты могут быть атмосфероустойчивыми и неатмосфероустойчивыми, а также стойкими в агрессивной среде (при воздействии агрессивных паров и газов). Неатмосфероустойчивые эксплуатируются в условиях закрытых отапливаемых помещений с относительной влажностью воздуха не более 70 %.

1.4.2. Принципы создания огнезащитных средств для древесины.

Средства огнезащиты должны обеспечить I группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363 [2]. Одновременно с этим в 1997 году Госстандартом Украины введен в действие ещё один нормативный документ [64], который относится только к огнезащищенной древесине, пропитанной растворами огнезащитных средств. В последнем нормативном документе представлено более детальную классификацию огнезащищенной древесины по группам и подгруппам огнезащитной эффективности. Введена регламентация дополнительных показателей (температуры дымовых газов, времени свободного горения, индекса распространения пламени, токсичности продуктов горения).

Практика обнаруживает все большие возможности относительно разработки рецептуры покрытий, которые удовлетворяют современным требованиям. Решение такой комплексной задачи теоретическим путем представляет значительные трудности. Подбор компонентов для ОП осуществляется в основном экспериментальным путем [65].

Во время разработки покрытия руководствуются необходимостью

получения ряда свойств, которые определяют способность защищать от действия огня. К числу таких свойств относятся [66]:

- негорючесть покрытия;
- теплоизолирующие свойства покрытия;
- изолирующие свойства покрытия от доступа воздуха.

Важным свойством покрытия, которое обуславливает повышение сопротивляемости материалов огневому воздействию, есть его негорючесть или трудная воспламеняемость по сравнению с материалом, который защищается [67]. Применение покрытия более горючего, чем материал, который защищается, делает невозможным огнезащиту последнего.

Действительно, при нанесении, например, на поверхность сосновой древесины (температура самовозгорания – 399 °С) пленки нитроцеллюлозной эмали, которая имеет температуру самовоспламенения 141 °С, чувствительность материала к загоранию и его горючесть значительно повышаются. Вопреки этому пленка масляной краски, которая имеет температуру самовозгорания 475 °С, осуществляет задерживающее влияние на распространение пламени древесиной [67].

Несмотря на более трудную воспламеняемость пленки обычной масляной краски в сравнении с деревом, она также не относится к разряду ОП, так как является горючим материалом. Горючие материалы, в отличие от трудногорючих, способны самостоятельно гореть во время действия сравнительно небольшого пламени от источника зажигания.

Для получения ОП, которое удовлетворяет предъявленным требованиям, необходимо, чтобы компоненты, которые входят в состав покрытия относились непосредственно к группе негорючих, трудногорючих материалов или образовывали такие соединения в условиях нагревания [36].

Покрытия на основе неорганических составляющих – типа жидкого стекла, извести, суперфосфата и им подобных веществ, служат образцами средств, которые обладают необходимыми свойствами [39].

Применение органических составляющих перхлорвиниловых смол, хлорированных углеводородов нефти, сульфитной щелочи и др. также разрешает получать покрытия, которые отвечают требованиям огнезащиты вследствие того, что эти вещества относятся к трудногорючим [10, 68]. Надо, однако, учитывать то, что краски, которые содержат органические составляющие, в большинстве случаев изготавливаются на горючих растворителях. В результате пленки, которые образуются из этих красок, на протяжении некоторого времени могут иметь сниженные огнезащитные свойства из-за остатков растворителей, которые остаются в них.

Проведенный анализ причины старения пленок покрытий

показывает [69], что решающую роль в этом процессе играют химические преобразования. Для органических составных основное значение имеют реакции окисления, которые протекают в первую очередь за счет сохранения активных функциональных групп (гидроксильных, альдегидных, содержащих двойные связи и др.) [7].

Указанные причины старения органических пленок оказывают воздействие в известной мере и на их горючесть. Покрытия, в которых составы более легко подвергаются процессу окисления, очевидно при прочих равных условиях быстрее деструктурируются под влиянием тепла и загораются.

В связи с указанным выше влиянием химической структуры веществ на их горючесть можно заключить, что для органических плёнкообразующих веществ горючесть увеличивается в следующем порядке:

1) соединения, которые содержат в своем составе галоиды, кислотные остатки фосфорных, серной и сернистых кислот (перхлорвиниловые смолы, фосфорброморганические полимеры, сульфитная щелочь и т.п.);

2) соединения, которые наиболее полно перешли в трехмерный полимер. Среди них наибольшей стойкостью владеют карбамидные смолы, резиты и др.;

3) соединения, которые частично перешли в трехмерный полимер с сохранением неиспользованных функциональных групп (пленки растительных древесных масел, которые высыхают);

4) высокомолекулярные цепные соединения, которые обладают плавкостью (этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза и т.п.);

5) низкомолекулярные соединения типа битума;

6) высокомолекулярные цепные соединения, которые сохранили большое количество неиспользованных и благоприятствующих горению функциональных групп (каучук, нитроцеллюлоза и др.).

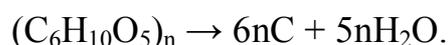
Соответственно изложенному выше принципу, наиболее пригодным для ОП есть органические плёнкообразователи первой и второй групп [37].

Решающая роль негорючих и теплоизолирующих свойств покрытия в механизме его огнезащитного действия не преуменьшает значение и других факторов, которые обеспечивают огнезащитную эффективность покрытий.

Известно, что большинство материалов во время теплового влияния подвергается разного рода деформациям. Особенно легко происходят такие деформации с лакокрасочными покрытиями. Они приводят иногда к отслаиванию покрытия, образованию больших и глубоких трещин с оголением защищаемой поверхности. Характер

растрескивания и отслаивание покрытий зависит от их собственной прочности, обусловленной взаимодействием частиц средства между собой (когезия) и прочности сцепления с поверхностью защищаемого материала (адгезия). Значительное влияние на этот процесс осуществляют также эластичность покрытия, степень соответствия коэффициентов теплового расширения покрытия и материала, который защищается, а также количество газов, которые выделяются во время нагревания [48].

Идеальная схема разложения целлюлозы, при которой невозможно пламенное горение, в общем виде может быть представлена полной дегидратацией макромолекул [3]:



Такому направлению реакции способствуют кислые катализаторы или соединения, способные в условиях повышенной температуры, образовывать кислоты. Основные положения теории каталитической дегидратации сводятся к следующему:

- каталитическая дегидратация целлюлозы протекает по механизму образования ионов карбония ($\cdot C^+$);
- катализатором должна быть кислота по Льюису или она должна образовываться из огнезащитного состава при температуре ниже температуры горения целлюлозы;
- катализатор не должен улетучиваться в интервале температур 300–500 °С.

Огнезащитное действие средств, вводимых в древесину посредством пропитки, обусловлено наличием ингибиторов и антипиренов в составе пропиток. Обработанная пропиткой древесина в процессе терморазложения обугливается, коробится, растрескивается. Введенные огнезащитные средства не создают на поверхности объемного теплоизолирующего слоя. Все механизмы направлены на увеличение выхода коксового остатка и, соответственно, на снижение выхода горючих газов, на предупреждение процессов тления, на другие процессы, сдерживающие горение. Средства огнезащиты, предназначенные для пропитки древесины, не обладают механизмами, характерными для огнезащитных лаков и покрытий, а именно, свойствами повышения теплоизолирующих свойств поверхности защищаемой древесины. В тоже время, рассматривая огнезащитные лаки и ОП с точки зрения их механизмов действия, можно однозначно считать, что основной эффект огнезащиты состоит в эффекте вспучивания определенных веществ, входящих в составы огнезащитных лаков или покрытий. Увеличение объема коксующихся органических и неорганических соединений в процессе теплового воздействия проис-

ходит при наличии в таких композициях газообразующих компонентов [7, 36].

1.5. Анализ возможности применения гелеобразующих систем для целей огнезащиты

Ранее для целей пожаротушения и оперативной огнезащиты были предложенные ГОС. Они представляют собой два отдельно хранимых и отдельно-одновременно подаваемых состава. Первый состав представляет собой раствор гелеобразующего компонента, второй состав – раствор катализатора гелеобразования. При одновременной подаче двух растворов, они смешиваются на горящих или защищаемых поверхностях. Между компонентами растворов происходит взаимодействие, приводящее к образованию стойкого геля. После высыхания такого геля образуется слой ксерогеля, который имеет высокие огнезащитные свойства [13]. Высокое огнезащитное действие таких слоёв обусловлено их низкой теплопроводностью и наличием в составе ГОС антипиренов. Таким образом, ОП на основе гелеобразующих составов одновременно действуют, как обмазка (штукатурка) так и как пропитка.

Одним из преимуществ ксерогелевых покрытий является малая трудоёмкость их нанесения на деревянные конструкции. Их можно наносить методом напыления, причём однократное нанесение позволяет получить слой толщиной до 10 мм [70]. Немаловажным технологическим моментом является также возможность визуального контроля сплошности и толщины покрытия (многие гели полупрозрачны).

Недостатком ксерогелевых ОП является их лёгкое отслаивание от защищаемых поверхностей и существенное растрескивание за счёт усадки во время сушки. Это не позволяет использовать их для долговременной огнезащиты древесины. Кроме этого существует проблема снижения огнезащитных свойств покрытий на основе силикатов при старении. Это объясняется разложением силикатного каркаса под воздействием углекислого газа в воздухе [10]. Силикатная основа покрытия при старении теряет прочность, и образуются, так называемые, “высолы” в виде белого налёта на поверхности.

Таким образом, можно заключить, что при решении проблем с отслаиванием, растрескиванием и старением покрытий на основе силикатов, можно ожидать получение эффективных ОП.

РАЗДЕЛ 2 МЕТОДИКА ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

2.1. Обоснование направления исследований

Предложенные ранее для целей пожаротушения и оперативной огнезащиты ГОС [71] показали высокие огнезащитные свойства непосредственно при нанесении данных средств на горящую поверхность различного рода: древесина, древесно-стружечная плита, облицовочный пластик и другие [72, 73]. Поверхность, покрываемая слоем геля при её тушении, оказывалась достаточно эффективно защищена от воздействия огня. Повторное возгорание такой поверхности не происходило на протяжении длительного времени. Об этом свидетельствуют данные многочисленных испытаний, в том числе и огнезащитной эффективности [74].

Потенциальные преимущества ОП на основе ГОС:

- простота нанесения толстого слоя за одно набрызгивание (обусловлено отсутствием стекания за счёт быстрого образования геля);
- низкая теплопроводность ксерогелевого покрытия (обусловлена его пористостью) [71];
- возможность получения ксерогелевых слоёв, способных к вспучиванию [73];
- возможность введения в состав ГОС антипиренов и ингибиторов горения;
- возможность использования в составе ГОС только негорючих веществ и веществ не образующих токсичных продуктов.

Ни одно из существующих средств огнезащиты древесины не обеспечивает всех отмеченных выше потенциальных преимуществ ГОС. В тоже время разработанные ранее средства оперативной огнезащиты имеют существенные недостатки:

- при сушке они растрескиваются и частично обсыпаются с защищаемых поверхностей [72];
- имеют низкие декоративные свойства;
- проявляют низкую влагостойкость;
- имеют низкую прочность покрытия [71];
- не способны вспучиваться при нагревании.

Таким образом, можно заключить, что эффективное огнезащитное средство можно создать на основе ГОС, если устранить отмеченные выше недостатки оперативных огнезащитных средств и задействовать потенциальные их преимущества.

Для этого первым обязательным требованием является увеличение прочности. Необходимо добиться отсутствия растрескивания и обсыпания покрытий. При этом необходимо учесть, что в состав покрытия должны входить компоненты, обеспечивающие вспучивание и проявляющие свойства антипирена. Соответствующий выбор должен быть сделан из негорючих веществ, которые при нагревании не выделяют токсичных газов. Естественно остаётся требование быстрого гелеобразования при смешении компонентов.

Огнезащитные свойства геля можно использовать для долговременной огнезащиты поверхностей, в том числе древесины. Данное направление исследований выбрано основным в этой работе.

Ранее были изучены: физико-химические свойства компонентов гелеобразующих систем, способы их подачи [75], огнетушащая и огнезащитная способность ГОС [76-78].

Также были установлены составы ГОС, обеспечивающие высокие огнетушащие и огнезащитные свойства. По оперативным огнезащитным свойствам ряд ГОС показали многократное преимущество по сравнению с традиционными веществами [79]. Однако, применение для постоянной огнезащиты таких систем невозможно. При высыхании они растрескиваются и частично обсыпаются.

Таким образом, направлением исследований в данной работе было выбрано применение гелеобразующих систем для создания долговременных ОП повышенной эффективности для древесины.

2.2. Методика проведения диссертационного исследования

К покрытиям, использующимся для огнезащиты древесины, предъявляется ряд обязательных требований. Они должны прочно удерживаться на защищаемых поверхностях, быть, по возможности, устойчивыми к механическим воздействиям и воздействию влаги [7, 80]. Ни одна из ГОС [81] не отвечала этим требованиям. При этом, изученные ранее ГОС имели ряд положительных свойств. Они не содержали горючих компонентов, обладали низкой теплопроводностью, некоторые из них способностью к вспучиванию [72–74]. В состав таких покрытий возможно введение антипиренов для древесины.

Одним из свойств, положительно влияющих на огнезащитную эффективность покрытий, является их способность вспучиваться. При вспучивании увеличивается толщина покрытия, отдаляется плоскость воздействия источника тепла от защищаемого материала, часть энергии поглощается для активации физико-химических превращений, теплопроводность покрытия значительно снижается [82].

Для создания ОП комплексного действия необходимо, чтоб один из компонентов ГОС пропитывал древесину и действовал как

антипирен. При этом покрытие должно удовлетворять регламентируемым эксплуатационным требованиям. Для повышения эксплуатационных свойств необходимо подобрать армирующую добавку, а для понижения теплопроводности, температуропроводности и повышения теплоёмкости – наполнитель. Выбор добавок и наполнителей проводили, опираясь на опыт предыдущих исследователей огнезащитных покрытий, в том числе силикатных.

После выбора ГОС по эксплуатационным свойствам ксерогеля, исследовались огнезащитные свойства: возможность вспучивания, действие антипирена в составе ГОС, присутствие комплексного механизма огнезащитного действия. Поэтапное изучение огнезащитных свойств позволило установить соотношение компонентов ГОС, армирующей добавки и наполнителя для получения огнезащитного покрытия высокой эффективности.

Последующее изучение физических свойств, анализ существующих моделей огнезащитного действия вспучивающихся покрытий, привело к созданию математического аппарата для определения огнезащитных характеристик в зависимости от природы защищаемого материала, параметров возможного теплового воздействия на защищаемую поверхность. Установлена толщина покрытия для защиты древесины в течении испытания на эффективность огнезащиты ПО [2]. Разработаны технические условия, технологическая инструкция на опытную партию огнезащитного покрытия

2.3. Методы исследований

Разнообразие ГОС и их составов, количество требований, предъявляемых к ОП, требуют всестороннего исследования свойств компонентов ОП, механизма их взаимодействия, огнезащитных и эксплуатационных свойств ОП. Этот факт объясняет многообразие исследований проводимых для решения задач диссертационного исследования. Методы исследований можно разделить на:

- 1) методы математического планирования эксперимента;
- 2) стандартные методы исследований (испытания согласно государственным стандартам Украины):
 - определение физических свойств веществ, смесей, покрытий, растворов;
 - определение химического состава смеси;
 - определение огнезащитных свойств покрытия;
- 3) методы, разработанные при решении задач диссертационного исследования.

2.3.1. Методы математического планирования эксперимента.

Для минимизации количества опытов и получения объективного результата экспериментов в работе применены методы математического планирования эксперимента [87–92].

ГОС образуется из трёх компонентов: Г, КГ и вода. Для трёхкомпонентных систем целесообразно применять симплекс-решётчатые планы. Эксперименты исследования адгезии, ударопрочности, вспучивания и эффективности огнезащиты ксерогелей ГОС были спланированы согласно симплекс-решётчатого плана 4-го порядка. Согласно такого плана для исследования ГОС во всей интересующей области концентраций компонентов достаточно провести опыт в 16 точках изучаемой области. В результате эксперимента были получены диаграммы «состав-свойство», найдено максимальное значения изучаемого свойства для сравнения и дальнейшего выбора ГОС.

При выборе наполнителей ОП, количество факторов влияющих на эффективность огнезащиты покрытия возросло, т.к. увеличилось число компонентов композиции. Для определения максимальной эффективности огнезащиты покрытия был составлен четырёхфакторный двухуровневый эксперимент.

2.3.2. Стандартные методы исследований

2.3.2.1. Выбор ГОС, как основы ОП, был произведён на основании адгезии ксерогелей ГОС к древесине. Покрытие должно удерживаться на поверхности, это определяет адгезию связующего ОП к защищаемой поверхности. Исследование адгезии ксерогеля к древесине проводилось методом решётчатых надразов аналогично [93]. Данный метод обеспечивает достаточную точность сравнительного определения адгезии ГОС к древесине. Однако для более точного сравнения адгезии ксерогелевых покрытий для метода решётчатых надразов в шкалу оценок адгезии был введён пятый балл, т.е. исследования проводились по пятибалльной системе в отличие от четырёхбалльной системы стандарта. Критерии оценки адгезии в 5 баллов – осыпание покрытия во время сушки.

2.3.2.2. При исследовании эксплуатационных свойств необходимо определение адгезии СК-1 к древесине методом отрыва по [94]. Данный метод стандартен для всех покрытий, применяемых в строительстве. Показатель адгезии определяет условия применения покрытия. Особенно важна роль адгезии для ОП. Участок обработанной поверхности, где адгезия покрытия не позволит удержаться огнезащитному слою до и вовремя пожара, будет уязвим для воздействия огня [48].

2.3.2.3. Измерение ударопрочности покрытий и материалов.

Основной из характеристик, определяющей гарантированный производителем покрытий срок эксплуатации, является прочность покрытий при ударе [95]. Любое покрытие в период всего срока эксплуатации конструкции в различных климатических условиях окружающей среды испытывает динамические и статические нагрузки, среди которых удар является основной для деревянных строительных конструкций. Международные стандарты ISO 6272, ASTM D 2794, ГОСТ 4765 определяют метод измерения прочности лакокрасочных покрытий при ударе.

Величина прочности покрытия при ударе [F/g] выражается в единицах кг·см (величина массы бойка, умноженная на высоту нанесения удара). Прибор У-2 позволяет измерить прочность до 200 кг·см.

2.3.2.4. Для объективной оценки эффекта огнезащиты, полученным вследствие исследований покрытия, необходимо определение группы огнезащитной эффективности – основного показателя эффективности ОП. Метод определения группы огнезащитной эффективности древесины [2] заключается в измерении процента потери массы исследуемыми образцами после двухминутного огневого воздействия на них в керамической трубе (установка ОТМ-2). Определение подгрупп огнезащитной эффективности осуществлялось по [64]:

2.3.2.5. При моделировании процессов огнезащиты покрытия необходимо изучение физических свойств полученного средства, основным из которых является плотность. Плотность определяется методом погружения образца покрытого парафином в жидкость. При этом контролируется изменение объема вытесненной жидкости [96].

2.3.2.6. Огнезащитные свойства покрытия в основном зависят от теплопроводности покрытия. Использовался стандартный метод измерения теплопроводности строительных материалов на установке ИТСМ-1 [97]. Калибровка установки проводилась на образце-эталоне из оптического стекла ЛК-5, высотой $h_0 = 35$ мм, путем определения его коэффициента теплопроводности и сравнения полученного результата со справочным значением. При этом температурный перепад составлял 30 °С. По полученному результату устанавливалась погрешность установки, которая составила не более 7 %, что соответствует допустимому значению.

2.3.2.7. Во многом определяет эффективность огнезащиты способность покрытия вспучиваться. Анализ работы [49] показал, что коэффициент вспучивания в значительной мере зависит от скорости нагрева покрытия. Коэффициент вспучивания определялся с помощью метода измерения и соотношения толщин покрытия до и после теплового воздействия. Исследования проводились при экстремальном

нагреве покрытия при воздействии открытого пламени и при постепенном нагреве в муфельной печи со скоростью 15–20 К·мин.⁻¹ [98].

Коэффициент вспучивания K_B определяли как отношение толщины вспученного слоя h к исходной толщине покрытия h_0 :

$$K_B = h/h_0,$$

Коэффициент вспучивания определяли как среднее арифметическое трех измерений [41].

2.3.2.8. Термодеструкцию огнезащитной смеси изучали с помощью дифференциально-термического анализа на дериватографе ОД-102 в среде воздуха при скорости подъема температуры 10 °С·мин.⁻¹ в интервале температур 20–500 °С [99, 100].

2.3.2.9. Для исследования состава ксерогеля применяли рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ порошков осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-3 при $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении (ГУ 25-5.52420-79). Изменение соотношения кристаллических фаз в порошке определяли в относительных единицах путем сравнения высот дифракционных максимумов с максимальной интенсивностью пика для каждой фазы [101].

2.3.2.10. Исследование механизмов действия покрытия, образования каркаса вспученного покрытия проводился с помощью петрографического метода анализа с помощью оптического микроскопа МИН-8 (ГОСТ 28489 - 90) с применением данных [102-104]. При петрографических исследованиях изучался характер вспучивания ксерогелевого ОП, размеры капсул, коэффициент вспучивания и глубина проникновения пропитывающего компонента.

2.3.3. Методы, разработанные при решении задач диссертационного исследования.

2.3.3.1. При изучении эффективности действия ОП высокой эффективности, стандартные методы испытания огнезащитной эффективности не представляют возможным изучение длительного воздействия огня на защищённую древесину [10, 11]. Вновь предложенный в работе метод термогравиметрического исследования эффективности огнезащиты древесины [105] позволил получить данные по изменению массы и температуры дымовых газов при огневом воздействии в течении 30 мин. Исследования проводились в керамической трубе стандартных размеров с образцами древесины, подготовленными согласно [2]. Суть метода заключается в огневом воздействии на обработанный образец в термоизолированных условиях. При этом синхронно измерялась ТДГ в верхней части зонта и масса

образца древесины, обработанного испытываемым огнезащитным средством до полного сгорания образца, но не более 30 мин. В результате испытания определялась эффективность огнезащиты – время достижения ТДГ 205 °С.

2.3.3.2. Для измерения температуры на границе покрытие-поверхность используется метод, основанный на температуропроводности веществ и материалов. На границе покрытие-поверхность помещается термопара, подведённая с тыльной стороны образца. Образец устанавливается горизонтально лицевой стороной вниз над горелкой. Вторая термопара устанавливается на поверхности покрытия с лицевой стороны над горелкой, третья – в пламени горелки [106]. По результатам исследования получали зависимость температуры древесины от времени огневого воздействия при разных толщинах покрытия.

РАЗДЕЛ 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ – ОСНОВЫ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Целью данного исследования является выбор составов ГОС, наполнителей и условий нанесения, позволяющих получить покрытия с комплексом эксплуатационных свойств, обеспечивающих высокую эффективность их применения в целях долговременной огнезащиты. Задачами, которые необходимо решить, являются: выбор составов ГОС, обеспечивающих быстрое гелеобразование, установление условий, приводящих к прочному сцеплению покрытий с древесиной и устранение растрескивания покрытий при сушке. При этом покрытие должно вспучиваться, и одним из компонентов ГОС должен быть антипирен для реализации комплексного огнезащитного действия покрытия.

3.1. Исследование известных гелеобразующих систем

Ранее, при исследовании ГОС [107, 108], были установлены концентрационные пределы гелеобразования, однако скорость процесса образования геля может меняться в широких пределах. Для получения огнезащитных слоёв одним из важнейших условий является малое время потери системой текучести. Это обеспечит небольшие потери вещества за счёт стекания с вертикальных, наклонных поверхностей, а особенно нижних сторон горизонтальных конструкций. Таким образом, был введён термин область быстрого гелеобразования – значения концентраций исходных веществ, при которых потери вещества за счёт стекания незначительны [109].

При выборе качественного состава ГОС было принято во внимание, что не текучие композиции получаются при смешении водных растворов веществ, образующих аморфные осадки. Малотекучие композиции также возможно получить при образовании некоторых мелкокристаллических осадков с большим содержанием твердой фазы. Из всех изученных ранее ГОС [70] только системы с Г – полисиликатом натрия отвечают большинству сформированных требований (табл. 3.1) [75].

Требования к ОП: прочность, высокая адгезия к поверхности древесины, наличие антипирена, способность вспучиваться при нагревании.

Эйкнер [18-36] установил, что концентрация солей, при которой древесина наименее устойчива к нагреванию, составляет 10–20%. Минеральные соли, влияющие на механизм термодеструкции

древесины, изложены в табл. 1.3. Эффективные огнезащитные добавки сульфаты и фосфаты аммония, однако, ещё более существенно действие при введении фосфорнокислого натрия и углекислого калия, которые обладают огнезащитными свойствами [110].

Таблица 3.1

Качественные характеристики силикатных ГОС

№	Г	КГ	ω_1 , %	ω_2 , %
1	2	3	5	6
1	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	CaCl_2	3	3
2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	MgCl_2	5	4
3	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	MgSO_4	5	4
4	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	FeSO_4	5	4
5	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	FeCl_3	7	8
6	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	AlCl_3	3,5	3
7	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	4	3
8	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	NH_4Cl	8	8
9	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	NH_4Br	8	10
10	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	8	12
11	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 +$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	10- 12	22- 14
12	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	12	16
13	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	AlBr_3	3	4
14	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	$\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$	3,5	3,5
15	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	$\text{AlCl}_3 + \text{CaCl}_2$	3	3,5
16	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	$\text{AlCl}_3 + \text{AlBr}_3$	3	3,5

Для целей пожаротушения в жилом секторе, где основную пожарную нагрузку составляют целлюлозосодержащие материалы, исследователи Киреев А.А. и Савченко А.В. предложили применять силикатную ГОС с КГ хлоридом кальция [111]. Данный вывод сделан на основании исследований огнезащитных свойств образующегося геля, которые реализуются в оперативной огнезащите потушенных и не горевших поверхностей во время тушения пожаров [112].

Таким образом, при анализе табл. 1.3 и 3.1, для дальнейших исследований, были отобраны силикатные ГОС в состав которых входили антипирены:

- хлорид аммония NH_4Cl ;
- сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- хлорид кальция CaCl_2

Помимо ионообменных реакций с образованием осадка гелеобразование растворов силикатов также возможно при изменении рН раствора гелеобразователя [113].

3.2. Гелеобразование силикатных систем с антипиреном K_2CO_3

По сведениям [114], водные растворы силиката натрия имеют сильнощелочную реакцию и могут подвергаться гидролизу. При рН < 10,9 они теряют свою устойчивость и могут частично выделять кремниевую кислоту. Этот факт обуславливает детальное изучение процессов поликонденсации кремниевой кислоты и их влияния на формирование ОП.

Согласно литературным источникам способность кремниевой кислоты к полимеризации объясняется особенностью строения атома кремния [115-118]. В подавляющем большинстве своих соединений атом кремния четырехвалентен и образует sp^3 σ -связи [115].

Авторами [116] установлено, что связи кремния с атомами кислорода, галогенов, азота и др. обладают частичной двоевязностью благодаря образованию дополнительной донорно-акцепторной $p_\pi - d_\pi$ связи за счет перекрывания вакантной $3d$ -орбитали кремния (атом-акцептор) и свободной $2p$ -орбитали атома-донора. Подтверждением такого типа взаимодействия может служить уменьшение длины соответствующих химических связей до величины меньше суммы ковалентных радиусов, а также большие углы Si-O-Si связей (120–150 °) [116–118].

Силоксановая связь является диполем $Si^{\delta+}-O^{\delta-}$, в котором как электрофильный ($Si^{\delta+}$), так и нуклеофильный ($O^{\delta-}$) центры легко подвергаются атакам соответствующими реагентами. Нуклеофильной атаке на атом кремния способствует его большой атомный радиус (Si – 1,17 Å), низкая электроотрицательность и наличие вакантных $3d$ -орбиталей [115]. Степень $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия между атомами Si и O определяется электроноакцепторными свойствами атома кремния, которые зависят от соединенных с ним заместителей [116].

Принимают [117, 118], что в силанольных группах $\equiv Si-OH$ только одна пара p -электронов атома кремнезема участвует в $p_\pi-d_\pi$ -связывании, вторая пара остается свободной и определяет донорную способность кремниевых кислот. Доказательством донорных свойств кремнезёмов является тот факт, что гидроксильные группы поликремниевых кислот и силанолов вступают между собой в водородные связи. Кислород связи $\equiv Si-O-Si \equiv$ проявляет слабые донорные свойства вследствие значительного $p_\pi-d_\pi$ -связывания его обеих электронных пар [117, 118].

Способность кремния к образованию связей как донорным, так и

акцепторным механизмом и, следовательно, к комплексообразованию и определяет механизм полимеризации кремниевых кислот [119, 120].

Существование двух групп золей кремниевой кислоты установлено в [113]. Первая группа характеризовалась $pH < 4$ и постепенно увеличивала свою вязкость, переходя в гель, у второй группы золей с $pH > 7$ вязкость оставалась неизменной или немного уменьшалась в течение нескольких месяцев.

Вопросом полимеризации золей SiO_2 занимались различные научные школы [121, 122]. Р. Айлер представил полимеризацию SiO_2 в виде схемы последовательных этапов (рис.3.1).

Мономер кремниевой кислоты, образуясь при постепенном подкислении силиката натрия, на первом этапе конденсируется с образованием димера. Затем, вследствие склонности к образованию наибольшего числа силоксановых связей $\equiv Si-O-Si \equiv$ и наименьшего числа несконденсированных групп $\equiv Si-OH$, происходит образование циклических структур, например, циклических тетрамеров. При дальнейшем подкислении раствора вновь образуются мономеры $Si(OH)_4$ и связываются с циклическими тетрамерами, чем вызывают рост последних до образования частиц размером 1–3 нм. Образующиеся сферические частицы являются, по сути, центрами конденсации, на которых впоследствии растут крупные частицы.

В щелочной среде частицы золя заряжаются отрицательно за счет несконденсированных групп OH^- , поэтому они взаимно отталкиваются и не соединяются друг с другом, а растут за счет вновь поступающего в раствор мономера [123]. Когда мономер полностью израсходуется, скорость роста частиц заметно снижается. Так как частицы не одинаковы по размеру, более мелкие частицы растворяются с образованием кремневой кислоты, которая будет оседать на более крупных частицах (т.е. процесс переконденсации).

Обычно частицы растут до размера ~ 30 нм, хотя есть данные о получении золя с частицами до 300 нм.

В кислой среде ($pH < 2$) частицы почти не несут на себе заряда, поэтому при столкновении легко агрегируют, сначала в цепочки, а затем в пространственные сетки. Предполагают [113, 124], что соединение частиц идет путем конденсации нейтральных групп $\equiv Si-OH$ и ионизированных групп $\equiv Si-O^-$ с образованием связей $\equiv Si-O-Si \equiv$. Отсюда вытекает вывод, что полимеризация золя зависит от наличия заряда на частицах. Если в золе с $pH > 7$ компенсировать заряды на растущих частицах добавлением солей, наступает быстрая агрегация и золь переходит в гель [113, 122]. Этим свойством золя SiO_2 пользуются при получении частиц определенного размера.

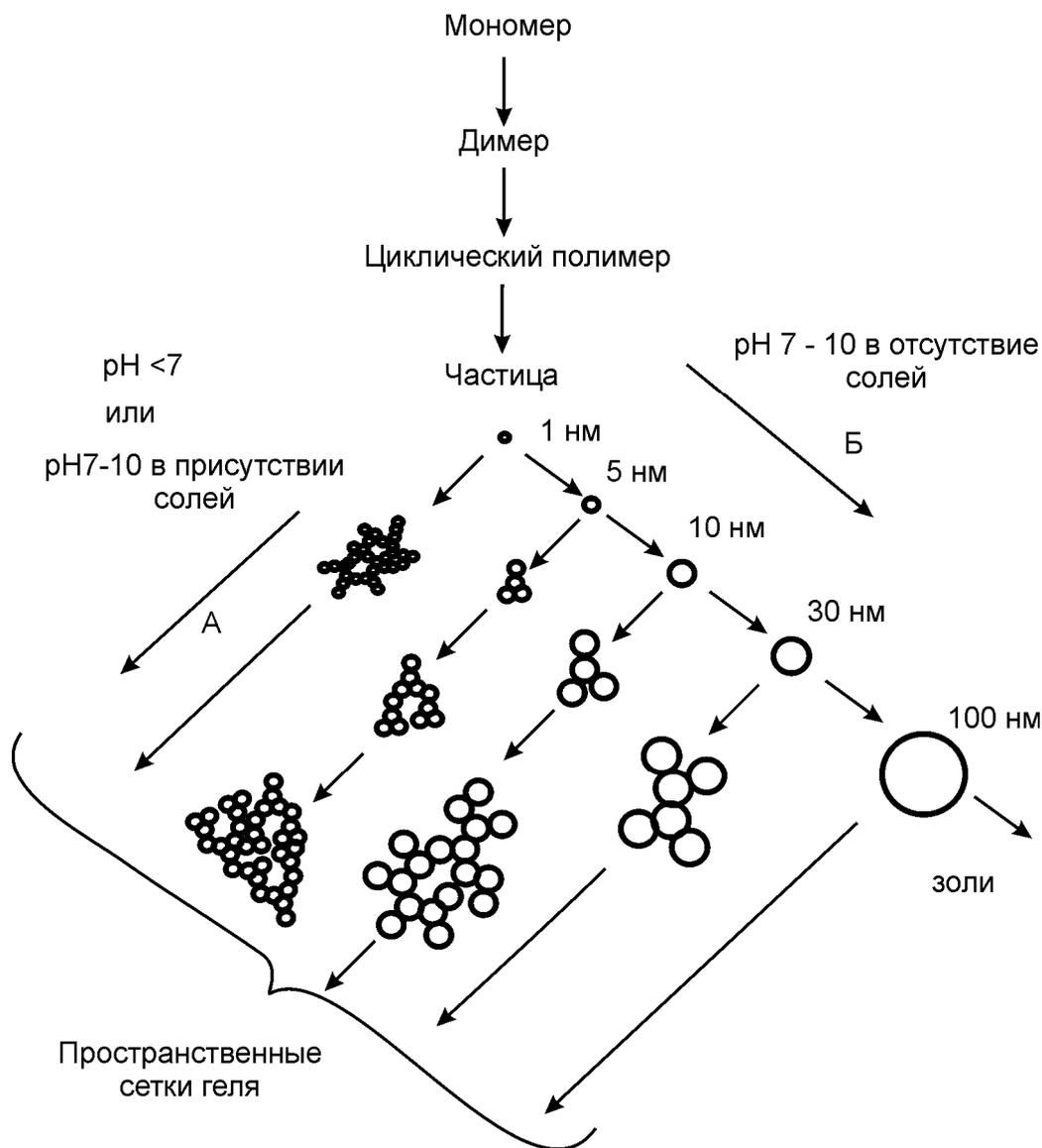


Рис.3.1. Полимеризация кремнезема [113]

В основном растворе (Б) частицы золя увеличиваются в размере с уменьшением их общего числа. В кислом растворе или в присутствии вызывающих флокуляцию солей (А) частицы агрегируют в пространственные сетки и образуют гели.

Авторами [119, 125, 126] установлен механизм протекания процесса поликонденсации. На ранних стадиях поликонденсация кремниевой кислоты протекает по гомогенному механизму. Появление в

процессе химической реакции олиго- и полимерных молекул различной степени полимеризации, обладающих меньшей растворимостью по сравнению с мономером, приводит к возникновению пересыщения в растворе. В пересыщенном растворе на поликонденсацию накладывается образование флуктуационных ассоциатов, которые включают как мономер, так и олиго- и полимеры. В этих условиях поликонденсация продолжается преимущественно внутри ассоциатов, способствуя как росту цепи полимерных молекул, так и их поперечному сшиванию, т.е. образованию плотных ядер-зародышей новой фазы. На более поздних стадиях поликонденсации рост зародышей новой фазы происходит за счет диффузии в них мономера, что указывает на гетерогенный механизм.

Теми же авторами [119] уточнена область pH (5,5–6,0), являющаяся границей между гелями, обладающими различными свойствами. Установлено, что кислые гели характеризуются упруго-хрупкими свойствами [127]. Щелочные гели обладают коагуляционной структурой. Для таких гелей характерно самопроизвольное разжижение после достижения максимального значения прочности и образование золя [128, 129].

Смешение концентрированного раствора карбоната калия с раствором метасиликата натрия (жидким стеклом) приводит к достаточно быстрому гелеобразованию по всему объему исследуемой смеси (рис.3.2).

Известно [130, 131], что при использовании высококонцентрированных растворов полимеров, переведенных в студнеобразное состояние, при старении не наблюдается отделения синергетической жидкости.

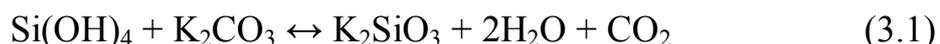


Рис. 3.2. Внешний вид геля, образованного из смеси карбоната калия и силиката натрия

Это объясняется тем, что она может бесконечно долгое время сохраняться в геле в виде микро- и субмикронных участков, так как для выделения этой жидкости во внешнюю среду необходимо образование открытой капиллярной пористости. О субмикроскопическом отделении жидкости можно судить по помутнению гелевой системы.

При исследовании полученного геля под микроскопом в отраженном свете наблюдается плотная бесцветно-мутная гелевая матрица с равномерно расположенными включениями мелких, белого цвета кристаллов призматической формы. Учитывая, что при частичном гидролизе силиката натрия выделяется кремниевая кислота, а также принимая во внимание приведенные сведения о процессах ее поликонденсации, рассмотрим процессы, происходящие в исследуемом геле на основе силиката натрия и карбоната калия.

При смешении раствора жидкого стекла с раствором карбоната калия с последним вступает в химическую реакцию кремниевая кислота, являющаяся полупродуктом частичного гидролиза силиката натрия, с образованием калиевого силиката:



Эта реакция протекает до полного израсходования карбоната калия.

Второй продукт реакции, угольная кислота [$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$], может реагировать с силикатом натрия, также имеющимся в растворе, с образованием различных карбонатов:



Присутствие в смеси карбонатов натрия компенсирует заряд на частицах кремниевой кислоты и вызывает ее поликонденсацию с последующей коагуляцией смеси и гелеобразованием [113, 132, 133].

Выдвинутые предположения подтверждаются рентгенографически: на дифрактограмме исследуемой смеси присутствуют четкие дифракционные максимумы слабой интенсивности водного карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и троны (двойной соли карбоната и двуводного гидрокарбоната натрия) (рис. 3.3). Дифракционные максимумы, соответствующие водному карбонату натрия, характеризуются меньшей интенсивностью и большей степенью диффузности, что позволяет предположить несовершенную кристаллическую структуру этой соли и ее меньшее содержание по сравнению с тронной [134].

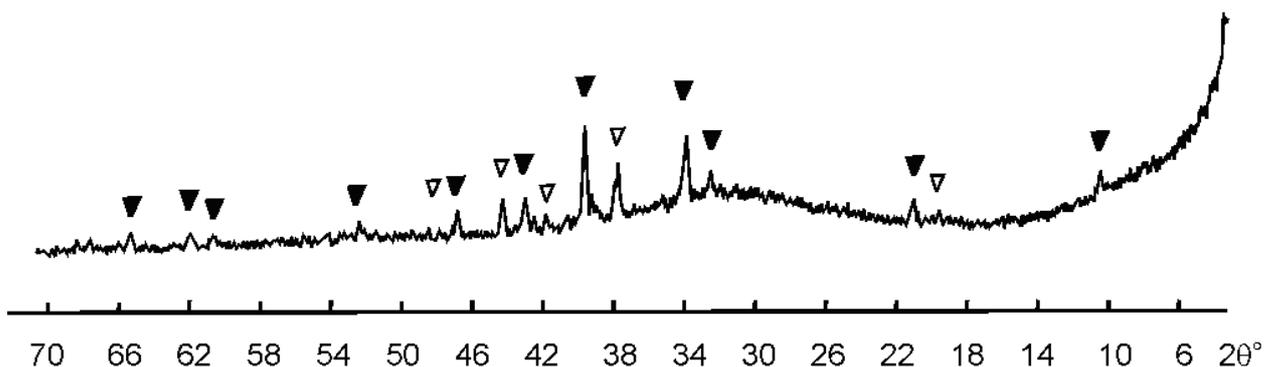


Рис. 3.3. Рентгенофазовый анализ смеси карбоната калия и силиката натрия: ▼ – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ▽ – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Присутствие гало на дифрактограмме указывает на содержание рентгеноаморфной составляющей в исследуемой смеси. Принимая во внимание наличие гало и приведенные выше реакции, можно предположить, что рентгеноаморфная составляющая полученного геля содержит силикат калия в полуаморфном состоянии, а также различные полупродукты процесса поликонденсации метакремниевой кислоты.

Таким образом, была установлена, ранее не известная ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ одним из компонентов которой является антипиреном [135].

3.3. Исследование физико-химических свойств ксерогелей выбранных гелеобразующих систем

Предварительные исследования показали, что системами, потенциально перспективными для получения ОП с заданными требованиями, являются силикатные ГОС со следующими катализаторами гелеобразования:

- хлорид кальция CaCl_2 ;
- хлорид аммония NH_4Cl ;
- сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- карбонат калия K_2CO_3 .

3.3.1. Природа компонентов гелеобразующих систем, основные физико-химические показатели.

Стекло жидкое натриевое [136]. Основой выбранных нами гелеобразующих систем является водный раствор полисиликата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (жидкое натриевое стекло (ЖНС)). ЖНС используют в качестве вяжущего и для склеивания [137]. Его получают автоклавным

или безавтоклавным растворением стекловидных силикатов натрия в виде глыбы или гранул. При автоклавном способе ЖНС получают путём разваривания силикатной глыбы в автоклавах до состояния раствора (жидкого стекла) с установленными показателями. Силикат-глыба получается путем обработки смеси соды, сульфата натрия и кварцевого песка, взятые в определенной пропорции, в стеклоплавильных печах. Выпускают два вида ЖНС: содовое и содово-сульфатное. Содовое жидкое стекло представляет собой густую жидкость желтого или серого цвета без видимых механических примесей и включений. Для содово-сульфатного, цвет может быть от желтого до коричневого.

Силикатный модуль жидкого стекла рассчитывается по формуле:

$$M = \frac{0,5 \cdot V''(\text{HCl})}{V'(\text{HCl})}, \quad (3.4)$$

где $V''(\text{HCl})$ - объем кислоты, который был потрачен на вторичное титрования, мл;

$V'(\text{HCl})$ - объем кислоты, который был потрачен на первичное титрования, мл.

Результаты периодического проведения анализа по определению силикатного модуля лежат в пределах 2,95–3,0. Максимальное расхождение между результатами определения силикатного модуля различными методами составляет 1,66 %, что указывает на возможность использования упрощенного метода определения силикатного модуля для периодического контроля физико-химических свойств растворов жидкого стекла.

Измерение плотности осуществлялось при термостатировании 20 °С набором ареометров с диапазоном измерения (0,70–1,9) г/см³ с погрешностью 0,001 г/см³ [136]. Для исследуемой партии жидкого стекла плотность составила 1,352 г/см³. Таким образом, физико-химические показатели исследуемой партии жидкого стекла отвечали установленным нормативным требованиям.

Хлорид кальция (кальций хлорид) CaCl_2 – представляет собой прозрачные кристаллы [138]. Хорошо растворяется в воде. При 20 °С в воде растворяется 42,7 % безводной соли. Плотность насыщенного раствора CaCl_2 составляет 1,41 г/см³. Кальций хлорид, получаемый из мрамора или известняка CaCO_3 путем их прямого растворения в соляной кислоте. Для осаждения примесей используют известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Большие объемы хлористого кальция как побочного продукта получают при производстве соды аммиачным способом.

Карбонат калия (поташ) K_2CO_3 [139], бесцветные кристаллы моноклинной сингонии, плотность 2,44 г/см³, при 420 °С переходит в

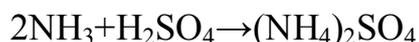
гексагональную модификацию. Образует гидраты с 5, 1,5 и 0,5 молекулами воды, полностью обезвоживающиеся при 150–160 °С. Карбонат калия в водных растворах реагирует с CO₂, давая KHCO₃, с SO₂ образует KHSO₃ и CO₂. Производят карбонат калия карбонизацией растворов KOH (получаемых электролитически) или суспензии MgCO₃ в растворе KCl, а также как побочный продукт при переработке нефелина в глинозем, в значит. количествах K₂CO₃ содержится в растит. золе. Карбонат калия – компонент шихты в производстве оптического стекла, поглотитель H₂S при очистке газов, обезвоживающий агент.

Хлорид аммония (хлористый аммоний, техническое название — нашатырь) NH₄Cl — соль, белый кристаллический, слегка гигроскопичный порошок без запаха [140]. Водные растворы вследствие гидролиза имеют слабокислую реакцию; хорошо растворим в жидком аммиаке. При нагревании до 338 °С полностью распадается на NH₃ и HCl (возгонка). В промышленности хлорид аммония получают пропусканием оксида углерода (IV) через раствор аммиака и хлорида натрия:



В лаборатории хлорид аммония получают эффективной реакцией соляной кислоты с раствором аммиака. Эту реакцию проводят в приборе для получения растворимых веществ в твёрдом виде (ПРВ), так как хлорид аммония возгоняется при повышении температуры и не может быть отделён от раствора выпариванием. Азотное удобрение (до 25 % N) для нейтральных и щелочных почв под культуры, слабо реагирующие на избыток хлора (сахарная свёкла, рис, кукуруза). Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E510, в скандинавских странах и Финляндии применяется как пищевая приправа, в том числе в составе лакричных конфет "Turkisk Peber", "Salmiakki"; используют при пайке для удаления оксидной плёнки с поверхностей; в гальванических элементах – как компонент электролита; в медицине – при отёках сердечного происхождения и для усиления действия диуретиков; как дымообразователь; используется для производства героина из опия; в фотографии – как компонент быстрого фиксажа.

Сульфат аммония (ГОСТ 9097-82 Сульфат аммония. Технические условия). (NH₄)₂SO₄ — аммонийная соль серной кислоты, аммоний сернокислый [141]. Бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде, нерастворим в ацетоне, этаноле и эфире. В лаборатории получают действием концентрированной серной кислоты на концентрированный раствор аммиака.



Эту реакцию, как и все другие реакции взаимодействия аммиака с кислотами проводят в приборе для получения растворимых веществ в твёрдом виде. Среди основных способов получения сульфата аммония, которые наиболее часто используются в химической промышленности, имеются следующие: процесс нейтрализации серной кислоты синтетическим аммиаком; использование аммиака из газа коксовых печей для его химической реакции с серной кислотой; получение в результате обработки гипса растворами карбоната аммония; получение при переработке отходов, остающихся после производства капролактама. Вместе с тем имеются и другие способы производства сульфата аммония, например, получение этого вещества из дымовых газов электростанций и сернокислотных заводов. Для этого в горячие газы вводят газообразный аммиак, который связывает имеющиеся в газе окислы серы в различные соли аммония, в том числе и в сульфат аммония.

Таблица 3.2

Физико-химические свойства компонентов ГОС

Свойство	Na ₂ O·2,95SiO ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	CaCl ₂	NH ₄ Cl
Молекулярная масса, г/моль	239	132	138	115	111	53,5
Растворимость в воде при 20 °С, масс. %	36,2	43,0	53,1	28,6	42,5	27,1

Таблица 3.3

Растворимости компонентов ГОС при 20 °С

Конц., масс. %	$\rho \times 10^{-3}$, г/л (20 °С)					
	Na ₂ O·2,95SiO ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	CaCl ₂	NH ₄ Cl
1,0	1007	1004,4	1007,2	1004,2	1007,0	1001,5
2,0	1016	1010,5	1016,3	1010,0	1014,8	1004,6
4,0	1034	1022,5	1034,5	1021,5	1031,6	1010,8
6,0	1052	1034,3	1052,9	1032,9	1048,6	1016,9
8,0	1071	1046,1	1071,5	1044,2	1065,9	1022,8
10,0	1090	1057,8	1090,4	1055,4	1083,5	1028,6
12,0	1110	1069,4	1109,6	1066,5	1101,5	1034,4
14,0	1135	1081,0	1129,1	1077,6	1119,8	1040,1
16,0	1151	1092,6	1149,0	1088,7	1138,6	1045,8
18,0	1172	1104,1	1169,2	1099,8	1157,8	1051,4
20,0	1214	1115,6	1189,8	1110,8	1177,5	1056,9
25,0	1295	1144,2	1253,8	–	1228,4	1067,8
30,0	1380	1172,6	1302,8	–	1281,6	–
35,0	1395	1200,8	1354,8	–	1337,3	–
40,0	–	1228,6	1414,1	–	1395,7	–
45,0	–	1256,0	1476,2	–	–	–
50,0	–	1282,9	1540,4	–	–	–

Дигидрофосфат аммония, аммония дигидрофосфат – искусственные кристаллы [142], применяемые в виде соли как фосфорное удобрение, называемое сокращенно АДП. Другие названия (синонимы): аммоний фосфорнокислый однозамещённый, бифосфамит искусственный, АДП, ADP. Сингония тетрагональная, состав (формула) – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, белый, прозрачный, стеклянный блеск устойчив на воздухе, растворим в воде. Природный аналог – Бифосфамит (Biphosphammite).

В табл. 3.2, 3.3 сведены данные необходимые для расчётов параметров растворов гелеобразователя и катализаторов гелеобразования.

3.3.2 Определение областей быстрого гелеобразования.

Применение ГОС обусловлено их способностью быстро гелеобразовываться при нанесении на поверхность. В работах [75] изучены концентрационные пределы быстрого гелеобразования для некоторых систем, однако для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ концентрационные пределы гелеобразования не изучены.

При исследовании гелеобразования считалось, что система гелеобразуется в достаточной мере при стекании компонентов ГОС менее 5 %, масс. вовремя нанесения геля на вертикальную поверхность. Для исследований применялась установка исследования степени гелеобразования [74–76]. Верхним порогом концентраций гелеобразования компонентов ГОС является концентрация насыщенного раствора. Нижний порог определялся пошаговым (1 %) увеличением концентрации компонента при фиксированной максимальной концентрации второго компонента.

Результаты исследований концентрационных пределов гелеобразования ГОС представлены в табл. 3.4

Таблица 3.4

Концентрационные пределы компонентов для быстрого гелеобразования ГОС

ГОС	Г		Катализатор гелеобразования	
	Верхняя граница, % мас.	Нижняя граница, % мас.	Верхняя граница, % мас.	Нижняя граница, % мас.
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$	36,2	14,0	27,1	16,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{NaCl}$	36,2	27,0	26,4	20,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$	36,2	6,0	42,5	6,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	36,2	16,2	43,0	25,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	36,2	18,0	28,6	16,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$	36,2	14,2	53,1	43,0

3.3.3. Предварительные исследования физико-механических свойств ксерогелевых покрытий.

Огнезащитное покрытие должно обладать комплексом физических свойств, обеспечивающих эксплуатацию в определённых условиях. Основными свойствами покрытия являются: адгезия к защищаемой поверхности, целостность, ударная прочность, целостность при тепловом воздействии. Важным свойством ОП является вспучивание. Способность покрытия вспучивается, значительно увеличивает огнезащитные свойства [143]. Данное свойство также было рассмотрено при предварительных испытаниях.

Эксплуатационные свойства покрытий в основном зависят от применяемых вяжущих [65]. В огнезащитном покрытии на основе силикатных ГОС вяжущим является ксерогель ГОС. При исследовании ксерогелевого покрытия древесины учитывалось, что эксплуатационные свойства можно улучшить за счёт более детального изучения концентраций компонентов ГОС при нанесении в разном соотношении, введения армирующих добавок и наполнителей.

Для проведения испытания готовили образцы древесины без видимых пороков ГОСТ 2140. Образцы древесины перед нанесением геля имели влажность $(8 \pm 2) \%$. Для этого образцы кондиционировали в эксикаторе с насыщенным раствором азотнокислого б-водного цинка при температуре $(23 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Кондиционирование образцов древесины прекращали, когда изменение между двумя последующими взвешиваниями, проведенными через 24 ч., было не более 0,2 г, аналогично п. 4.3.1. [2]. На подготовленные образцы наносился гель толщиной (3–4) мм. Сушка геля осуществлялась в эксикаторе, аналогично подготовке образцов древесины.

На свойства ксерогелевого покрытия влияют следующие факторы: концентрация гелеобразователя (x_1), концентрация катализатора гелеобразования (x_2) и соотношение подаваемых растворов.

Для предварительных исследований использовалась установка для изучения гелеобразования систем при их подаче на вертикальную поверхность [75]. Соотношения подаваемых компонентов в данной установке фиксировано 1:1.

Таким образом, планирование эксперимента для всех ГОС проводилось, согласно двухфакторному двухуровневому плану (2^2) с точкой в центре плана [88, 89].

Согласно теории математического планирования были установлены интервалы варьирования и значения концентраций в центре плана (табл. 3.5).

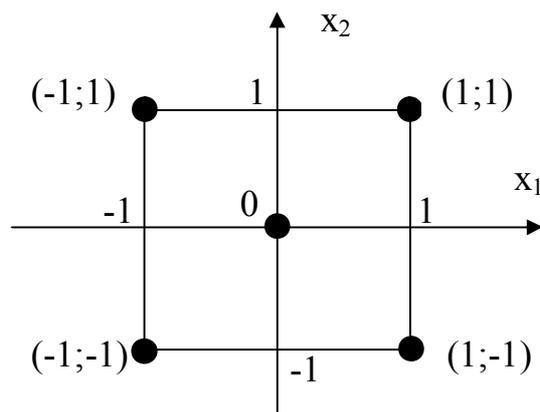


Рис. 3.4 Схема двухфакторного двухуровневого плана эксперимента с нулевой точкой

0, 1, 2, 3, 4 – исследуемые точки плана эксперимента;

x_1 , x_2 – оси концентраций гелеобразователя и катализатора гелеобразования в кодированных значениях.

Исследовались свойства ГОС в 5 точках плана (рис. 3.4) по три опыта. При получении расхождений в оценке свойств в одной точке плана, опыт производился заново. Вывод о свойствах ксерогелей ГОС производился согласно критериям, изложенным в табл. 3.6. При оценке свойств ксерогелевого покрытия учитывался наилучший результат из выборки.

Таблица 3.5

Уровни варьирования факторов

ГОС	Факторы	Кодовое обозначение	Нулевой уровень $x_i = 0$	Интервал варьирования	Максимальный уровень $x_i = 1$	Минимальный уровень $x_i = -1$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ – NH_4Cl	концентрация Г, %	x_1	25,1	11,1	36,2	14,0
	концентрация КГ, %	x_2	21,6	5,6	27,1	16,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ – NaCl	концентрация Г, %	x_1	31,6	4,6	36,2	27,0
	концентрация КГ, %	x_2	23,2	3,2	26,4	20,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ – CaCl_2	концентрация Г, %	x_1	21,1	15,1	36,2	6,0
	концентрация КГ, %	x_2	24,1	18,1	42,5	6,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	концентрация Г, %	x_1	26,2	10,0	36,2	16,2
	концентрация КГ, %	x_2	34,0	9,0	43,0	25,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	концентрация Г, %	x_1	27,1	9,1	36,2	18,0
	концентрация КГ, %	x_2	22,3	6,3	28,6	16,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ – K_2CO_3	концентрация Г, %	x_1	25,2	11,0	36,2	14,2
	концентрация КГ, %	x_2	48,0	5,0	53,1	43,0

Таблица 3.6

Критерии качественных оценок свойств ксерогелевых покрытий

Свойство	Оценка		
	“+” удовлетворительно	“±” требует доработок	“-” непригоден
1. Адгезия	отсутствие обсыпания, отслаивания покрытия при сушке, покрытие удерживается на поверхности при незначительном воздействии, при нанесении надреза до древесины отсутствуют сколы покрытия по линии реза	отсутствие обсыпания, отслаивания покрытия при сушке, покрытие удерживается на поверхности при незначительном воздействии, нанесение надреза до древесины сопровождается сколом незначительных фрагментов покрытия	покрытие обсыпается, отслаивается при сушке, удаляется с поверхности при незначительном воздействии, нанесение надреза до древесины сопровождается сколом значительных фрагментов покрытия
2. Растрескивание при сушке	отсутствие трещин в покрытии, при его сушке	появление незначительных (шириной до 1 мм, не на всю глубину покрытия) трещин на поверхности покрытия	появление значительных трещин (шириной более 1 мм) или трещин на всю глубину покрытия
3. Растрескивание при нагревании	отсутствие в покрытии трещин при нагревании после окончания видимых процессов покрытия	появление незначительных трещин в покрытии при прохождении процессов реструктуризации покрытия при нагревании	появление или увеличение существующих незначительных трещин до значительных
4. Вспучивание	значительное (более чем в 2 раза) вспучивание по всей поверхности при воздействии пламени	незначительное вспучивание (менее чем в 2 раза), не по всей поверхности пламенного воздействия	отсутствие вспучивания

Ксерогели имеют ряд отрицательных свойств: образование трещин при сушке, при толщинах слоя 3–4 мм., частичное отслаивание при воздействии открытого пламени [14, 74]. Этот факт объясняется недостаточной адгезией огнезащитного слоя к поверхности древесины. В случае если силы когезии в покрытии существенно превышают силы адгезии, происходит отслаивание покрытия по границе двух слоёв [48]. Качественный анализ физических свойств ксерогелей ГОС представлен в табл. 3.7

Таблица 3.7

Физические свойства ксерогелей силикатных ГОС

КТ	Гелеобразования	Адгезия к древесине	Растрескивание при сушке	Растрескивание при нагревании	Возможность вспучивания
K_2CO_3	+	+	±	+	+
NH_4Cl	+	-	-	-	-
$NH_4H_2PO_4$	+	-	-	-	-
$CaCl_2$	+	±	±	±	-
$(NH_4)_2SO_4$	+	-	-	-	-

Наилучшими физическими свойствами обладает ксерогель ГОС $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - K_2CO_3$. Можно отметить, что свойства ксерогеля удовлетворительны для дальнейших исследований во всех точках плана. При увеличении концентраций компонентов, увеличивается адгезия и вспучивание. Единственным недостатком данной системы является незначительное растрескивание при сушке, что объясняется частичным разрушением кристаллической структуры при испарении воды [144].

Ксерогели ГОС $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$ проявили значительно более низкие физические свойства. Удовлетворительная адгезия к древесине характерна только при высокой концентрации гелеобразователя. Для ксерогелей ГОС $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$ характерно растрескивание при сушке. Ксерогели остальных ГОС отслаивались и обсыпались во время сушки.

3.3.4. Устранение растрескивания ксерогелей гелеобразующих систем при сушке.

При исследовании ксерогелей ГОС было установлено, что наилучшими физическими свойствами обладают составы с избытком силикатной составляющей ($Na_2O \cdot 2,95SiO_2$). Этот факт можно объяснить тем, что такие составы перенасыщены силикатом натрия. Также было установлено, что ксерогели ГОС $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - K_2CO_3$, $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$, полученные при естественной сушке гелеобразных слоёв с избытком полисиликата натрия, практически не обсыпаются при небольших механических воздействиях.

Одновременно эти ксерогели имеют ряд отрицательных свойств. Так наблюдается образование трещин во время сушки, при толщинах слоя 3–4 мм. Другим недостатком ксерогелей такого состава является их

частичное отслаивание при воздействии открытого пламени.

Вопрос растрескивания покрытий при сушке особенно остро стоит для покрытий в случае наличия в них большого количества летучих компонентов. Для покрытий на органической основе эта проблема не так существенна, как для неорганических покрытий. Это объясняется тем, что органические покрытия с удалением растворителей постепенно увеличивают свою вязкость, но не теряет эластичность. Это позволяет им растягиваться без разрушения [145].

Основой ксерогеля является аморфная кремниевая кислота, которая образуется вследствие воздействия щелочной среды на полисиликат натрия.

В процессе сушки она кристаллизуется, образуя каркас кристаллизационно-конденсационной структуры [75]. При сушке возникают механические напряжения, которые разрушают эту структуру. Так как кристаллизационно-конденсационная структура разрушается необратимо, то возникшие трещины при дальнейшей сушке увеличиваются в размерах. Для уменьшения усадки покрытий при сушке необходимо сократить относительное содержание воды в геле. Это можно сделать, вводя наполнитель.

Предварительными опытами было установлено, что изучение ГОС при введении в них наполнителей невозможно с помощью установки представленной в работе [75].

Для нанесения огнезащитных покрытий содержащих наполнители была предложена лабораторная установка [14].

В качестве волокнистых наполнителей были опробованы: распушенный асбест, стекловолокно, базальтовое волокно и минеральная вата. Введение таких наполнителей в количестве более 20 г/л обеспечивало существенное уменьшение растрескивания гелевых покрытий, как при естественной сушке, так и при огневом воздействии на высушенное покрытие. Введение асбестовых волокон имело некоторые технологические преимущества – не было необходимости в нарезке волокон небольшой длины и легче было получить однородную суспензию жидкость-наполнитель. Поэтому в дальнейшем в качестве волокнистого наполнителя использовался распушенный асбест [135].

Максимально возможное содержание наполнителя в растворах гелеобразующей системы составляет:

- в жидком стекле – $120 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$;
- в растворе хлориде кальция – $200 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$;
- в растворе карбонате калия – $160 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к ухудшению качества распыла компонентов гелеобразующей системы и соответственно к появлению в образующемся слое подтёков и неоднородностей [14].

Для более качественного распыла густых смесей в состав лабораторной установки по нанесению ОП на основе ГОС входит пульверизатор позволяющий распылять смеси высокой вязкости с введением в них наполнителей разной дисперсности (рис. А.2 а).

Введение асбеста в раствор карбоната калия и хлорида кальция технологически неудобно, по сравнению с силикатом натрия. Низкая вязкость катализаторов гелеобразования приводит к быстрому оседанию асбеста. К тому же, растворы низкой вязкости целесообразно подавать через пульверизатор для подачи катализатора гелеобразования (рис. А.2 б), что будет затруднено при введении в эти растворы добавок.

Экспериментально было изучено растрескивание ксерогелей с введением армирующих добавок в раствор гелеобразователя при сушке. Концентрации растворов CaCl_2 , K_2CO_3 , СНЖ принимались соответствующими ГОС ксерогелей с наилучшими физическими свойствами согласно предварительных испытаний. Нанесение геля осуществлялось толщиной слоя 3 мм (рис. 3.5).

В ходе экспериментов было установлено, что растрескивание уменьшалось с уменьшением толщины слоя геля, увеличением концентрации силикатной составляющей и увеличением содержания асбеста [135].

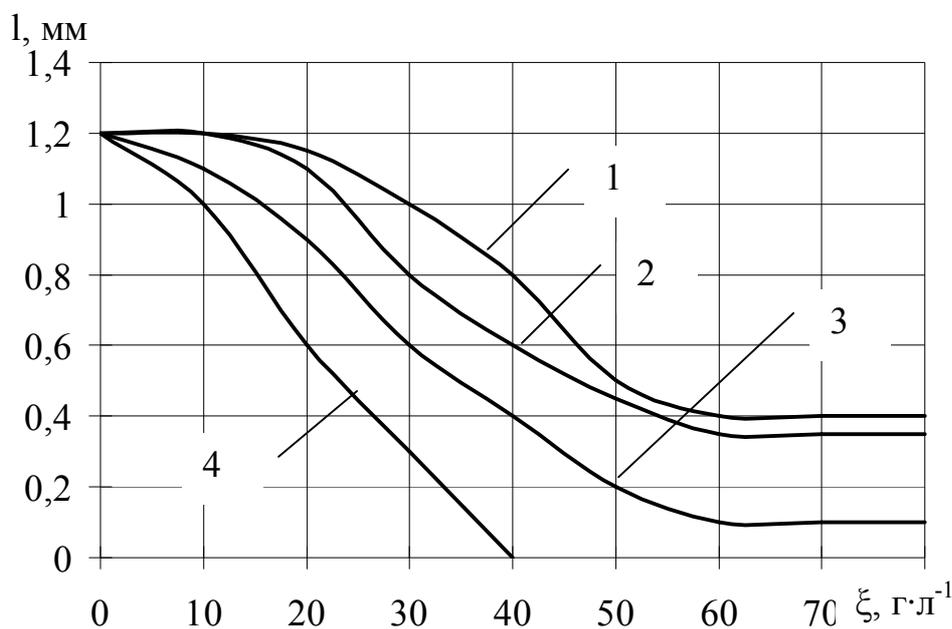


Рис. 3.5 Зависимость размера трещин от содержания в ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ растворе гелеобразователя армирующих добавок: 1 – базальтовое волокно; 2 – стекловолокно; 3 – минеральная вата; 4 – асбест.

Минимальным содержанием асбеста в ГОС, для устранения

растрескивания при сушке составило $40 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. При нанесении такого покрытия на поверхность древесины толщиной 3 мм, после сушки трещин не наблюдалось (рис. 3.6).



Рис. 3.6 а Образец древесины покрытый ксерогелем ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$



Рис. 3.6 б Образец древесины покрытый ксерогелем при введении в раствор $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2$ асбеста $30 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

Предварительные исследования показали, что КП проявляют достаточные физические свойства, при введении в состав ГОС асбеста $60 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

3.3.5. Исследование адгезии ксерогелей гелеобразующих систем к древесине.

Количественный состав ГОС выражают концентрации их компонентов. Исследование адгезии ксерогелей ГОС к древесине проводилось в пределах областей концентраций их компонентов, в которых происходит гелеобразование. Нижним пределом является минимальная концентрация, при которой происходит гелеобразование, верхним – концентрация насыщенного раствора при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Концентрационные пределы компонентов для быстрого гелеобразования ГОС с учётом смешения компонентов

ГОС	Гелеобразователь		Катализатор гелеобразования	
	Верхняя граница, % масс.	Нижняя граница, % масс.	Верхняя граница, % масс.	Нижняя граница, % масс.
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$	19,8	8,0	13,2	8,0
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{NaCl}$	20,3	13,5	13,6	12,1
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$	20,8	3,0	24,9	3,0
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,1	8,2	21,5	12,2
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	20,4	12,0	14,3	16,0
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$	18,7	14,2	26,5	18,1

Адгезия ксерогелей к древесине оценивалась методом решётчатых надрезов аналогично [93]. В связи с особенностями ксерогелей как покрытия, допускались некоторые отклонения от ГОСТа.

Сущность метода оценки адгезии ксерогеля к древесине заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов и визуальной оценке состояния покрытия по пятибалльной системе.

Аппаратура и материалы. Образцы древесины без видимых пороков и сучков по ГОСТ 2140 размером 150×150×10 мм, остроконечный скальпель с углом заточки режущей части 20–30 °, линейка металлическая, лупа с 2,5–4^x увеличением.

Подготовка к испытанию. Для проведения испытания готовили образцы древесины без видимых пороков ГОСТ 2140. Образцы древесины, перед нанесением геля, должны иметь влажность (8±2) %. Для этого образцы кондиционировали в эксикаторе с насыщенным раствором азотнокислого 6-водного цинка при температуре (23±5) °С. Кондиционирование образцов древесины прекращали, когда изменение, между двумя последующими взвешиваниями, проведенными через 24 ч., было не более 0,2 г, аналогично п. 4.3.1. ГОСТ 16363-98. На подготовленные образцы наносился гель толщиной (1,5–2) мм. Адгезию определяли после выдерживания образцов в эксикаторе аналогично подготовке образцов древесины перед нанесением.

Проведение испытания. Испытания проводили на трёх образцах и не менее чем на трех участках поверхности каждого образца. На каждом испытуемом участке поверхности образца, на расстоянии от края не менее 10 мм делали скальпелем по линейке 6 параллельных надрезов до дерева длиной не менее 20 мм на расстоянии 3 мм друг от друга. Скальпель удерживался перпендикулярно поверхности образца. Аналогичным образом делали надрезы в перпендикулярном направлении. В результате на покрытии образуется решетка из квадратов одинакового размера. Расстояние между соседними решетками выдерживалось не менее 20 мм. Контроль прорезания ксерогеля до дерева осуществляется при помощи лупы.

Обработка результатов. После нанесения надрезов для удаления отслоившихся кусков покрытия проводили мягкой кистью по поверхности решетки в диагональном направлении по пять раз в прямом и обратном направлении. Адгезию оценивали в соответствии с табл. 3.9, используя при необходимости лупу.

За результат испытания принимали значение адгезии в баллах, соответствующее большинству совпадающих значений, определенных на всех испытываемых участках поверхности образцов; при этом расхождение между значениями не превышало 1 балл. При расхождении значений адгезии, превышающем 1 балл, испытание повторяли на том же количестве образцов и принимали среднее округленное значение,

полученное по образцам за окончательный результат.

Таблица 3.9

Критерии оценки адгезии покрытий

Балл	Описание поверхности лакокрасочного покрытия после нанесения надрезов в виде решетки
1	Края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслаивания ни в одном квадрате решетки
2	Незначительное отслаивание ксерогеля в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решетки. Нарушения наблюдаются не более чем на 5 % поверхности решетки
3	Частичное или полное отслаивание ксерогеля вдоль линий надрезов решетки или в местах их пересечения. Нарушение наблюдается не менее, чем на 5 % и не более, чем на 35 % поверхности решетки
4	Полное отслаивание ксерогеля или частичное, превышающее 35 % поверхности решетки
5	Отслаивание ксерогеля во время сушки

3.3.6. Исследование адгезии ксерогелей к древесине для систем $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$

Экспериментальное исследование адгезии проводилось согласно симплекс-решётчатого плана 4-го порядка. Были получены зависимости балла адгезии от составов ГОС. Графически уравнения регрессии можно представить в виде диаграммы «состав-свойство» для трёхкомпонентных систем (треугольник Гиббса-Розебома) (рис. 3.7 а) или трёхмерного графика (рис. 3.7 б)

Для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$:

$$\begin{aligned} \sigma(\text{CaCl}_2) = & 5 - 2,33x_2 - 4,66x_2(1 - x_1 - x_2) + 1,98x_1x_2 + \\ & + 9,79x_2(1 - x_1 - x_2)(1 - x_1 - 2x_2) - 11,55x_1x_2(x_2 - x_1) + \\ & + 4,45x_2(1 - x_1 - x_2)(1 - x_1 - 2x_2)^2 - 18,59x_1x_2(x_2 - x_1)^2 + \\ & + 9,89x_1^2x_2(1 - x_1 - x_2) + 3,01x_1x_2(1 - x_1 - x_2)^2 - 5,76x_1x_2^2(1 - x_1 - x_2). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Для определения концентрационных пределов, в которых балл адгезии ксерогеля к древесине не будет превышать «3», необходимо найти при каких концентрациях выражение (3.4) будет меньше либо равно трём. При переводе кодированных значений концентраций в реальные получили концентрации исходных растворов ГОС (табл. 3.10).

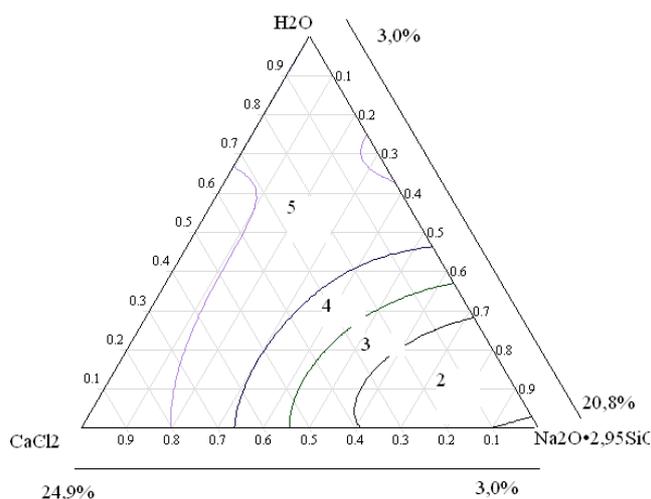


Рис. 3.7 а Диаграмма «состав-адгезия» для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$: цифрами в треугольнике указаны зоны между изолиниями, в которых адгезия не превышает указанного балла.

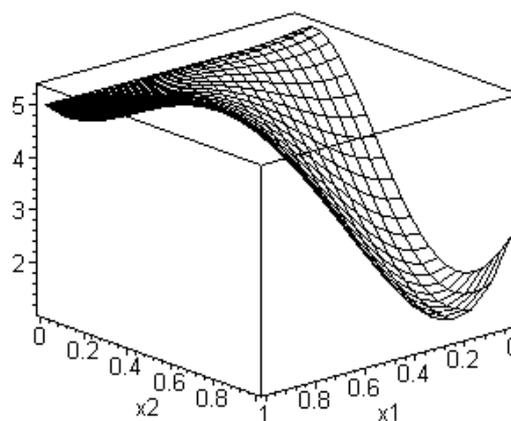


Рис. 3.7 б Зависимость адгезии от концентраций солей в ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$:
 x_1 - концентрация CaCl_2 в кодированном виде;
 x_2 - концентрация $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ в кодированном виде.

Для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$:

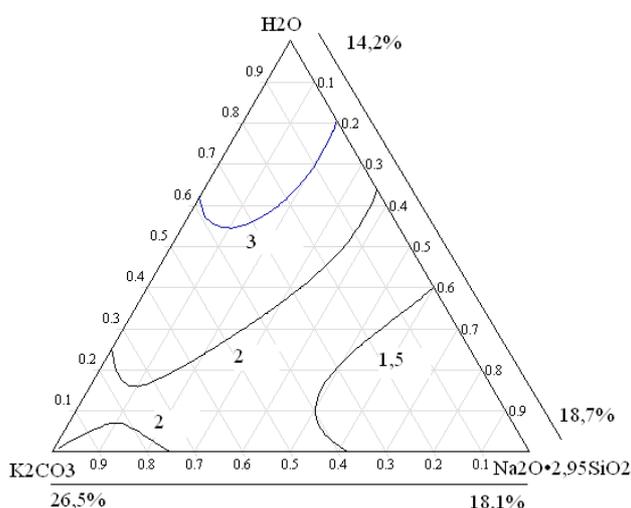


Рис. 3.8 а Диаграмма «состав-адгезия» для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$: цифрами в треугольнике указаны зоны между изолиниями, в которых адгезия не превышает указанного балла.

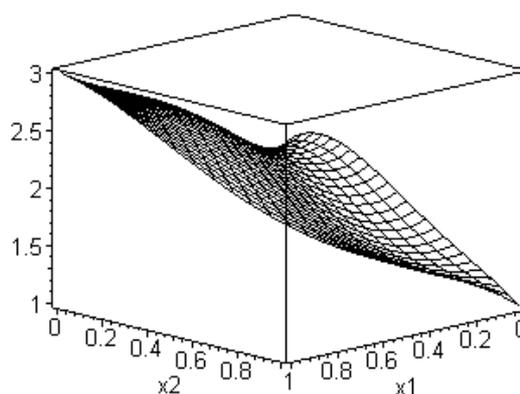


Рис. 3.8 б Зависимость адгезии от концентраций солей в ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$:
 x_1 - концентрация K_2CO_3 в кодированном виде;
 x_2 - концентрация $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ в кодированном виде.

$$\begin{aligned} \sigma(\text{K}_2\text{CO}_3) = & x_1 - x_2 + 2 - 0,68x_1(1 - x_1 - x_2) + 0,68x_2(1 - x_1 - x_2) - \\ & - 1,32x_1x_2 + 0,9x_1(1 - x_1 - x_2)(2x_1 + x_2 - 1) + \\ & + 0,9x_2(1 - x_1 - x_2)(1 - x_1 - 2x_2) - 0,8x_1(1 - x_1 - x_2)(2x_1 + x_2 - 1)^2 + \\ & + 0,8x_2(1 - x_1 - x_2)(1 - x_1 - 2x_2)^2 + 1,65x_1x_2(x_2 - x_1)^2 + \\ & + 19,95x_1^2x_2(1 - x_1 - x_2) - 16,32x_1x_2^2(1 - x_1 - x_2). \end{aligned} \quad (3.5)$$

На рис. 3.8 видно, что концентрационные пределы гелеобразования совпадают с пределами удовлетворительной для дальнейших исследований адгезии, балл адгезии на всей области гелеобразования не превышает «3».

Согласно нормативной литературе [164], для покрытий, используемых в строительстве, балл адгезии не должен превышать двух. Учитывая, что данное исследование проводится с целью выбора лишь основы ОП и при дальнейших исследованиях ввод наполнителей может повлиять на величину адгезии, нами был принят граничный балл адгезии ксерогеля к древесине равный 3. Составы, балл адгезии которых превышают 3, в дальнейшей работе не исследовались.

Составы ГОС обладающие удовлетворительными физическими свойствами для основы ОП древесины изложены в табл. 3.10

Таблица 3.10

Концентрации компонентов ГОС с адгезией ксерогеля к древесине не выше «3» баллов

ГОС	Компонент ГОС	Кодированная концентрация		Концентрация в геле, масс. %		Концентрация компонента ГОС, масс. %	
		нижняя	верхняя	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя
Na ₂ O·2,95SiO ₂ - CaCl ₂	Na ₂ O·2,95SiO ₂	0,43	1	10,65	20,8	21,5	38,6
	CaCl ₂	0	0,54	3	14,83	6,2	25,7
Na ₂ O·2,95SiO ₂ - K ₂ CO ₃	Na ₂ O·2,95SiO ₂	0	1	14,2	18,7	25,8	38,6
	K ₂ CO ₃	0	1	18,1	26,5	37,2	53,1

концентрации указаны без учёта добавления 20 г·л⁻¹ асбеста в ГОС

РАЗДЕЛ 4

РАЗРАБОТКА ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЕЙ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ



Из всех силикатных систем по физическим свойствам выделяются две: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$. При введении в их состав асбеста, обе системы образуют прочный слой с хорошей адгезией к древесине. Однако этого не достаточно для выбора основы ОП. Огнезащитными свойствами покрытий являются: теплоизоляционные свойства (низкая теплопроводность, температуропроводность), теплоёмкость, эндотермические процессы при нагревании покрытия, ввод антипиренов в состав покрытия, способность вспучиваться.

4.1. Исследование процесса вспучивания ксерогелей ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$

Вспучивание (вспенивание, расширение) при термической обработке покрытия позволяет значительно увеличить толщину, пористость, соответственно, уменьшить теплопроводность конечного продукта. Оно зависит от возможности прохождения в одном интервале температур процессов газообразования и размягчения покрытия [146-152].

Предварительными исследованиями установлена возможность вспучивания ксерогелями ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (табл. 3.3) Для изучения данных процессов в системах веществ использовался комплекс таких методов исследований как:

- рентгенофазовый анализ (РФА) даёт представление о структуре вещества посредством набора межатомных связей (рис. 3.4);
- дериватография (ДТА) позволяет выяснить тепловые эффекты процессов, проходящих при нагревании системы, потерю массы (рис. 3.5);
- петрография позволяет исследовать структуру кристаллов или макромолекул (рис. 3.6);
- метод термодинамического расчёта позволяет качественно определить вероятность химической реакции между компонентами системы.

На рис. 4.1 представлены кривые нагрева смеси солей натрия и калия. На кривой ДТА присутствует глубокий эндотермический эффект при 150 °С, сопровождающийся значительной потерей массы (до 45 %) (табл. 4.1). Согласно сведениям [114] и результатам рентгенофазового анализа можно предположить, что этот эффект соответствует удалению

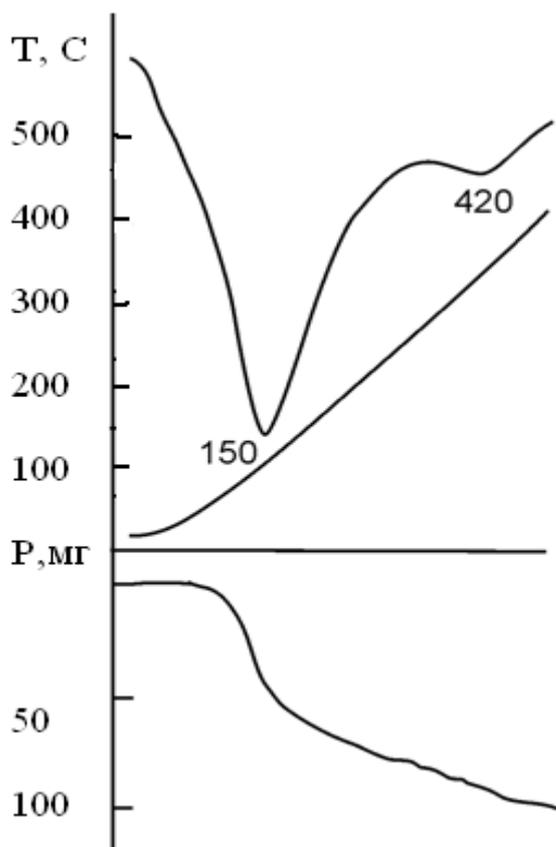


Рис.4.1. Дифференциально-термический анализ смеси карбоната калия и силиката натрия

кристаллогидратной воды из карбоната натрия, а также сопровождается разложением троны. Слабо выраженный эндотермический эффект при 420 °С сопровождается дополнительными потерями массы до 3 % и соответствует остаточному терморазложению троны до безводного карбоната натрия.

Результаты дифференциально-термического анализа согласуются с выводами РФА (рис. 4.2): при термообработке смеси до 500 °С происходит отщепление молекулы воды в водном карбонате натрия, что сопровождается на дифрактограмме появлением набора дифракционных максимумов, соответствующих безводному карбонату натрия и исчезновению характеристических максимумов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Интенсивность основных дифракционных максимумов троны несколько снижается, что можно

предположительно отнести к частичной потере солью кристаллогидратной воды. Интенсивность гало не изменяется (рис. 4.3).

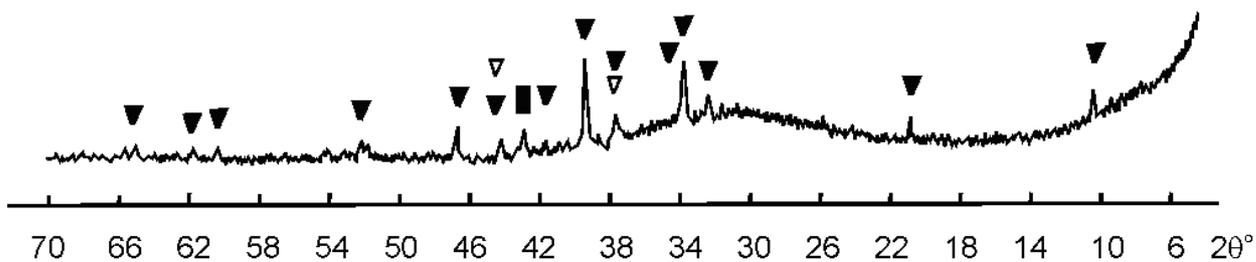


Рис. 4.2. Рентгенофазовый анализ карбоната калия и силиката натрия: ▼ – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ▽ – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ■ - Na_2CO_3

Таблица 4.1

Потери массы смеси солей натрия и калия при термообработке

Температура, °С	Потери массы		Прирост потерь, %
	мг	%	
100	5,1	5,0	0
150	45,9	45,4	40,4
200	61,2	60,6	15,2
250	71,4	70,7	10,1
300	78,2	77,4	6,4
350	86,7	85,8	8,4
400	88,4	87,5	1,7
450	95,2	94,3	6,8
500	100	100	5,4

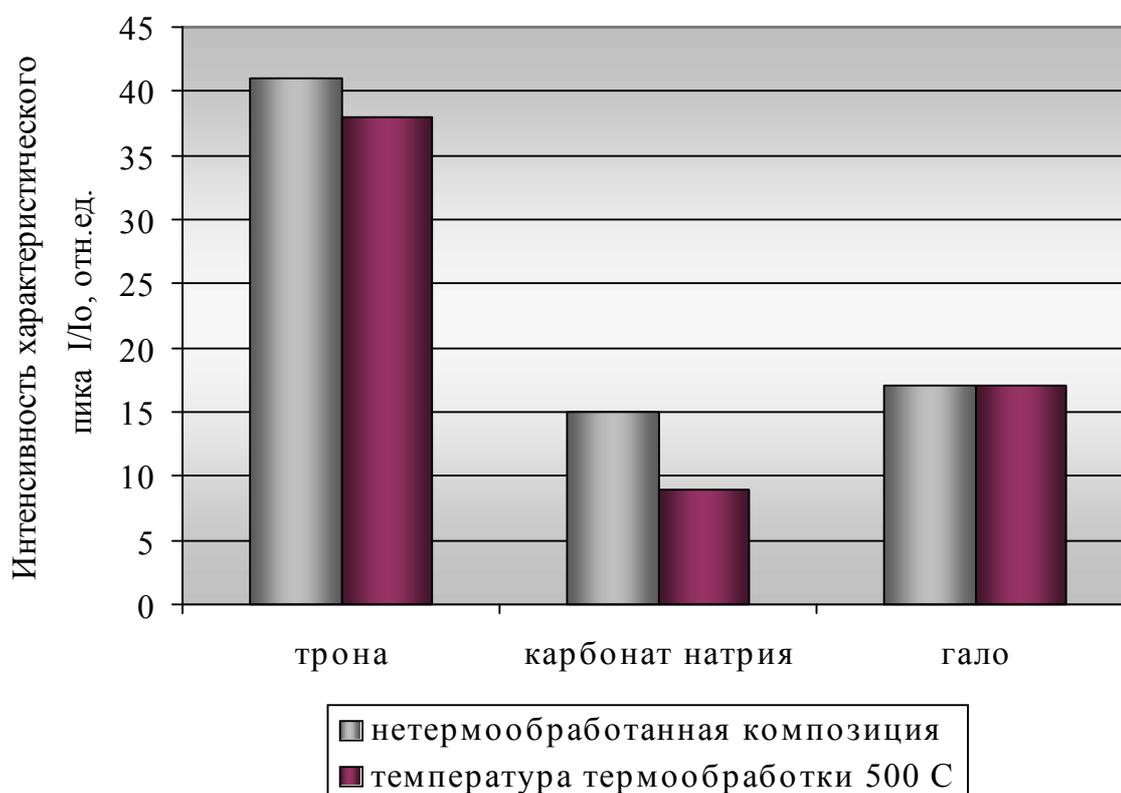


Рис.4.3. Изменение интенсивности характеристических дифракционных максимумов в зависимости от температуры термообработки ОП.

Межплоскостные расстояния, нм:

трона – 2,647, водный карбонат натрия – 2,37, гало – 3,40

Таким образом, было установлено, что при нагревании ксерогель вспучивается за счёт эндотермических процессов.

Важной составляющей исследования химической системы является расчёт термодинамических характеристик. Термодинамические исследования широко применяются для изучения различного рода систем, в том числе силикатных [153]. Так, при получении зависимости изменения энергии Гиббса (далее ΔG) исследуемой системы от температуры [155], можно судить о возможности протекания химической реакции в прямом или обратном направлении в исследуемом интервале температур. При температурах, которым соответствуют положительные значения ΔG , реакция в прямом направлении невозможна.

При исследовании ОП на основе ксерогеля ГОС с помощью химической термодинамики расчетным методом мы можем определить возможность протекания того или иного процесса, энергетический эффект, теоретически спрогнозировать возможность протекания процессов при нагревании покрытия.

Расчёт ΔG проводился для реакции химического преобразования в твёрдом покрытии при нагревании (3.3), используя термодинамические характеристики веществ (табл. 4.2). При этом учитывалось, что при нагревании ксерогеля происходит разложение карбоната с выделением газообразной составляющей, способствующей увеличению объёма покрытия.

Таблица 4.2

Стандартные термодинамические величины веществ [154]

Вещество	Энтальпия, кДж·моль ⁻¹	Энтропия, Дж·моль ⁻¹	Энергия Гиббса, кДж·моль ⁻¹	Коэффициенты уравнения, С _p , кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
				a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵
H ₄ SiO ₄	-1481,14	200,18	-1333,86	215,06	–	–
Na ₂ CO ₃	-1131,00	136,40	-1048,50	11,02	244,20	-4,98
Na ₂ SiO ₃	-1556,70	113,80	-1469,67	130,29	40,17	-27,07
CO ₂	-393,51	138,07	-394,38	44,14	9,04	-8,54
H ₂ Ог.	-241,82	188,72	-228,61	30,54	10,29	–
H ₂ Ож.	-285,83	69,91	-237,18	52,93	47,61	7,24

Согласно закону Гесса:

$$\Delta G_{\partial}^0 = \sum \Delta G_{i\partial}^0 - \sum \Delta G_{e\tilde{n}\partial}^0, \quad (4.1)$$

где ΔG_{∂}^0 – изменение энергии Гиббса системы вследствие реакции, кДж·моль⁻¹;

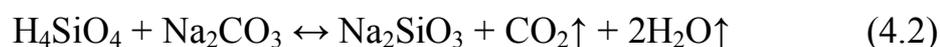
$\sum \Delta G_{i\delta}^0$ – сумма стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции, кДж·моль⁻¹;

$\sum \Delta G_{e\tilde{n}\tilde{o}}^0$ – сумма стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ реакции, кДж·моль⁻¹.

Отрицательное значение ΔG говорит о возможности протекания данной реакции в прямом направлении.

Повышение температуры во время пожара приводит к иницированию процессов, способствующих снижению температуры поверхности защищаемого материала. Термодинамический расчёт позволяет оценить вероятность протекания этих процессов при изменении температуры.

Химический процесс, проходящий в огнезащитном покрытии на основе ксерогеля при нагревании, описывается при помощи уравнения:



Расчёт ΔG для химической реакции (4.2) для интервала температур проведён согласно методике [155]:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{\text{пр.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх.}}^0, \quad (4.3)$$

где ΔH_p^0 – изменение энтальпии системы вследствие реакции, кДж·моль⁻¹;

$\sum \Delta H_{\text{пр.}}^0$ – сумма стандартных энтальпий образования продуктов реакции, кДж·моль⁻¹;

$\sum \Delta H_{\text{исх.}}^0$ – сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ реакции, кДж·моль⁻¹;

$$\Delta G_p^0 = \sum \Delta G_{\text{пр.}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх.}}^0; \quad (4.4)$$

$$\Delta a = \sum a_{\text{пр.}} - \sum a_{\text{исх.}}; \quad (4.5)$$

$$\Delta b = \sum b_{\text{пр.}} - \sum b_{\text{исх.}}; \quad (4.6)$$

$$\Delta c = \sum c_{\text{пр.}} - \sum c_{\text{исх.}}; \quad (4.7)$$

где a, b, c – коэффициенты в уравнениях зависимости теплоёмкости исходных веществ и продуктов от температуры.

$$\Delta H^0 = \Delta H_{p298}^0 - \Delta a \cdot 298 - 0,5\Delta b(298)^2 + \Delta c(298)^{-1}; \quad (4.8)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 - \Delta aT \ln T - 0,5\Delta bT^2 - 0,5\Delta cT^{-1} + yT, \quad (4.9)$$

где ΔH^0 – первая константа интегрирования;

ΔG_T^0 – энергия Гиббса системы при заданной температуре, кДж·моль⁻¹;

T – заданная температура, К

y – вторая константа интегрирования, которая при T = 298 К, находится по уравнению:

$$y = \frac{\Delta G_T^0 - (\Delta H^0 - \Delta aT \ln T - 0,5\Delta bT^2 - 0,5\Delta cT^{-1})}{T}. \quad (4.10)$$

Значения ΔG для исследуемого интервала температур представлены в табл. 4.3:

Таблица 4.3

ΔG для химической реакции (4.2) при повышении температуры

Температура, К	298	373	473	573	673	773	873	973	1073
Энергия Гиббса, кДж·моль ⁻¹	61,1	32,9	-1,54	-33,4	-63,1	-91,0	-117,0	-141,0	-164,0

Построив температурную зависимость ΔG процесса, проходящего при нагревании ОП на основе ксерогеля (рис. 4.4), можно заметить, что при температуре выше 470 К, продукты, образовавшиеся при нанесении покрытия, могут реагировать между собой с выделением газа, что способствует вспучиванию ОП и повышению его огнезащитных свойств.

Расчётным методом проведёно термодинамическое исследование процессов, проходящих при воздействии высоких температур на ксерогелевое ОП. Выяснено, что при температуре начала термодеструкции древесины ~200 °С и выше становится возможным протекание процессов вспучивания покрытия.

Исследование ОП под микроскопом показало присутствие стекловидного вещества, состоящего из мелких остеклованных частиц размером 3-5 мкм, объединенных в пористые агрегаты размером до 40-50 мкм (рис. 4.5). Диаметр пор в агрегатах составляет 5–10 мкм. Поры между агрегатами имеют размер 60–80 мкм. Реже встречаются отдельные крупные поры размером 150–300 мкм.

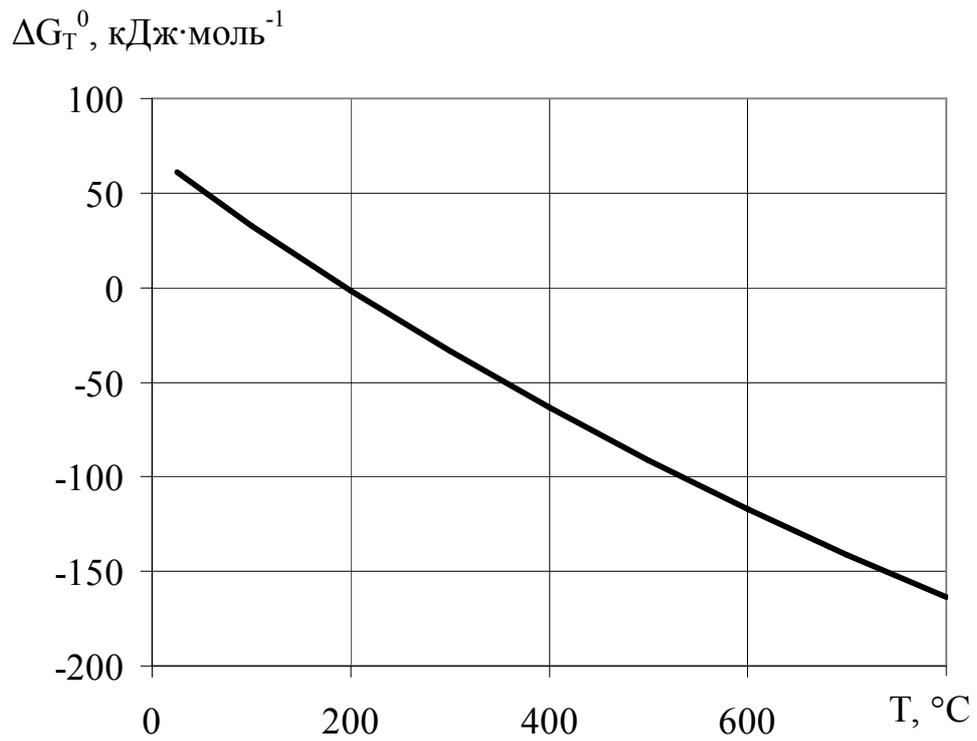


Рис. 4.4. Зависимость Энергии Гиббса системы от температуры



Рис. 4.5. Общий вид вспученного ксерогеля ГОС

На рис.4.5. показан срез термообработанного покрытия по дереву.

Под микроскопом видно, что поры, присутствующие в покрытии, по своим размерам подразделяются на три группы: мелкие, правильной сферической формы размером до 3 – 5 мкм, средние и крупные.

По-видимому, образование самых мелких пор связано с выделением углекислого газа при реакции кремниевой кислотой и карбоната калия. Эта реакция протекает достаточно медленно из-за ограниченного количества выделившейся в процессе гидролиза силиката натрия кремниевой кислоты, поэтому ярко выраженной коалесценции пузырьков газа в гелевой смеси не наблюдается. Средний размер пор образуется, по-видимому, при удалении из смеси физической воды, расположенной в пустотах между крупными глобулами геля. Крупные поры образуются вследствие коалесценции пор среднего размера в процессе термообработки.

Как видно на рис. 4.5, вспучивание ОП не приводит к его разрушению. Остеклованные частицы геля образуют плотный соединительный слой с деревянной поверхностью без сколов. Введение в состав геля вермикулита и асбеста не нарушает целостности покрытия.

Можно заключить, что последовательное прохождение указанных реакций обеспечивает контролируемое газовыделение при термообработке смеси и тем самым обеспечивает вспучивание и целостность ОП.

В работах [49] экспериментально доказано значительное снижение коэффициента вспучивания для ОП при низкой интенсивности нагрева. Из приведенной зависимости (рис. 4.6) видно, что энергия Гиббса снижается при росте температуры. Экспериментально был установлен коэффициент вспучивания ксерогеля ГОС при низкой интенсивности нагрева.

Образцы ксерогеля 70×70×3 мм помещались в муфельную печь при нормальных условиях. При включении муфельной печи скорость нагрева составляла 20 °С·мин.⁻¹. Образцы извлекали из муфельной печи при возрастании температуры на каждые 50 °С (рис. 4.6).



Рис. 4.6. Образцы ксерогеля ГОС при прогреве до температур, °С: 20, 150, 200, 250 соответственно

Установлено, что вспучивание ксерогеля происходит до в температурном промежутке 150 – 250 °С (рис. 4.7).

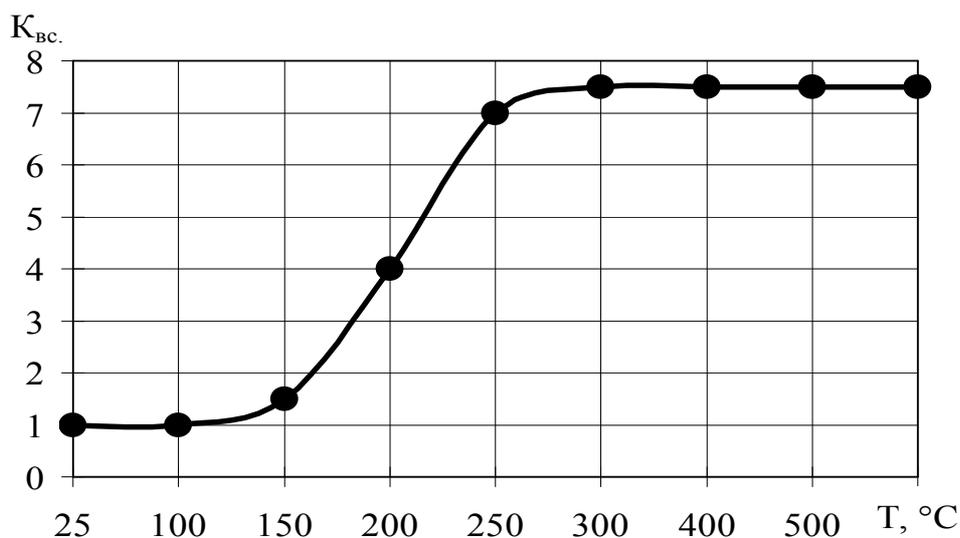
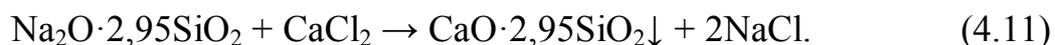


Рис. 4.7. Зависимость коэффициента вспучивания $K_{вс.}$ от температуры (при скорости нагрева $20 \text{ К}\cdot\text{мин.}^{-1}$)

Установлена возможность ксерогеля ГОС вспучиваться, как при пламенном воздействии, так и при росте температуры с небольшой скоростью. Коэффициент вспучивания $K_{вс.}$ при этом достигает 8. Температурный интервал вспучивания $150 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$., что подтверждено термодинамическим расчетом и экспериментально. Температура, при которой ксерогель начинает вспучиваться ниже температуры термодеструкции древесины.

4.2. Исследование ингибирующей составляющей механизма огнезащитного действия покрытий на основе ксерогелей гелеобразующих систем $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$

Гипотеза об ингибировании горения древесины компонентами ГОС основана на изменении процесса горения древесины некоторыми из компонентов. Так раствор K_2CO_3 более 20 % масс. имеет огнезащитные свойства для древесины [36]. ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$ перед нанесением на поверхность не имеет ингибиторов горения, способных существенно повлиять на процесс термического разложения древесины, однако при нанесении происходит реакция:



В результате реакции (4.11) в геле образуется раствор NaCl , который, по данным [36], обладает огнезащитными свойствами.

Эффективность пропитывания древесины растворами солей K_2CO_3 и NaCl увеличивается вследствие увеличения времени воздействия

раствора на поверхность за счёт удержания жидкости гелем и продолжительным процессом образования ксерогеля [107].

Для проведения исследований использовался метод термогравиметрических исследований в установке ОТМ-2. При установлении температуры $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$ в горловине керамической трубы в неё помещался обработанный образец древесины размерами $30 \times 60 \times 150$ на расстоянии 60 мм выше горелки торцом вниз. Ксерогелевые покрытие наносилось толщиной 2-2,5 мм с помощью установки с пневмораспылом. В раствор катализатора гелеобразования добавлялся наполнитель, препятствующий растрескиванию покрытия при сушке. После высыхания КП счищались с поверхности. Огнезащитный пропитывающий состав ДСА-2 наносился согласно инструкции. Температура и масса фиксировались каждые 5 секунд. На рис. 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 представлено среднее арифметическое исследования трёх образцов обработанных указанными средствами огнезащиты.

Огнезащитную эффективность обработки оценивали по следующим критериям:

- характер зависимостей температуры и массы от времени проведения испытаний;

- ЭО – время до достижения температуры дымовых газов в горловине зонты термогравиметрической установки 205°C , мин.;

- ГОЭ – потеря массы образца через 2 мин. термогравиметрического испытания (соответствует группе огнезащитной эффективности по [2]), %;

- Ia гр. – время до потери 5 % массы образцом (Ia подгруппе огнезащищённой древесине по эффективности огнезащиты в соответствии с [64]), мин.;

- Ib гр. – время до потери 7 % массы образцом (Ib подгруппе огнезащищённой древесине по эффективности огнезащиты в соответствии с [64]), мин.;

- Iv, I гр. – время до потери 9 % массы образцом (соответствует Iv подгруппе огнезащищённой древесины по эффективности огнезащиты [64], I группе огнезащитной эффективности средств огнезащиты древесины в соответствии с [2]);

- ГОД – температура через 2 мин. огневого воздействия, $^\circ\text{C}$;

- T_{max} – максимальная ТДГ, $^\circ\text{C}$;

- t_{Tmax} – время достижения максимальной температуры дымовых газов.

Для сравнительного анализа и оценки наличия ингибирующей составляющей механизма огнезащитного действия ксерогелевых покрытий были исследованы образцы древесины необработанной

(рис. 3.15). и обработанные сертифицированным в Украине составом пропитывающего действия ДСА-2 [3] (рис. 4.9).

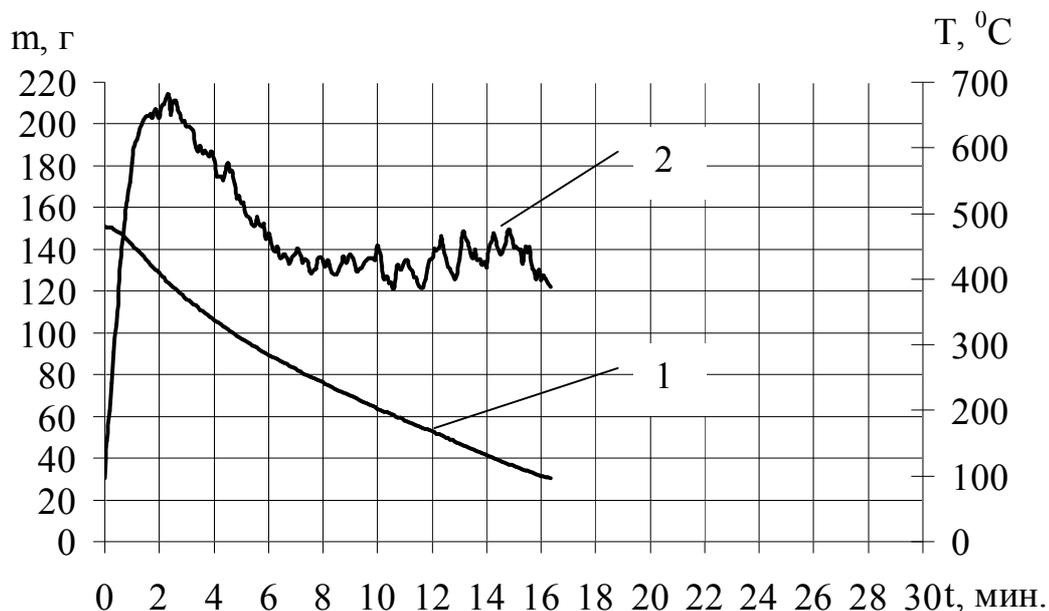


Рис. 4.8 Зависимость массы и температуры в верхнем патрубке зонта керамической трубы образца древесины при его сгорании: 1 - масса образца; 2 –ТДГ

Зависимость температуры дымовых газов характеризуется наличием одной экстремальной области максимума в пределах 2 -3 мин. исследования. После чего температура устанавливается практически постоянной. Для древесины характерен интенсивный рост температуры и потеря массы. Можно выделить этап прогрева верхнего слоя первые 15-20 с. Потеря массы на этом этапе не существенна, однако ТДГ на 15 с. значительно превышала 205 °С, что свидетельствует о начале выгорания древесины, выделении горючих продуктов на начальных этапах параллельно с сушкой. Максимальная температура 680 °С достигается уже на 2,33 мин. после чего происходит спад температуры, что говорит об образовании на поверхности древесины угольного остатка верхнего слоя, который в свою очередь обладает огнезащитными свойствами и по мере его утолщения процесс горения становится более сложным, а следовательно менее интенсивным. После 15 мин. исследований образец потерял более 80 % массы, температура при этом не опускалась ниже 400 °С, что говорит о постоянном экзотермическом процессе угольного остатка.

Зависимость температуры дымовых газов для ДСА-2 (рис. 4.9) характеризуется наличием трёх экстремальных областей максимума, которые говорят о нескольких стадиях процесса горения. Интенсивность потери массы соответствует росту температуры, что говорит о

термодеструкции древесины с образованием горючих продуктов на этих этапах.



Рис. 4.9 Зависимость массы и температуры в верхнем патрубке зонта керамической трубы образца древесины обработанного ДСА-2 при его сгорании: 1 - масса образца; 2 – температура

Многостадийность процесса обусловлена тем, что пропитанная древесина занимает порядка 1-3 мм верхнего слоя древесины в зависимости от расположения волокон к плоскости обработки [3, 52]. Образец в установке находится торцом вниз, наиболее интенсивное воздействие пламени направлено на глубокопропитанную древесину.

Анализируя зависимости испытания древесины обработанной пропиточным средством ДСА-2 нужно отметить высокие показатели параметров оценки групп огнезащитной эффективности [2]. При 2 мин. испытания потеря массы составила 5,2 %, что в 1,8 раз выше установленного для первой группы значения 9 %, однако ТДГ значительно превышает 220 °C, что не даёт Ia подгруппу огнезащищённой ДСА-2 древесине. Обработка древесины ДСА-2 снизила ТДГ в 2,35 раза по сравнению с необработанной древесиной. ЭО для ДСА-2 составляет 24 с., что более чем в 2 раза больше чем у древесины (табл. 4.12). ТДГ достигает максимума начиная с 19 мин. В этот период интенсивность потери массы значительно увеличивается, что говорит о прекращении огнезащитного действия состава. Температура в этой области достигает 580 °C. Таким образом, пропитывающее средство оказывает влияние на процесс горения 19 мин., однако оно не препятствует экзотермическим процессам в древесине при нагревании, а только замедляет их интенсивность.

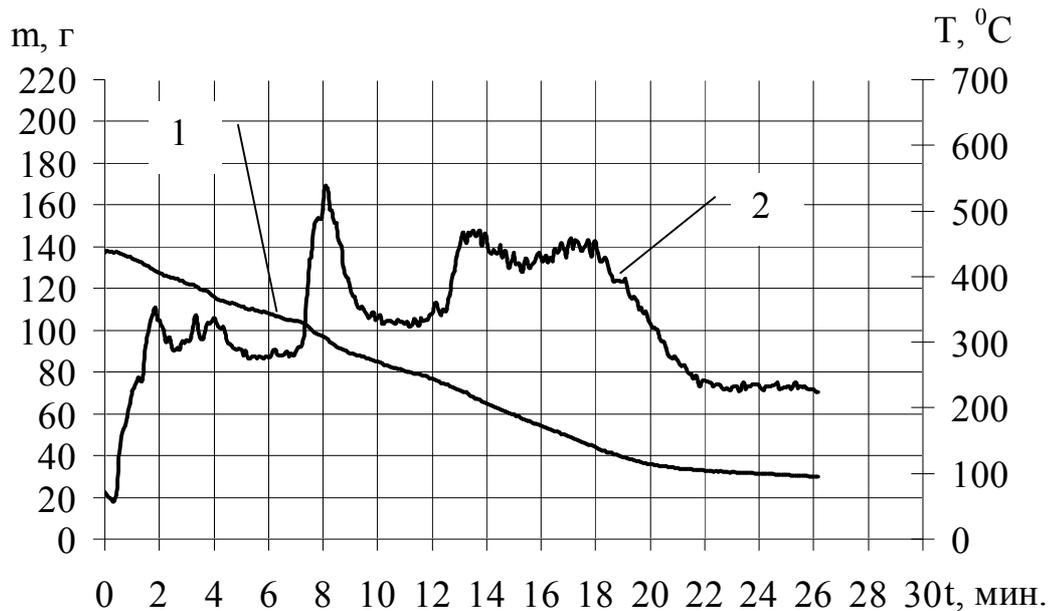


Рис. 4.10 Зависимость массы и ТДГ образца древесины после удаления ксерогелевого слоя ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ при его сгорании: 1 - масса образца; 2 – температура

Зависимость изменения ТДГ для образца древесины после удаления ксерогеля ГОС (рис. 4.10) имеет три экстремальные области максимумов, наибольшая из которых характеризуется пиком на 8 мин. исследования и соответствует температуре 538 °С.

Характер зависимости ТДГ схож с зависимостью для ДСА-2. Однако за 2 мин. воздействия ТДГ достигла 334 °С. Этот показатель на 60 °С негативнее, чем для огнезащитного пропитывающего средства, но в 2 раза больше, чем для необработанной древесины. Максимальная ТДГ достигает 538 °С., что несколько меньше, чем для древесины обработанной огнезащитным пропитывающим средством. Время достижения максимума ТДГ в 2,2 раза меньше, чем у ДСА-2, однако в 3,5 раза больше чем у необработанной древесины табл. 4.4.

При исследовании древесины после удаления ксерогеля ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$ (рис. 4.11), установлен сходный характер зависимости ТДГ с зависимостью для ДСА-2 и для ксерогеля ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$. Наличие экстремальных областей говорит о влиянии солей ГОС на процессы горения древесины.

Исходя из установленных критериев, изложенных в табл. 4.4, можно заключить, что древесина после удаления ГОС схожа по своим огнезащитным свойствам с древесиной огнезащищённой пропитывающим средством ДСА-2 и значительно превосходит незащищённую древесину.

Таблица 4.4

Критерии эффективности огнезащитной обработки

Огнеза- щитное средство	2 мин.		t, мин. для $\Delta m, \%$			t, мин. для T, °C				$T_{\max},$ °C	$t_{T_{\max}},$ МИН.
	$\Delta m, \%$	$T_{\max},$ °C	5	7	9	205	220	250	350		
	ГОЭ	ГОД	Ia	Iб	Iв, I	ЭО	Ia	Iб	Iв, I		
-	14,75	646,4	0,9	1,1	1,33	0,17	0,21	0,27	0,45	680	2,33
ДСА-2	5,2	275	2,92	3,75	4,5	0,2	0,42	0,7	3,5	580	19
$K_2CO_3^*$	7,01	334	1,5	2	2,6	0,9	1	1,37	1,83	538	8,1
$CaCl_2^{**}$	4	395,92	2,2	2,6	3,25	0,6	0,7	0,8	1,7	532	9,6

* K_2CO_3 —древесина после удаления с поверхности ксерогеля ГОС $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - K_2CO_3$;

** $CaCl_2$ – древесина после удаления с поверхности ксерогеля ГОС $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$

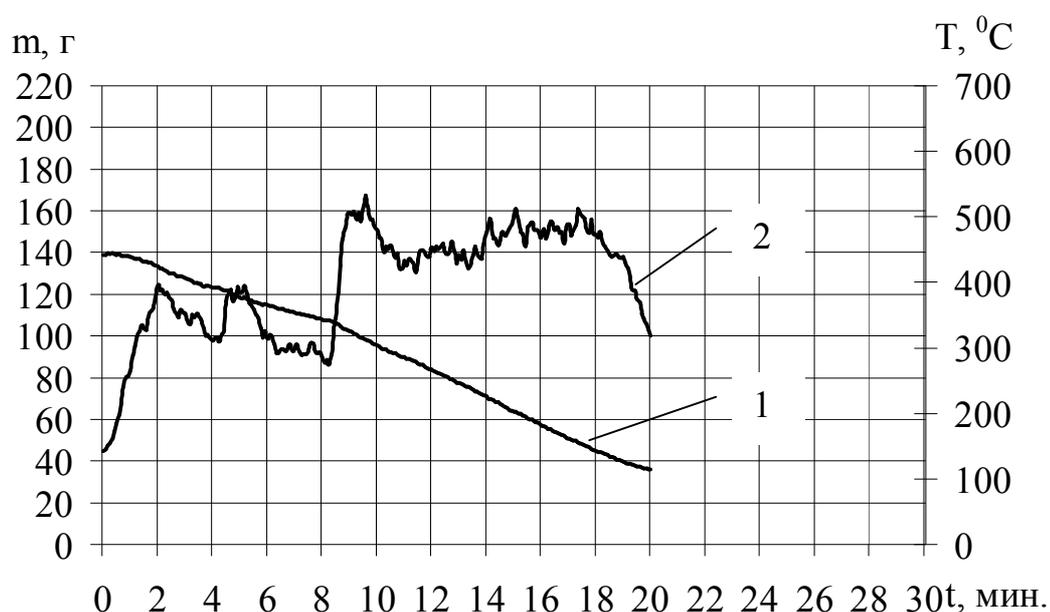


Рис. 4.11 Зависимость массы и температуры в верхнем патрубке зонта керамической трубы образца древесины после удаления ксерогеля ГОС $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$ при его сгорании: 1 - масса образца; 2 – температура

Таким образом, установлен механизм ингибирующего действия в огнезащитном действии покрытий на основе ксерогелей ГОС $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - K_2CO_3$, $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$.

4.3. Исследование эффективности огнезащиты ксерогелей систем $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - CaCl_2$, $Na_2O \cdot 2,95SiO_2 - K_2CO_3$

Экспериментальное исследование ЭО проводилось согласно симплекс-решётчатого плана 4-го порядка. Были получены зависимости ЭО от составов ГОС согласно гравиметрическому методу исследования. Интервалы варьирования концентраций отвечают нижнему и верхнему

пределам образования ксерогелевого слоя с адгезией не выше 3 баллов (табл. 3.9).

Для ксерогелей ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$ было исследовано 15 точек согласно плану. На рис. 4.12 графически представлен эксперимент в 15 точке плана. Из графиков видно время до нагревания дымовых газов свыше 205°C .

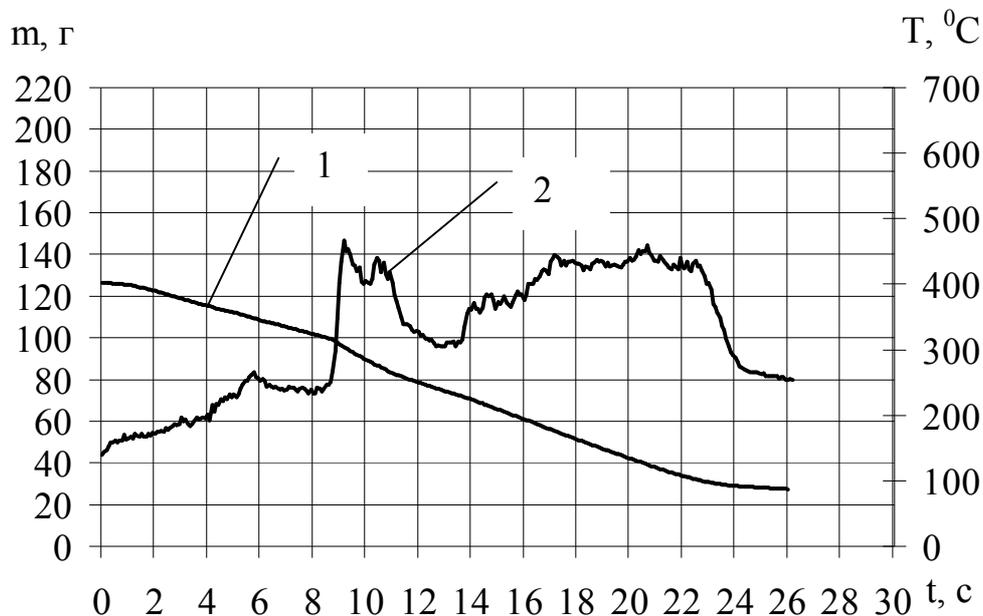


Рис. 4.12 Графическое изображение термогравиметрического исследования в точке 15 плана ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$: 1 – масса образца; 2 – ТДГ.

Аналогичный график получен в каждой точке симплекс-решётчатого плана, установлено время достижения температуры дымовых газов свыше 205°C . В результате математических операций получена зависимость времени достижения температуры дымовых газов от концентраций компонентов в ГОС:

$$\begin{aligned} \tau_{205^\circ\text{C}}(\text{CaCl}_2) = & 5 - 2,33x_2 - 4,66x_2(1 - x_1 - x_2) + 1,98x_1x_2 + \\ & + 9,79x_2(1 - x_1 - x_2)(1 - x_1 - 2x_2) - 11,55x_1x_2(x_2 - x_1) + \quad (4.12) \\ & + 4,45x_2(1 - x_1 - x_2)(1 - x_1 - 2x_2)^2 - 18,59x_1x_2(x_2 - x_1)^2 + \\ & + 9,89x_1^2x_2(1 - x_1 - x_2) + 3,01x_1x_2(1 - x_1 - x_2)^2 - 5,76x_1x_2^2(1 - x_1 - x_2) \end{aligned}$$

Графически данную зависимость можно представить в виде диаграммы «состав-свойство» для трёхкомпонентных систем (треугольник Гиббса-Розебома) (рис. 4.13 а) или трёхмерного графика (рис. 4.13 б)

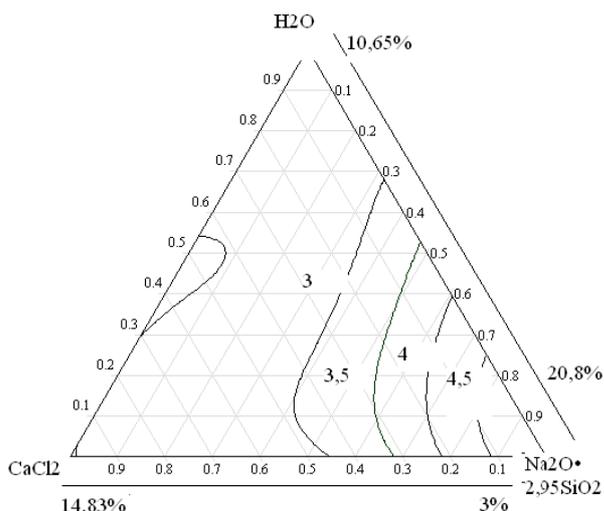


Рис. 4.13 а Диаграмма «состав-ЭО» для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$: цифрами в треугольнике указаны зоны между изолиниями, в которых время не превышает указанного.

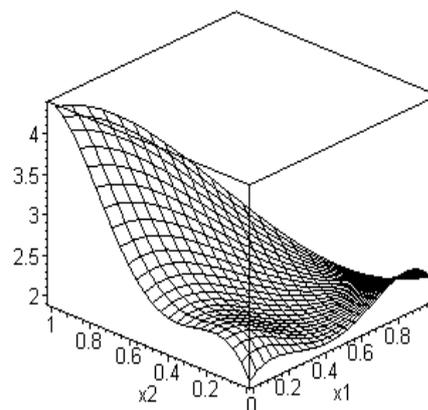


Рис. 4.13 б Зависимость ЭО от концентраций солей в ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$: x_1 - концентрация CaCl_2 в кодированном виде; x_2 - концентрация $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ в кодированном виде.

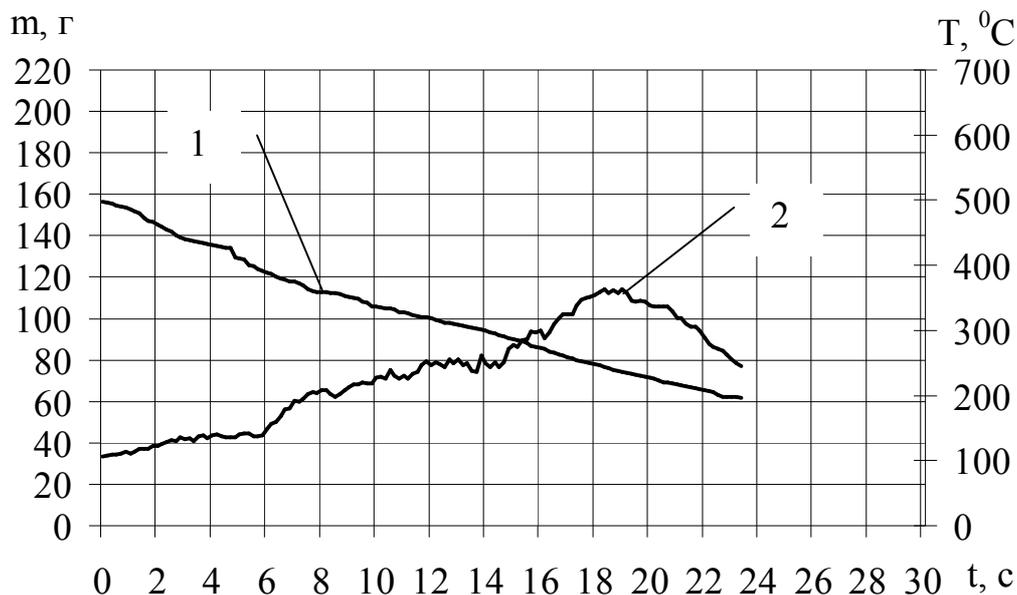


Рис. 4.14. Графическое изображение термогравиметрического исследования в центре плана для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$: 1 – масса образца; 2 – ТДГ.

Для определения наиболее эффективного состава ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$ найдём максимум функции отклика (4.12):

$$\max \tau_{205^{\circ}\text{C}}(\text{CaCl}_2) = 4,73 \text{ мин.} \quad (4.13)$$

Для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ эксперимент в контрольной точке приведён на графиках рис. 4.14.

Для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ получена зависимость времени достижения температурой дымовых газов 205°C :

$$\begin{aligned} \tau_{205^{\circ}\text{C}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = & 5,20 - 4,73 \cdot x_1 - 3,77 \cdot x_2 + 0,26 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1 - x_2) - \\ & - 0,46 \cdot x_2 \cdot (1 - x_1 - x_2) + 2,88 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,35 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1 - x_2) \cdot (2 \cdot x_1 + x_2 - 1) - \\ & - 6,32 \cdot x_2 \cdot (1 - x_1 - x_2) \cdot (1 - x_1 - 2 \cdot x_2) + 2,45 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_2 - x_1) - \\ & - 1,36 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1 - x_2) \cdot (2 \cdot x_1 - 1 + x_2)^2 + 10,75 \cdot x_2 \cdot (1 - x_1 - x_2) \cdot (1 - x_1 - 2 \cdot x_2)^2 + \\ & + 9,01 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_2 - x_1)^2 - 37,55 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot (1 - x_1 - x_2) + 11,16 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (1 - x_1 - \\ & x_2)^2 + + 1,63 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot (1 - x_1 - x_2), \end{aligned} \quad (4.14)$$

На рис. 4.15 представлено графическое изображение функции отклика (4.14):

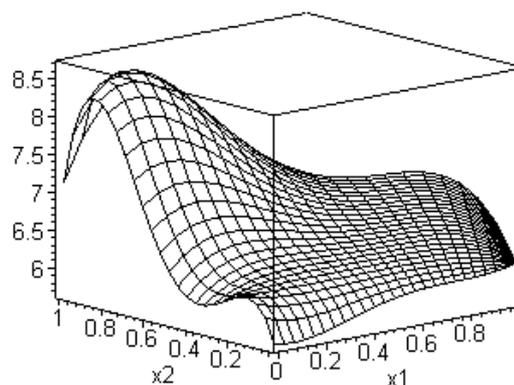
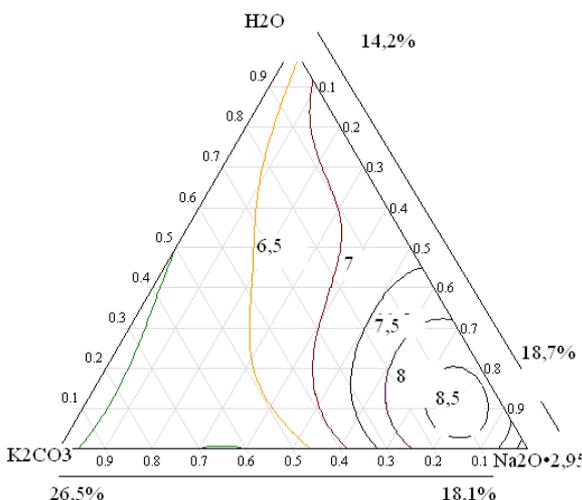


Рис. 4.15 а Диаграмма «состав-ЭО» для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$: цифрами в треугольнике указаны зоны между изолиниями, в которых время не превышает указанного в минутах.

Рис. 4.15 б Зависимость эффективности огнезащиты от концентраций солей в ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$: x_1 - концентрация K_2CO_3 в кодированном виде; x_2 - концентрация $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2$ в кодированном виде.

Для определения наиболее эффективного состава ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ найдём максимум функции отклика (4.14):

$$\max \tau_{205^{\circ}\text{C}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 8,62 \text{ мин.} \quad (4.15)$$

Из выражений (4.13) и (4.15) видно, что эффективность огнезащиты

ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ значительно выше эффективности огнезащиты ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2$, что позволяет нам сделать вывод о значительном превосходстве ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ как основы огнезащитного средства для древесины повышенной эффективности.

4.4. Выбор наполнителя огнезащитного покрытия

Крупнозернистые наполнители в огнезащитном покрытии играют двоякую роль – во-первых, они способствуют уменьшению усадок при сушке покрытия, во-вторых, они могут уменьшить теплопроводность такого покрытия. Уменьшить теплопроводность могут только пористые или полые наполнители. Кроме того, наполнители должны обладать высокой огнестойкостью. Еще одним свойством, которым желательно обладать наполнителю является его способность вспучиваться при относительно небольших температурах (100–200 °С) [156]. С учетом вышесказанного были опробованы такие крупнозернистые наполнители: вспучивающийся графит, вспученный перлит, вспученный и не вспученный вермикулит (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Наполнители теплоизоляционных систем

Наименование	Насыпная плотность, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	Пикнометрическая плотность, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Предел введения в Г, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$
1. Перлит	650	758	0,25	165
2. Вермикулит вспученный	200	263	0,27	140
3. Вермикулит невспученный	1125	1843	0,25	350
4. Терморасширяющийся графит	860	964	0,39	280

Эти вещества уже были предложены ранее как наполнители для формирования ОП и огнеупорных, теплостойких материалов [156].

Для ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ с концентрациями компонентов ГОС соответствующих максимальной ЭО, было исследовано влияние наполнителей на огнезащитные свойства.

Для каждого наполнителя были установлены: пределы содержания в растворе Г, насыпная плотность и пикнометрическая плотности (удельная масса в растворе Г) (табл. 4.5).

Предел содержания в растворе Г. При распылении раствора в его состав вводился наполнитель с пошаговым увеличением его количества – $5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Введение наполнителя приостанавливалось при

неудовлетворительном распыле Г. Пределом насыщения раствора наполнителем, считалась его суммарная масса на момент предпоследнего введения.

Насыпная плотность по [157].

Насыпную плотность наполнителя следует отличать от средней плотности сыпучего материала (удельного веса) ρ .

Определение пикнометрической плотности наполнителя [157]. В стеклянный мерный цилиндр насыпали порцию исследуемого наполнителя весом 100 г, затем наливали раствор Г объемом 1 л. После тщательного перемешивания измеряли объем суспензии V, л. Плотность материала частиц подсчитывали по формуле:

$$\rho = 100 \cdot (V - 1)^{-1}.$$

Пикнометрическая плотность учитывалась для регулирования расходов компонентов ГОС при нанесении покрытий.

Исследования проводились для наибольшего возможного количества вводимого наполнителя в раствор Г.

Критерием выбора наполнителя являлась степень влияние на ЭО КП. Анализ ЭО покрытия при разных наполнителях (рис. 4.16) показал, что вспучивающиеся наполнители вермикулит и графит не проявили теплоизоляционные свойства, они практически не вспучились, ЭО отличалась от ксерогеля незначительно. Отсутствие вспучивания наполнителей объясняется твердостью каркаса ксерогеля.

Заранее вспученные наполнители обеспечили увеличение ЭО. Вспученный вермикулит проявил в составе ГОС высокие огнезащитные свойства.

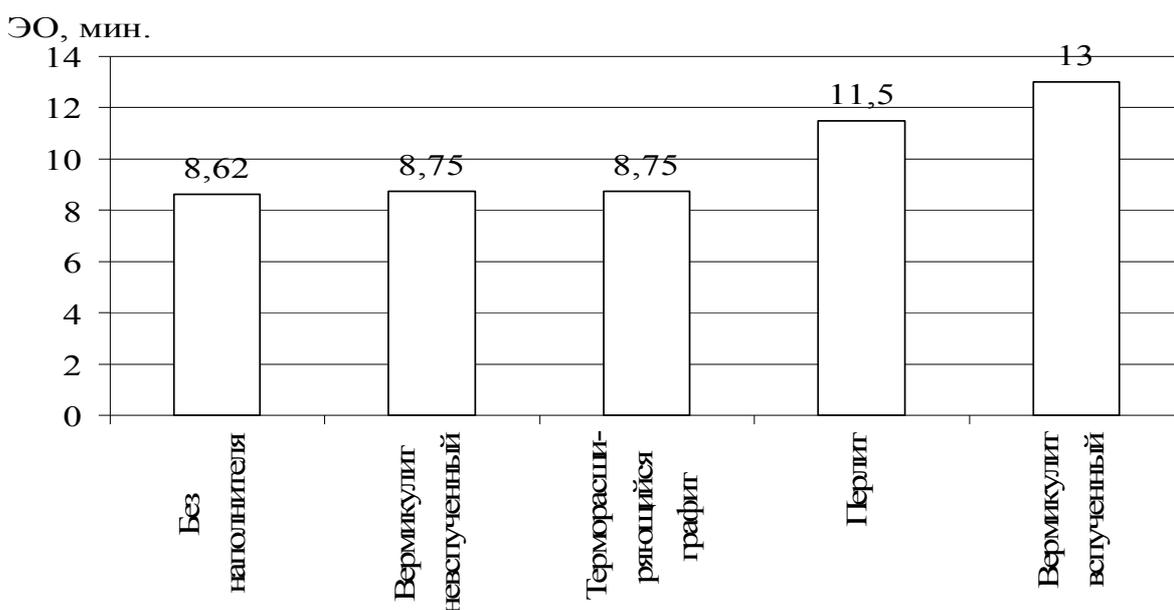


Рис. 4.16 Зависимость ЭО от вводимого в состав ГОС наполнителя

Введение наполнителя и армирующих добавок позволило обеспечить отсутствие растрескивания силикатных композиций при естественной сушке. В тоже время все вспучивающиеся материалы в случае их введения в силикатные композиции либо существенно не вспучивались, либо вызывали растрескивание ОП при огневом воздействии на него. Вспученный вермикулит обеспечивал высокую стойкость сухого покрытия при огневом воздействии, асбест обеспечивал сохранение целостности покрытия при сушке и огневом воздействии.

4.5. Выбор состава покрытия на основе силиката с наилучшими огнезащитными свойствами

Для дальнейших исследований была выбрана ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ с наполнителями асбест (волокнистый) и вспученный вермикулит (крупнозернистые). Первоначально необходимо было определить границы содержания каждого компонента покрытия, которые обеспечивают быстрое гелеобразование и возможность подачи таких композиций с помощью пневматического распыления.

Для определения количественного состава ОП на основе ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ были проведены экспериментальные исследования влияния концентраций компонентов покрытия на его ЭО. Исследования проводились аналогично методике исследований в установке ОТМ-2. Толщина покрытия составляла – 1,5 мм. После сушки, образцы исследовались на термогравиметрической установке [105].

Обработка полученных результатов выполнена с использованием методов теории планирования эксперимента [158]. По результатам предварительных исследований было установлено, что наибольшее влияние на огнезащитную эффективность оказывают четыре фактора [88-90, 158]: концентрация раствора K_2CO_3 , содержания асбеста и вермикулита в растворе силиката натрия и соотношение расходов наносимых растворов гелеобразователя и катализатора гелеобразования. С учётом химической совместимости компонентов покрытия, условиями быстрого гелеобразования и возможности нанесения были определены уровни варьирования этих факторов (табл. 4.6).

План-матрица эксперимента типа 2^4 была составлена следующим образом: для x_1 уровни чередуются в каждом опыте, для x_2 – через два опыта, для x_3 – через четыре, для x_4 – через восемь. План-матрица представлена в табл. 4.7. Приведенный план позволяет проводить независимую оценку коэффициентов уравнения регрессии, он представляет собой расширенную матрицу, так в ней имеются столбцы, позволяющие оценить коэффициенты регрессии при взаимодействии факторов.

Таблица 4.6

Уровни варьирования факторов

Факторы	Кодовое обозначение	Нулевой уровень $x_i = 0$	Интервал варьирования	Максимальный уровень $x_i = 1$	Минимальный уровень $x_i = -1$
Содержание асбеста, г/л	x_1	45	15	60	30
Содержание вермикулита, г/л	x_2	55	15	70	40
Концентрация K_2CO_3 , %	x_3	36	6	42	30
Соотношение расходов, %	x_4	2	1	3	1

Таблица 4.7

Условия и результаты опытов по исследованию огнезащитного действия покрытия на основе гелеобразующей системы $Na_2O \cdot 2,95 SiO_2 - K_2CO_3$

x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_1 x_4$	$x_2 x_3$	$x_2 x_4$	$x_3 x_4$	F
-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	195
+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	210
-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	211,5
+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	270
-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	297,5
+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	240
-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	270
+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	370
-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	205
+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	260
-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	305
+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	250
-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	310
+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	300
-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	310
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	340

Оценка ошибки эксперимента была проведена по результатам семи параллельных опытов в центре плана (табл. 4.8). Среднее значение результатов опытов в центре плана составляет 280,71.

Таблица 4.8

Результаты опытов в центре плана по исследованию ЭО покрытия на основе ГОС $Na_2O \cdot 2,95 SiO_2 - K_2CO_3$

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7
Результат	280	270	275	290	285	265	300

Проверка гипотезы о значимости квадратичных эффектов в модели проводилась с помощью неравенства:

$$|\bar{F}_{\text{ц.п.}} - b_0| < t_{(0.05;6)} \cdot s_y \cdot \sqrt{\frac{n_0 + N}{n_0 \cdot N}}, \quad (4.16)$$

где $\bar{F}_{\text{ц.п.}}$ – среднее значение результатов опытов в центре плана; b_0 – оценка, полученная по результатам эксперимента в ядре плана, равная 271,5; s_y – оценка дисперсии ошибок опытов, которая определялась по результатам семи параллельных опытов в центре плана; $t_{(0.05;6)}$ – значение коэффициента Стьюдента при 6 степенях свободы; N – количество вычислительных процедур для плана 2^4 ; n_0 – количество опытов в центре плана.

При $s_y = 12,05$ и $t_{(0.05;6)} = 2,45$ неравенство (4.16) выполняется, следовательно, квадратичные эффекты не являются статистически значимыми, поэтому математическая модель может быть представлена в виде неполного квадратного уравнения.

Выполнив расчет значений коэффициентов регрессии и оценив их значимость по критерию Стьюдента [88], было получено уравнение регрессии:

$$F = 271,5 + 8,5 \cdot x_1 + 19,3 \cdot x_2 + 33,2 \cdot x_3 + 13,5 \cdot x_4 + \\ + 8,2 \cdot x_1 \cdot x_2 - 7,6 \cdot x_1 \cdot x_4 + 16,5 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 16,9 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \quad (4.17)$$

Проверка адекватности полученной модели по критерию Фишера дала положительный результат.

Анализ выражения (4.17) показал, что при нулевых значениях всех факторов, показатель огнезащитной эффективности равен 271,5 с. Увеличение значений концентраций первых трех компонентов покрытия ведет к увеличению значения функции отклика. При этом наибольший эффект вносит изменение концентрации K_2CO_3 . Значительное влияние на исследуемый показатель оказывает также концентрация вермикулита, это подтверждается тем, что оценки при взаимодействии факторов выше там, где присутствует x_2 .

Исследуем выражения (4.17) на экстремум. Запишем частные производные по всем переменным:

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = 8,5 + 8,2 \cdot x_2 - 7,6 \cdot x_4 + 16,5 \cdot x_2 \cdot x_3 - 16,9 \cdot x_2 \cdot x_4;$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_2} = 19,3 + 8,2 \cdot x_1 + 16,5 \cdot x_1 \cdot x_3 - 16,9 \cdot x_1 \cdot x_4;$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_3} = 33,2 + 16,5 \cdot x_1 \cdot x_2;$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_4} = 13,5 - 7,6 \cdot x_1 - 16,9 \cdot x_1 \cdot x_2.$$

Приравняв правые части полученных выражений нулю, получим систему уравнений, решением которой будет точка с координатами (6,25; -0,32; 0,59; 1,25). Так как значения первой и четвертой координаты больше единицы, то стационарная точка находится за пределами области определения модели (4.17). Для поиска максимального значения функции в исследуемом интервале параметров функции (4.17) проведем процедуру пошагового перебора по всем четырем координатам.

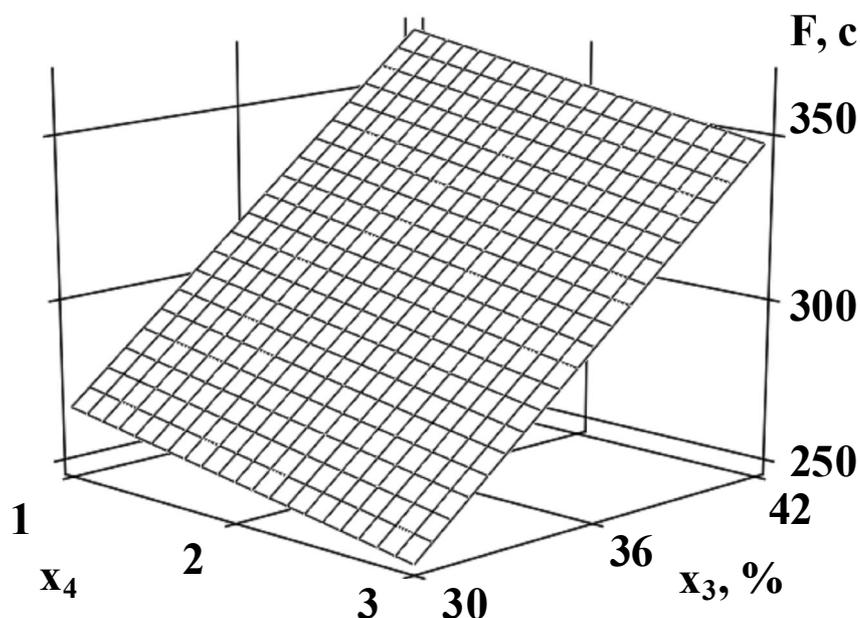


Рис. 4.17. Зависимость огнезащитной эффективности от концентрации K_2CO_3 и соотношения расходов гелеобразующих компонентов.

В результате расчетов установлено, что максимальная ЭО достигается при максимальных значениях трех первых параметров и минимальном значении четвертого (рис. 4.17).

На основании экспериментальных исследований огнезащитного действия покрытия на основе ГОС $Na_2O \cdot 2,71 SiO_2 - K_2CO_3$ установлена

количественная взаимосвязь между её показателем эффективности огнезащиты и концентрациями компонентов. Для повышения огнезащитной способности гелеобразующей системы целесообразно увеличивать концентрацию карбоната калия, а с учетом соблюдения условий гелеобразования из растворов K_2CO_3 и $Na_2O \cdot 2,95SiO_2$ соотношение их объемов должно быть 1:1.

Получена огнезащитная композиция на основе силиката (СК-1), состоящая из двух компонентов:

Компонент 1 (КГ): раствор карбоната калия в воде (40 % масс.);

Компонент 2 (Г с наполнителями): жидкое натриевое стекло (30 % масс.), вермикулит вспученный (70 г/л), асбест (60 г/л).

Компоненты наносятся одновременно из двух пульверизаторов с одинаковым объёмным расходом (производительностью) обеспечивая их смешивание при попадании на защищаемую поверхность.

РАЗДЕЛ 5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПОКРЫТИЯ СК-1. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ

5.1. Экспериментальное исследование температуропроводности огнезащитного покрытия СК-1.

При огнезащите древесины необходимо обеспечить достаточное время до достижения защищаемой поверхностью температуры выделения горючих продуктов термодеструкции. Критерием выбора толщины слоя покрытия СК-1 стало время достижения верхним слоем древесины температуры 200 °С. При определении группы огнезащитной эффективности средства [2] и подгруппы огнезащищённой древесины по эффективности огнезащиты [64] огневое воздействие на испытуемый образец производится в течении 2 мин. Для объективной оценки огнезащиты поверхности древесины при воздействии открытого пламени на поверхность покрытия разработан метод, основанный на измерении температуры поверхности под покрытием.

Для измерения температуры защищаемой поверхности, внешней поверхности покрытия и источника тепла (пламени), была создана установка, представленная на рис. 4.

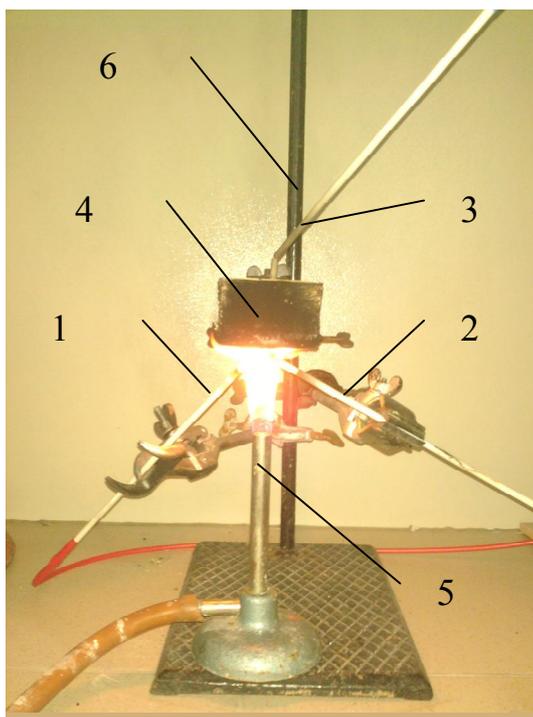
Установка состоит из трёх термопар, лабораторного комплекса ITM Labs. В отверстие в образце помещалась термопара 1 так, чтоб сплав находился в непосредственном контакте с покрытием, для измерения температуры защищаемой поверхности. Сплав термопары 2 находился во внешнем слое покрытия. Термопара 2 крепилась на подвижном шарнире для компенсации перемещения наружного слоя покрытия при вспучивании. Термопара 3 находилась непосредственно в пламени.

Каждое измерения проводилось на трёх образцах с последующим выводом усреднённых значений в виде кривых (рис. 5.1).

Для исследований использовались образцы, приготовленные и покрытые составом СК-1 согласно [2]. При обработке образцов толщина слоя покрытия варьировалась от 1 мм до 3 мм через 0,5 мм.

В результате испытаний для покрытий каждой толщины были получены зависимости температур от времени (рис. 5.2).

Известно, что критическая температура для древесины с точки зрения её пожарной опасности 200-250 °С. При этой температуре происходит термодеструкция древесины с выделением горючих продуктов.



- 1 – термопара в пламени;
- 2 – термопара на поверхности покрытия;
- 3 – термопара на поверхности древесины;
- 4 – испытуемый образец древесины;
- 5 – горелка (пропан-бутан);
- 6 - штатив

Рис. 5.1. Установка для измерения температур защищаемой поверхности, поверхности покрытия и источника тепла

Анализируя зависимость времени достижения древесиной температуры 200 °С от толщины покрытия (рис. 5.3), видим, что при минимальной толщине покрытия 1 мм, древесина достигает критической температуры только через 2,2 мин. [159].

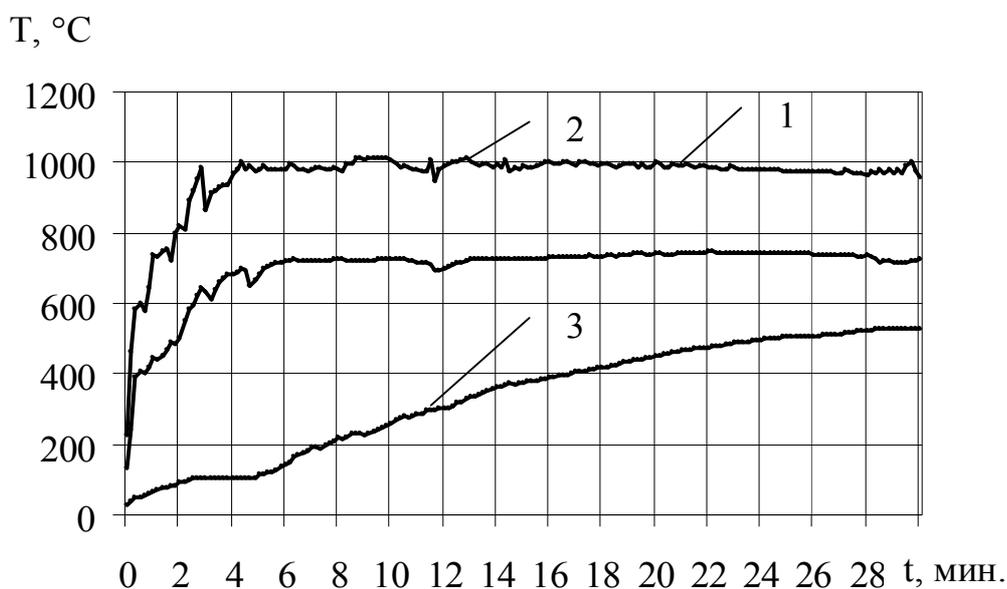


Рис. 5.2. Кривые температур для образца обработанного СК-1 (3 мм):

- 1 – температура источника тепла; 2 – температура поверхности покрытия; 3 – температура защищаемой поверхности древесины.

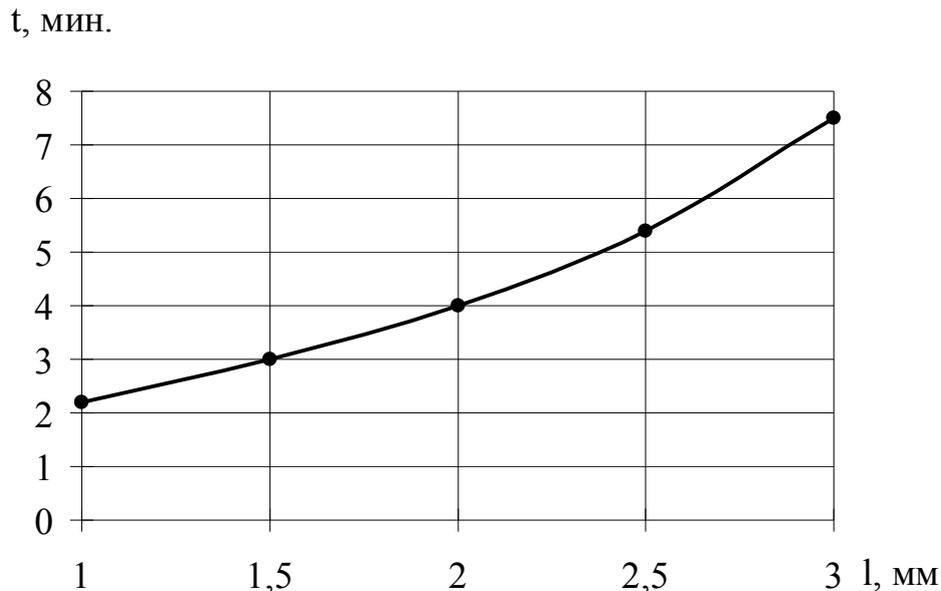


Рис. 5.3. Зависимость времени нагрева защищаемой поверхности до 200 °С от толщины покрытия СК-1.

Таким образом, толщина покрытия 1 мм, теоретически, обеспечивает покрытию I группу огнезащитной эффективности [2].

5.2. Определение физических свойств покрытия СК-1

5.2.1. Определение средней плотности.

Для определения средней плотности [67] были изготовлены 6 видов образцов огнестойкого покрытий, выдержанных при разных температурах. Интервал температур составлял 20–250 °С. Масса образцов находилась путем взвешивания в воздушно-сухом состоянии, а объем материала – по объему вытесненной жидкости, путем погружения в инертную по отношению к материалу жидкость.

Предварительно взвешенные на воздухе образцы на тонкой нити полностью опускались на короткий промежуток времени в сосуд с расплавленным парафином для придания поверхности гидрофобности. После охлаждения образцы повторно взвешивались, а затем определялся их объем объемомерами. В этом случае величина объемной массы тела

$$\rho_0 = m/V - ((m_{\text{п}} - m)/\rho_{\text{п}}),$$

где m — масса испытуемого тела, г; V — объем образца, покрытого парафином, см³; $m_{\text{п}}$ — масса парафина, г; $\rho_0 = 0,93$ г·см⁻³ — плотность парафина.

Таблица 5.1

Результаты испытаний средней плотности ОП

№ п/п	Температура нагрева печи, °С	Масса образца, г	Объем образца покрытого парафином, см ³	Средняя плотность, г/см ³
1	20	27,8	31,76	0,97
2	100	25,7	44,95	0,62
3	140	25,3	61,36	0,44
4	180	20,3	72,58	0,30
5	220	21,4	77,83	0,29
6	250	20,7	111,90	0,19

5.2.2. Определение коэффициента теплопроводности

Определение коэффициента теплопроводности огнестойкого покрытия проводили на установке ИТСМ-1 (рис. 5.4) (измеритель теплопроводности строительных материалов) [160].



Рис. 5.4. Установка ИТСМ-1 для определения теплопроводности строительных материалов

Таблица 5.2

Коэффициенты теплопроводности образцов

№ п/п	Средняя плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К
1	970	0,243
2	620	0,151
3	440	0,126
4	297	0,096
5	290	0,092
6	194	0,058

Для определения коэффициента теплопроводности изучаемых материалов изготавливались образцы 6-ти видов, площадью 10×10 (см²) и высотой 5 мм. Образцы были приготовлены аналогично образцам для измерения плотности.

После проведенных подготовительных операций были определены коэффициенты теплопроводности всех материалов покрытий, полученных до и после нагрева при различных температурах. Результаты испытаний образцов приведены в табл. 5.2.

Как видно из табл. 5.2, с повышением температуры нагрева образцов ОП плотность материала покрытия снижается и соответственно уменьшается коэффициент теплопроводности защитного покрытия, что является положительным фактором. Полученные значения плотности, 194 кг/м^3 и теплопроводности $0,058 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, соответствуют значениям известных теплоизоляционных материалов таких как, пенопласт, стекловата, вспученный перлит, вспученный вермикулит, ячеистые бетоны и др. [161]

Результаты испытаний эксплуатационных свойств ОП показали, что данное покрытие по адгезионной прочности, ударной прочности имеют показатели выше, чем у покрытий на основе вододисперсионных красок и штукатурных растворов.

По показателю средней плотности и теплопроводности (после нагрева) данное покрытие можно отнести к малотеплопроводным теплоизоляционным материалам [161].

5.3. Математическое моделирование огнезащитного действия покрытия СК-1

Для описания поведения ОП СК-1 при нагревании предлагается использовать модель, описанную в работе [162]. Основой модели является взгляд на вещество покрытия, как на смесь более простых веществ, которые при нагревании способны образовать компоненту в газовой фазе. В области температур, в которой покрытие ведет себя подобно жидкости, наличие газовой компоненты приводит к вспучиванию.

В данном исследовании предполагается несколько дополнительных упрощений:

1) покрытие содержит четыре компоненты - одну химически инертную (n) и одну активную компоненту (a), которая при нагревании эндотермически распадается на инертную конденсированную (c) и газовую компоненты (g);

2) вспучивание не достигает области делокализации газовой компоненты, что означает пренебрежение эффектами, связанными с потерей массы ОП (как показали эксперименты, максимальная потеря

массы данного покрытия достигает 20 %);

3) защищаемый деревянный образец ведет себя как химически инертное вещество.

В соответствии с экспериментом [159] пространственную ситуацию можно рассматривать как одномерную. Существенная пространственная координата (x), направленная по нормали к защищаемой поверхности, отсчитывается от границы раздела дерева и защитного покрытия в сторону покрытия. В соответствии с таким взглядом состав вещества в точке с координатой x , m , в момент времени τ , s , будет задаваться набором концентраций $\rho_i(x, \tau) \equiv dm_i/dV$, где dm_i – масса i -го компонента, кг, в малом объеме dV , m^3 , покрытия; удельная объемная изобарная теплоемкость вещества покрытия представима в виде

$$c'_p = \sum_i \rho_i \cdot c_{p,i}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}, \quad (5.1)$$

где $c_{p,i}(T)$ – удельная массовая изобарная теплоемкость i -го компонента, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, при абсолютной температуре $T(x, \tau)$, К. Сумма \sum_i содержит 4 слагаемых ($i = n, a, c, g$).

Концентрации $\rho_i(x, \tau)$ удовлетворяют уравнениям материального баланса:

$$\frac{\partial \rho_i(x, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x} [w(x, \tau) \cdot \rho_i(x, \tau)] = R_i, \quad (5.2)$$

где $R_i(T, \rho)$ – объемная плотность скорости изменения массы i -го компонента, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, вследствие его химических либо фазовых превращений; векторным символом ρ отображено то обстоятельство, что величина R_i может зависеть от нескольких из 4-х парциальных плотностей ρ_j . В соответствии с оговоренным 1-м упрощением $R_n=0$. Из предположения о том, что реализуется только реакция распада на два компонента, следуют соотношения

$$R_g = -k_g R_a, \quad R_c = -(1-k_g) R_a, \quad (5.3)$$

где k_g – доля массы активного компонента, переходящая при распаде в газовую фазу. Функция, задающая скорость распада активного компонента моделируется соотношением

$$R_a = -\rho_a / \tau_a \cdot \exp(-T_a/T) \cdot [k_{T1} \cdot \text{del}(T-T_1, dT_1) + k_{T2} \cdot \text{del}(T-T_2, dT_2) + k_{T3} \cdot \text{del}(T-T_3, dT_3)], \quad (5.4)$$

где τ_a и $T_a, k_{T1}, k_{T2}, k_{T3}, T_1, T_2, T_3, dT_1, dT_2, dT_3$ - константы модели, символом $\text{del}(T, dT)$ обозначена уширенная дельта-функция.

$$\text{del}(z, dz) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{dz}{z^2 + (dz)^2}.$$

Величина $w(x, \tau)$ является усредненной по сечению покрытия скоростью движения компоненты, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, которая в соответствии с предположением 2 является одинаковой для всех компонент покрытия.

Система 4-х уравнений (5.2) дополняется соотношением энергетического баланса:

$$c'_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + w \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) = -Q_R, \quad (5.5)$$

где $\lambda(T, \rho)$ – коэффициент теплопроводности покрытия, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; Q_R – плотность потока энтальпии реакции распада, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-3}$, равная

$$Q_R = \sum_i h_i R_i = [h_a - (1 - k_g) \cdot h_c - k_g \cdot h_g] \cdot R_a, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-3}, \quad (5.6)$$

где $h_i(T)$ – энтальпия i -го компонента в расчете на единицу его массы, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$, взятая с учетом возможных химических и фазовых превращений.

Коэффициент теплопроводности материала покрытия λ оценивается соотношением

$$\lambda(x, \tau) = C_\lambda \cdot \lambda_0 \cdot \frac{\sum_i^{(k)} \rho_i(x, \tau) \cdot v_i(x, \tau)}{\sum_i \rho_i(x, \tau) \cdot v_i(x, \tau)}. \quad (5.7)$$

где λ_0 – коэффициент теплопроводности сплошного материала покрытия, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; C_λ - меньший единицы безразмерный множитель, зависящий от структуры остова.; символ $\sum_i^{(k)}$ обозначает сумму по всем конденсированным ($i = n, a, c$) компонентам.

Величины $v_i(T) \equiv dV_i/dm_i, \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$, где dV_i и dm_i – объем и масса i -го компонента в объеме dV покрытия, являются удельными объемами соответствующих компонент. В данной модели принимается, что удельные объемы конденсированных компонент постоянны, а удельный

объем газовой компоненты определяется по формуле

$$v_g = \frac{R_0 \cdot T}{\mu_g \cdot P} \cdot \theta(T - T_{g.beg}) \cdot [1 - \theta(T - T_{g.end})] + \frac{R_0 \cdot T_{g.end}}{\mu_g \cdot P} \cdot \theta(T - T_{g.end}), \quad (5.8)$$

где $R_0 = 8314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; μ_g – молярная масса газового компонента, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; $P(x, \tau)$ – давление газа, Па, которое для локализованной газовой фазы определяется диагональными компонентами тензора напряжений покрытия в месте вкрапления газовой фазы. В данной работе предполагается, что $P = \text{const} > P_0$, где P_0 – давление во внешней среде, Па.

Функция $\theta(z)$ представляет собой ступеньку от нуля к единице при переходе к положительным значениям z . Структура соотношения (5.8) обеспечивает выполнение уравнения состояния идеального газа для газовой компоненты в интервале температур процесса испарения от $T_{g.beg}$ до $T_{g.end}$ и постоянство удельного объема при более высоких температурах.

Для разрешения системы (4+1) уравнений (5.2), (5.5), необходимо знать скорости остова $w(x, \tau)$. Последняя, как показано в работе [159], в ситуации одной газовой компоненты удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial x} w(x, \tau) = -k_g \cdot R_a(T) \cdot v_g(T). \quad (5.9)$$

Граничными условиями к рассматриваемой системе уравнений (5.2), (5.5), (5.9) является отсутствие потоков массы компонент и непрерывность потоков энергии на границах. Напомним, что граница с защищаемой поверхностью ($x=0$ на рисунке 1) является неподвижной, а изменение координаты внешней границы покрытия (x_s) описывается уравнением:

$$\frac{dx_s(\tau)}{d\tau} = w(x_s(\tau), \tau), \quad x_s(0) = L_0, \quad (5.10)$$

где L_0 - начальная толщина покрытия. Условие непрерывности потока энергии на этой границе имеет вид:

$$-\lambda|_s \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_s = \alpha(T_f) \cdot (T|_s - T_f), \quad (5.11)$$

где символ $\left|_s$ - указывает на взятие величин у граничной поверхности; α – коэффициент теплоотдачи данной поверхности во внешнюю среду, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$; T_f – температура среды (пламени), К.

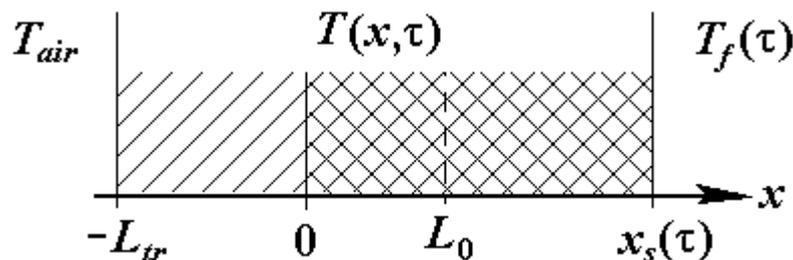


Рис. 5.5. Пространственная схема прогрева:

- 1) $-L_{tr} < x < 0$ – защищаемая деревянная подложка;
- 2) $0 < x < x_s$ - защитное вспучивающееся покрытие

Условие непрерывности теплового потока на границе с деревом ($x=0$) в данной модели (инертного дерева) имеет вид:

$$-\left[\lambda_{tr} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\right]_{-0} = -\left[\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\right]_{+0}, \quad (5.12)$$

где λ_{tr} – коэффициент теплопроводности дерева, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; символ $\left|_{\pm 0}$ - указывает на взятие величин на соответствующей стороне граничной поверхности.

Передача тепла в деревянной пластине описывается обычным уравнением нестационарной теплопроводности:

$$c'_{p.tr} \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda_{tr} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (5.13)$$

где $c'_{p.tr}$ - удельная объемная изобарная теплоемкость дерева, $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$. Граничное условие к уравнению (5.13) на границе деревянной пластины с воздухом имеет вид:

$$-\lambda_{tr} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_{-L_{tr}+0} = \alpha(T(-L_{tr})) \cdot [T_{air} - T(-L_{tr})], \quad (5.14)$$

где L_{tr} – толщина деревянной пластины, м; T_{air} - температура воздуха, К.

Описанная система решалась численно при различных соответствующих экспериментах начальных толщинах защитного

покрытия $L_0 = 1 \div 3$ мм, температурах пламени $t_f = 850 \div 1150^\circ\text{C}$ и фиксированной толщине деревянной пластины $L_{tr} = 15$ мм. В результате получались и анализировались, пространственно временные зависимости температуры покрытия, коэффициента вспучивания, коэффициента теплопроводности, доли активного компонента. Полученные модельные зависимости были приведены в соответствие экспериментальным, варьированием свободных параметров.

На рисунке 5.6 приведена типичная модельная зависимость температур пламени t_f , $^\circ\text{C}$, внешней t_s , $^\circ\text{C}$ и внутренней t_w , $^\circ\text{C}$ поверхности вспучивающегося покрытия. Сравнение данных кривых с температурной зависимостью, представленной в работе [159], показывает допустимость применения такой относительно простой модели для описания действия вспучивающегося покрытия СК-1.

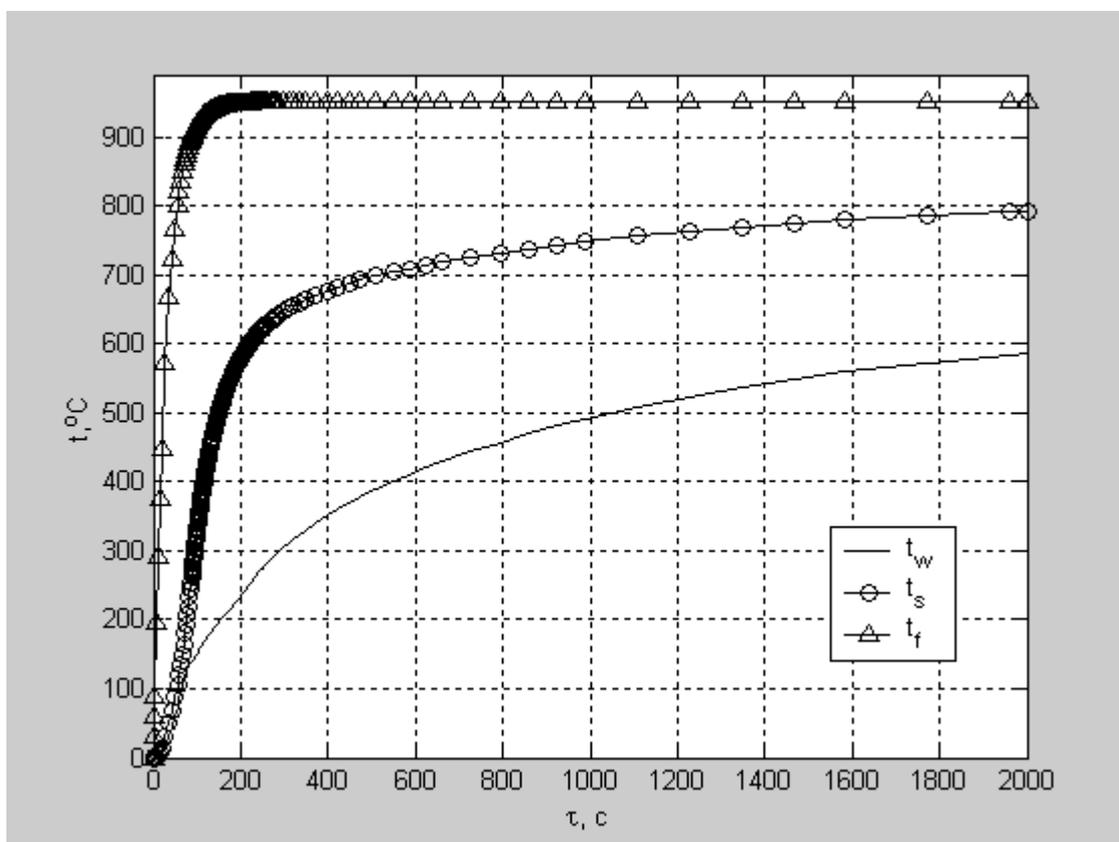


Рис. 5.6. Графики модельной зависимости температур от времени огневого воздействия

Сравнение экспериментальной и модельной температурных зависимостей показывает, что для дальнейшего улучшения модели следует ее усложнить, введя дополнительно отдельную компоненту – воду, для учета процесса дегидратации. Кроме того осмотр подвергшихся огневому испытанию деревянных пластин показал, что под защитным слоем, дерево подверглось существенной деструкции.

Последнее обстоятельство указывает на необходимость для задачи защиты деревянных поверхностей усложнить модель (введя в описание процесс пиролиза), а для задачи определения свойств покрытия провести эксперименты, нанося покрытие на металлические пластины (что незначительно изменит уже существующее описание).

В приближении одного активно реагирующего компонента проведено математическое моделирование огнезащитного действия вспучивающегося огнезащитного покрытия СК-1, нанесенного на деревянную подложку. Проведено сравнение модельных результатов с экспериментальными. Показана допустимость рассмотренной модели.

5.4. Определение эксплуатационных и огнезащитных свойств покрытия СК - 1

Для испытаний физических свойств покрытий используются стандартные методы. Испытания на гигроскопичность, адгезию и ударную прочность проводили в соответствии с требованиями для подобных испытаний.

5.4.1. Определение адгезионной прочности

Определение адгезионной прочности огнестойкого покрытия производили методом нормального отрыва. Покрытие наносили на деревянную пластину, затем выдерживали в течение времени, необходимого для отверждения покрытия.

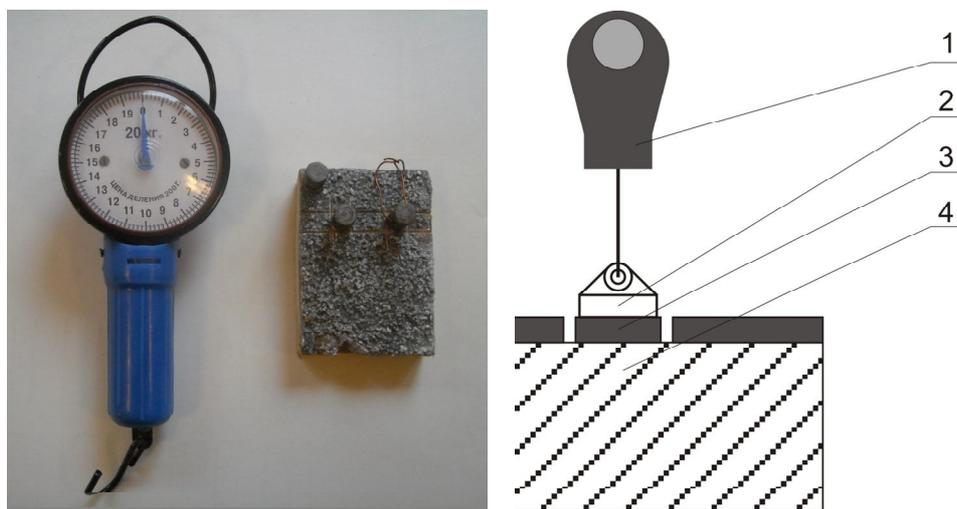


Рис. 5.7. Прибор для измерения адгезии методом отрыва: 1 - змеритель усилия отрыва; 2 – металлический цилиндр ($d = 11,5$ мм); 3 - покрытие; 4 – древесина

На покрытие наклеивали металлический цилиндр (в качестве клеевого состава использовали эпоксидную смолу ЭД-20 с пластификатором и

отвердителем, при этом прочность клеевого соединения составляла 2,5 МПа) (рис. 5.7).

Образцы выдерживали в течении 3-х суток, после чего с помощью динамометра проводили отрыв покрытия от подложки приложив усилие динамометра к цилиндру. Площадь отрыва, была равна площади грибка и составляла 1 см². При этом пластина с покрытием была жестко зафиксирована в тисках. Результаты испытаний представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Адгезионная прочность покрытия СК-1

Номер образца	Адгезионная прочность, МПа	Среднее значение адгезионной прочности, МПа
1	1,3	1,466
2	1,5	
3	1,6	

Адгезионную прочность ОП СК-1 можно сравнить с адгезией известных полимерных красок и штукатурных составов [163]. Например, для штукатурных составов прочность сцепления с основой должна быть не менее 0,3 – 0,5 МПа, тогда как адгезионная прочность покрытия СК-1, то есть прочность сцепления с основой составила по результатам испытаний 1,3 – 1,6 МПа, что в 3 раза превышает необходимо достаточную.

5.4.2. Определение прочности покрытия СК-1 при ударе.

Метод определения прочности огнестойкого покрытия при ударе [95] основан на определении максимальной высоты, при падении с которой груз определенной массой не вызывает видимых механических повреждений на поверхности пластинки с покрытием. Для испытания применяли прибор типа У-1 (рис. 5.8).

В результате проведенных испытаний было определено, что ударная прочность ОП СК-1 соответствовала 70 кг·см.

Таблица 5.4

Прочность при ударе

Номер образца	Прочность при ударе, кг·см	Среднее прочноти при ударе, кг·см
1	70	70
2	70	
3	70	

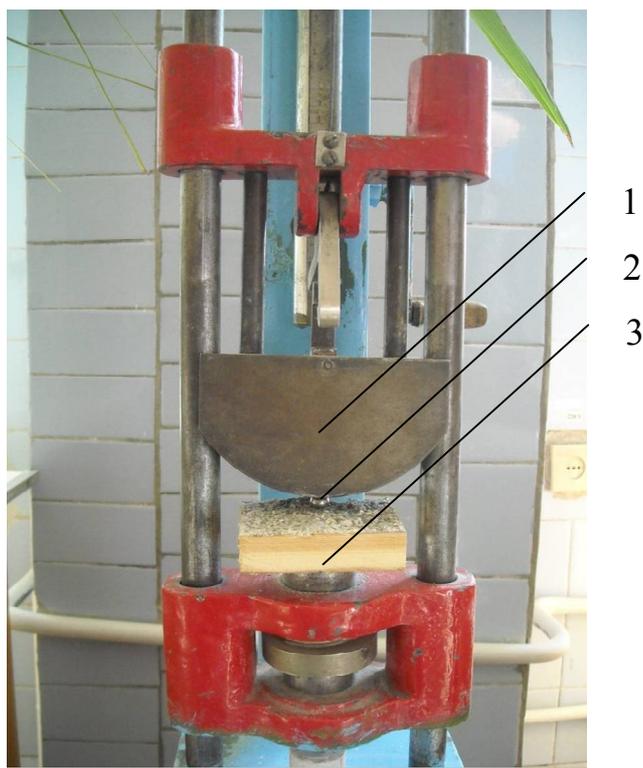


Рис. 5.8. Прибор У – 1: 1 – груз (масса - 1 кг); 2 – стальной шар (диаметр – 6 мм); 3 – испытуемый образец

Покрытие наносили на образцы из струганной сосны толщиной 1,0 - 1,2 мм, размером 90 x 100 (мм²).

Параллельно были проведены испытания для покрытий на основе вододисперсионной краски. При падении груза с высоты 50 см, на образцах красок были видны трещины, и даже сколы.

Таким образом, можно заключить, что данное ОП имеет показатель прочности при ударе выше на 25 % , чем у покрытия на основе вододисперсионной краски, применяемой в строительстве для окрашивания деревянных поверхностей.

5.4.3. Испытание СК-1 на гигроскопичность [93].

Подготовка образцов для испытания на гигроскопичность проводилась аналогично изложенной в п. 3.1. и соответствует подготовке образцов для оценки огнезащитной эффективности по ГОСТ 16363.

Для испытания использовались следующие материалы:

- 4 образца с нанесенным огнезащитным составом;
- 4 контрольных незащищенных образца;
- эксикатор с относительной влажностью воздуха 80%;
- эксикатор с относительной влажностью воздуха 100%;
- весы с погрешностью взвешивания $\pm 0,1$ г.

Создание в эксикаторе относительной влажности воздуха 80%

достигалось использованием серной кислоты с плотностью $1,195 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, влажности воздуха, близкой к 100% - дистиллированной воды.

В каждый эксикатор помещались по два испытываемых образца с покрытием и по два контрольных образца. Образцы устанавливали на ребро так, чтобы исключить соприкосновение образцов друг с другом и со стенками эксикатора (рис. 5.9).

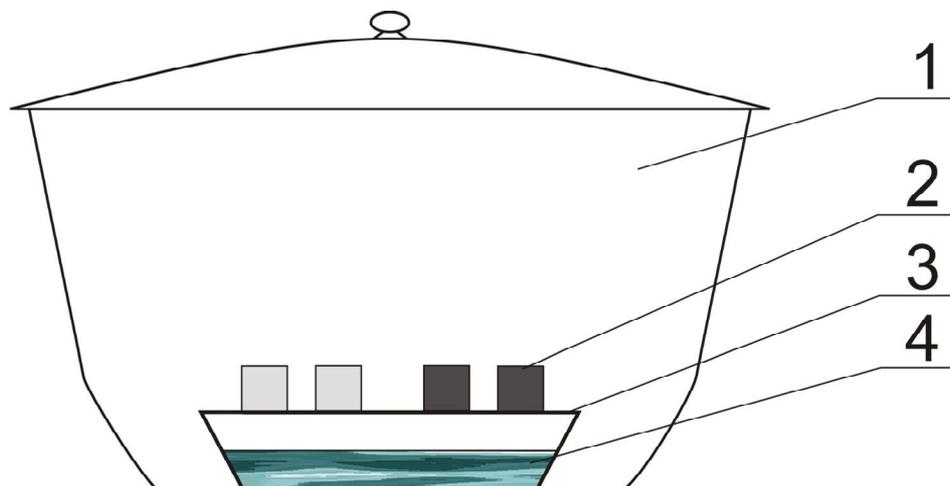


Рис. 5.9. Установка для исследования гигроскопичности: 1 – эксикатор; 2 – обработанный образец (контролируемый); 3 – необработанный образец (контрольный); 4 – дистиллированная вода

После установки образцов эксикаторы герметично закрывали и выдерживали в комнатных условиях в течение 30 суток с периодическим наблюдением за состоянием ОП.

Гигроскопичность образца с ОП определяли по поглощению влаги огнезащищенным образцом, рассчитываемому по следующей формуле:

$$B=(B-A)\cdot 100/A,$$

где B - поглощение влаги образцом, %;

B - масса образца после испытания, г;

A - масса образца перед испытанием, г.

Из рисунка видно, что гигроскопичность древесины ниже, чем образца обработанного ОП СК-1.

Для средств огнезащиты, эксплуатируемых в сухих помещениях в условиях, исключающих попадание влаги, допускается превышение гигроскопичности контролируемого образца при сохранении целостности покрытия и его функциональных свойств.

Таблица 5.5

Массы образцов в эксикаторе с дисстеллированной водой
(влажность близкая к 100%)

сутки	0	1	2	3	4	5	6
m(контролируемый), г	275,5	279	281,5	283,7	285	286,1	286,5
W, %	0	1,25	2,13	2,89	3,33	3,70	3,83
m(контрольный), г	255,0	256,3	257,5	258,2	258,6	258,9	259,1
W, %	0	0,50	0,97	1,23	1,39	1,50	1,58

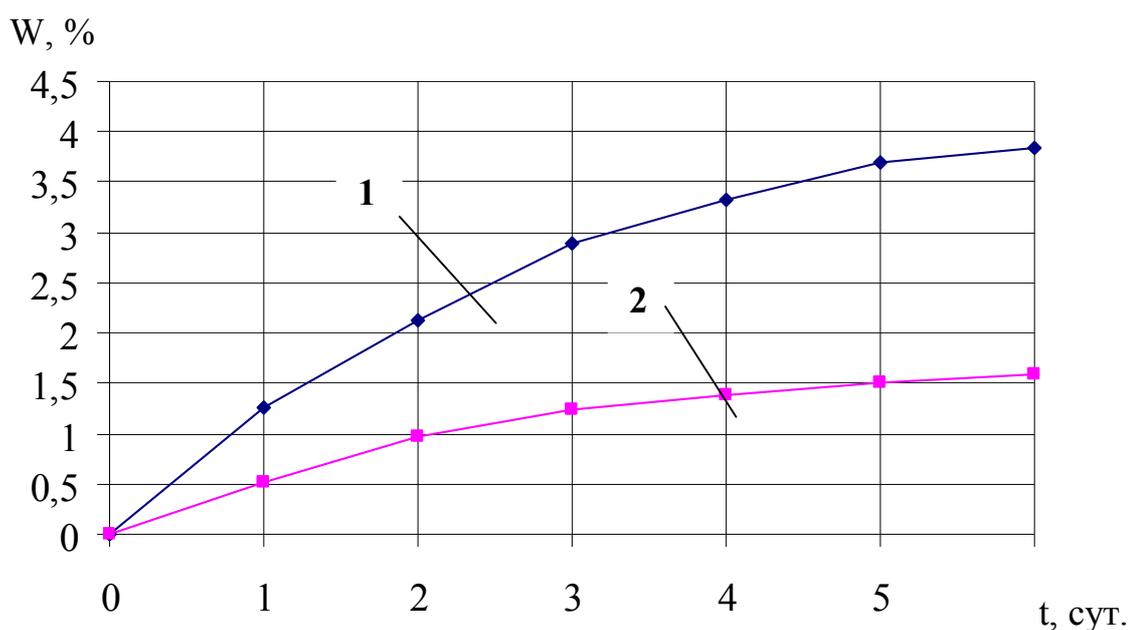


Рис. 5.9. Диаграммы зависимости гигроскопической влажности от времени: 1 – образец древесины обработанный СК-1; 2 – образец древесины.

5.4.4 Определение огнезащитных свойств (группы огнезащитной эффективности согласно [2]).

Метод испытаний: [2] „Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств” устанавливает классификационный метод и метод ускоренных испытаний для определения огнезащитных свойств.

Суть ускоренного метода испытаний состоит во влиянии пламени горелки с заданными параметрами (температура газообразных продуктов горения на выходе из керамической трубы составляет $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$) на образец дерева с ОП или пропитка. При этом образец размещен в керамической трубе установки ОТМ, в условиях, которые оказывают содействие аккумуляции тепла (рис. 5.10). После огневых испытаний определяется потеря массы образца.



Рис. 5.10. Установка для определения групп огнезащитной эффективности средств огнезащиты древесины: 1 – испытуемый образец обработанный покрытием СК-1; 2 – установка ОТМ

Испытания проводили на трех образцах. Образец держали в пламени горелки на протяжении 2 минут. Через 2 минуты подачу газа прекращали и оставляли образец в приборе для охлаждения до комнатной температуры. Охлажденный образец дерева вынимали из керамического короба и взвешивали. За результат испытаний принимали среднее арифметическое трех испытаний. Результаты испытаний сведены в табл. 5.6

Таблица 5.6

Результаты испытаний по определению огнезащитной эффективности огнезащитного средства для дерева „СК-1”

№ образца	Масса образца, г		Потеря массы образца		Средняя потеря массы образца		Температура, °С	
	до испытаний	после испытаний	г	%	г	%	на выходе из керамической трубы до введения образца	максимальная во время проведения испытаний
1	203,0	196,5	6,5	3,20	6,6	3,32	198	161
2	193,5	187,0	6,5	3,36			203	160
3	199,4	192,6	6,8	3,41			197	165

Погрешность измерения потери массы образцов составила 0,08%

ОП для дерева „СК-1” обеспечивает I группу огнезащитной

эффективности. Однако средняя потеря массы составила 3,32 %, что почти в 3 раза меньше нормы необходимой для I группы огнезащитной эффективности. Это факт свидетельствует о высокой эффективности огнезащиты дерева составом СК-1.

Проведены натурные испытания на «старение» ОП, полученного путём применения СК-1, на протяжении 3 лет. На покрытии появились белые «высолы», но огнезащитные и эксплуатационные свойства не ухудшились.

5.5. Практическое применение СК-1

Вспучивающееся ОП СК-1 представляет собой твёрдый слой серого цвета со светлыми вкраплениями, имеет низкие декоративные свойства и не устойчив к атмосферному воздействию влаги.

СК-1 рекомендовано к применению для огнезащитной обработки внутренних деревянных конструкций зданий и сооружений, на участках с вероятностью длительного теплового воздействия высокой интенсивности на древесину. Обеспечивает сохранение несущей способности и целостности деревянных строительных конструкций, исключает распространение пламени по древесине. Не образует токсичные вещества при термическом разложении.

Для вспучивающегося ОП СК-1 были разработаны технические условия на опытную партию, технологическая инструкция на изготовление. Опытная партия была передана КП «Харьковспецпром» для применения в целях огнезащиты деревянных конструкций.

Результаты работы внедрены в учебный процесс НУГЗУ.

В работе получены новые научно обоснованные результаты, которые обеспечивают решение научно-практической задачи по разработке огнезащитного покрытия повышенной эффективности на основе силикатной гелеобразующей системы для древесины.

1. Впервые для целей долговременной огнезащиты предложено использование ГОС.

2. Впервые обоснованы принципы выбора компонентов огнезащитных средств на основе ГОС, которые заключаются в следующем: компоненты ГОС должны обеспечивать вспучивание покрытий при огневом воздействии, их высокую пористость и наличие в их составе антипиренов.

3. Впервые установлено, что предотвращение растрескивания ксерогелевых покрытий при сушке обеспечивает введение волокнистых наполнителей в количестве не менее $20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

4. Сконструирована и изготовлена установка для подачи компонентов ГОС с содержанием наполнителей на поверхность древесины, особенностью которой есть возможность одновременно-

раздельного пневматического распыления составляющих.

5. Разработана и изготовлена лабораторная установка для определения огнезащитных свойств покрытий, особенностью которых является одновременная фиксация потери массы исследуемого образца огнезащищённой древесины и температуры дымовых газов.

6. Экспериментально установлен состав компонентов ГОС и условия их подачи для получения ОП с наилучшими характеристиками: концентрация раствора $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,71 \text{SiO}_2$ – 30%, концентрация раствора K_2CO_3 – 42 %, содержание асбеста – $60 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, содержание вспученного вермикулита – $70 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, соотношение компонентов при нанесении 1:1.

7. Показано, что полученное средство СК-1 проявляет комплексное огнезащитное действие – имеет свойства вспучивающихся покрытий и антипиренов.

8. Установлено, что в покрытии СК-1 содержатся вещества с классом опасности не ниже III и IV, не способные выделять при нагревании горючие и токсичные вещества.

9. Разработана математическая модель огнезащитного действия вспучивающегося огнезащитного покрытия СК-1, которая учитывает массо- и теплоперенос в системе покрытие-древесина, перемещение слоёв огнезащитного покрытия вследствие вспучивания.

10. Разработаны технические условия на опытную партию (ТУ.У.24.3-08571363-620:2012, утверждены 15 июня 2012 года) и технологическая инструкция (утверждена 15 июня 2012 года) на огнезащитное средство «СК-1». ООО «Фронт» произведена опытная партия огнезащитного средства «СК-1» (акт от 18 июня 2012 года), которая передана КП «Харьковспецпром» для использования в целях огнезащиты деревянных конструкций зданий и сооружений (акт от 21 июня 2012 года). Результаты работы внедрены в учебный процесс НУГЗУ при изучении дисциплины «Теория развития и прекращения горения» (акт от 15 июня 2012 года).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ДБН В.1.1-7-2002. Пожежна безпека об'єктів будівництва. – Взам. СНиП 2.01.02-85*; введ. 2003-03-05. – К.: Державний комітет України з будівництва та архітектури, 2003. – 69 с. – (Державні будівельні норми).
2. Беликов А.С. Пожежна безпека будівель та споруд: Навчальний посібник / А. С. Беликов [та ін.]. – Х., 2004. – 271 с.
3. Жартовський В. М. Профілактика горіння целюлозовмісних матеріалів. Теорія та практика / В. М. Жартовський, Ю. В. Цапко. – К., 2006. – 248 с.
4. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник / 2-е изд., доп. (с изм.) / С. В. Собурь. – М.: Спецтехника, 2003. – 240 с.
5. Корольченко А.Я. Средства огнезащиты. Справочник / А. Я. Корольченко, О. Н. Корольченко. – М. : пожнаука, 2006. – 258 с.
6. Грошев М.Д. Огнестойкость и огнезащита строительных конструкций / М. Д. Грошев, А. М. Зайцев. – Воронеж : ВГАСУ, 2008. – 135 с.
7. Беликов А.С. Теоретическое и практическое обоснование снижения горючести и повышения огнестойкости строительных конструкций за счет применения огнезащитных покрытий / А. С. Беликов. – Днепропетровск: Gaudeamus, 2000. – 196 с.
8. Жартовський В.М. Дослідження токсичності продуктів горіння вогнезахищеної деревини / В.М. Жартовський, Ю.В. Цапко, О.Д. Гудович, К.І. Соколенко // Коммунальное хозяйство городов: сб. научн. тр. – К.: Техніка, 2005. – Вип. 63. – С. 320–326.
9. Асеева Р.М. Горение древесины и её пожароопасные свойства / Р. М. Асеева, Б. Б. Серков, А. Б. Сивенков. – М. : Академия ГПС МЧС России, 2010. – 262 с.
10. Гудович О.Д. Багатоплановість випробувань вогнезахисних засобів для деревини / О. Д. Гудович, О. В. Лагода // Наук. вісн. УкрНДІПБ. – К., 2002. – № 2(6). – С. 205–208.
11. Бельцева Т. Г. Показатели воспламеняемости огнезащищённой древесины / Т. Г. Бельцева, О. Н. Корольченко // Пожаровзрывобезопасность. – М., 2008. – № 4 : т. 17. – С. 31–33.
12. Беликов А.С. Применение жидкостекольных композиций в качестве огнезащитных покрытий / А.С. Беликов // Вопросы химии и химической технологии. – Дн-ск, 2000. – №1. – С.104–107.
13. Кіреєв О.О. Вогнезахисні властивості силікатних гелеутворюючих систем / О.О. Кіреєв // Науковий вісник будівництва. – Вип. 37. –

- Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2006. – С. 188–192.
14. Чернуха А.А. Влияние состава покрытия и условий нанесения на целостность огнезащитного покрытия / А. А. Чернуха, А. А. Киреев, Г. В. Тарасова // Проблемы пожарной безопасности : сб. науч. тр. – Х., 2007. – Вып. 21. – С. 292–296.
 15. Киреев А.А. Перспективные направления снижения экономического и экологического ущерба при тушении пожаров в жилом секторе / А.А. Киреев, К.В. Жерноклёв, А.В. Савченко // Науковий вісник будівництва: [зб. наук. праць]. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ, АБУ, 2005. – Вип. 31. – С. 295–299.
 16. Драйздейл Д. Введение в динамику пожаров: пер. с англ. / К.Г. Бромштейна; под ред. Ю.А. Кошмарова, В.Е. Макарова. – М.: Стройиздат, 1990. – 424 с.
 17. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. –2-е изд.: перераб. – М., 1981. – 272 с.
 18. Конев Э.В. Термографическое исследование лесных горючих материалов / Э.В. Конев, Р.В. Исаков // Вопросы лесной пирологии. –Красноярск, 1972. – С. 103–118.
 19. Киселев Я.С. Физические модели горения в системе предупреждения пожаров: монография / Я.С. Киселев. – Санкт-Петербургский университет МВД России, 2000. – 263 с.
 20. Романенков И.Г. Огнезащита строительных конструкций / И.Г. Романенков, Ф.А. Левитес. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
 21. Vabrauskas V. The historical basis of fire resistance testing / V. Vabrauskas, R. Williamson // Fire Technology. – 1980. – Part I. – P. 184–194.
 22. Vabrauskas V. The historical basis of fire resistance testing / V. Vabrauskas, R. Williamson // Fire Technology. – 1980. – Part II. –P. 304–314.
 23. Процессы горения / И. М. Абдурагимов, А. С. Андросов, Л. К. Исаев, Е. В. Крылов; ВИПТШ МВД СССР. – М., 1984. – 295 с.
 24. Красавина Н.Н. Огнезащитные и югнегасящие свойства водных растворов неорганических веществ; ВС борьбе: с леснымш пожарами / Н.Н. Красавина // Современные вопросы охраны лесов от пожаров и борьбы с ними. – М.: Лесная промышленность, 1965.– С. 134–159.
 25. Леонович А.А. Огнезащита древесины и древесных материалов: учебное пособие для студентов ЛТА / А.А. Леонович. – СПб, 1994. – 148 с.
 26. Лушпа А.И. Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций / А. И. Лушпа. – М.: машиностроение, 1981. –

- 240 с.
27. Химия горения: пер. с англ. / ред. У. Гардинера. – М.: мир, 1988. – 461 с.
 28. Иличкин В.С. Термические превращения и токсичность продуктов горения / В. С. Иличкин, А. А. Леонович, М. В. Яненко // Обзорная информация. – Вып. 8. – М.: ГИЦ МВД СССР, 1990. – 67 с.
 29. Леонович А.А. Химический подход к проблеме снижения пожароопасности древесных материалов / А.А. Леонович // Пожаровзрывобезопасность. – М., 1995. – Т.4. – №2. – С. 32–38.
 30. А.с. 1765995 СССР, МКИ В 27 К 3/02. Способ пропитки пиломатериалов / С.М. Аринкин, Э.П. Полесский, Н.А. Тычино. – № 4797720/15; Заявл. 02.03.90.
 31. Пушкаренко А.С. Вогнезахист будівельних конструкцій і матеріалів / А. С. Пушкаренко // Проблемы пожарной безопасности, 2006. – Вып. 20. – С. 158–161.
 32. ГОСТ 16363-98. Средства защитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств. – Введ. 2000-06-16. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 7 с.
 33. Жартовський В. М. Новий підхід щодо профілактики горіння деревини та виробів з неї / В. М. Жартовський, Ю. В. Цапко, О. Г. Барило, І. Г. Маладика, О. Ю. Цапко // Пожежна безпека: теорія і практика : зб. наук. пр. – Черкаси, 2008. – № 1. – С. 44–48.
 34. Асеева Р.М. Эффективность и механизм действия двух огнезащитных систем для древесины // Р. М. Асеева, Б. Б. Серков, А. Б. Сивенков, В. С. Кулаков, Н. Н. Крашениникова, А. М. Сахаров, П. А. Сахаров // Пожаровзрывобезопасность. – М., 2007. – № 5 : т. 16. – С. 23–30.
 35. Беликов А.С. Теоретические предпосылки огнезащиты древесины / А.С. Беликов // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: ХИПБ. – 1998. – Вып. 4. – С. 22–28.
 36. Тычино Н.А. Современное состояние проблемы огнезащиты древесных материалов / Н. А. Тычино // Пожаровзрывобезопасность. – М., 2001. – № 2 : т. 5. – С. 6–21
 37. Исследование процессов горения древесины для оценки огнестойкости несущих строительных конструкций / А.С. Беликов // Проблеми реконструкції та експлуатації промислових та цивільних об'єктів: зб. наук. пр. ПДАБтаА. – Дн-ськ, 1999. – С. 157–161.
 38. Балакин В. М. Изучение огнезащитной эффективности азотфосфор содержащих составов для древесины / В. М. Балакин, Ю. И. Литвинец, Е. Ю. Полищук // Пожаровзрывобезопасность. – М., 2007. – № 5 : т. 16. – С. 39–40.

39. Повышение огнестойкости деревянных несущих конструкций/ А.С. Беликов // Сб. научн. тр. Приднепровской гос. академии стр-ва и арх-ры. – Вып.1: ч.1. – Дн-ск, 1997.– С. 130–138.
40. Яковлева Р.А. Влияние дисперсных минеральных наполнителей на величину кислородного индекса и процессы термоокислительной деструкции эпоксиполимеров / Р.А. Яковлева, Ю.В. Попов, В.А. Андронов, А.М. Безуглый // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: АГЗУ. – 2005. – Вып. 17. – С. 204–209.
41. Пат. 7852А Украина МПК СО 4 В7/14. Склад для виготовлення вогнетривкого покриття / Г.Н. Крикунов, А.С. Беликов, В.Ф. Залуин [и др.] (Украина). – №94076408/33; заявл. 26.07.94; опубл. 26.12.95, Бюл. №4. – 3 с.
42. Пат. 22319А Украина МПК 5 СО 4 В 7/14. Композиція для одержання вогнезахисного покриття / А.С. Беликов, Г.Н. Крикунов, В.Г. Чалый [и др.] (Украина). – №9611450; заявл. 04.11.96; опубл. 30.06.98, Бюл. №3. – 3 с.
43. Патент № 2038977. Способ получения огнезащитного покрытия / Н.Ф. Ивлев, А.Ф. Еремина, Т.Ю. Бибикина. – Зарегистрировано в Госреестре 09.07.1995.
44. Патент № 2016767. Способ получения огнезащитного покрытия / Н.Ф. Ивлев, А.Ф. Еремина, Т.Ю. Бибикина. – Зарегистрировано в Госреестре 30.07.1994.
45. Патент № 2119516. Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытия деревянных поверхностей / Р.Г. Амбарцумян. – зарегистрирован в реестре изобретений 27.09.1998 г.
46. Пат. 2219208 Россия. Способ получения воднодисперсионных огнезащитных вспучивающихся красок [Текст] / Г.А. Алексюк, Г.И. Ковтун. – Опубл. 20.12.03.
47. Беликов А.С. Оценка адгезионной прочности огнезащитного покрытия / А.С. Беликов // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: ХИПБ. – 1999. – Вып.3. – С. 40–46.
48. Андронов В.А. Дослідження вогнезахисних властивостей реактивних покриттів для металевих конструкцій з урахуванням температурних режимів реальних пожеж / В.А. Андронов, Є.О. Рибка // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. – Харьков, 2011. – Вып. 29. – С. 8-17
49. Бут В. П. Новый подход к огнебиозащите изделий из целлюлозы / В. П. Бут, В. М. Жартовський, Ю. В. Цапко, О. Г. Барило // Пожаровзрывобезопасность. – М.: ВНИИПО, 2004. – Вып. 5. – С. 31–32.
50. Аринкин С.М. Промышленная технология и оборудование для

- огне-биозащитной пропитки древесных пиломатериалов / С.М. Аринкин, Н.К. Лунева // Пожарная безопасность: материалы II Международной научно-практической конференции: информ. сб. – Мн.: РНПЦ ПБ, 1997. – 117 с.
51. Тычино Н. А. Высокоэффективные огнезащитные средства комбинированного действия для обработки древесины: дис. ... д-ра наук по пожарной и промышленной безопасности: 05.26.03 / Николай Алексеевич Тычино; БГТУ. – М., 2006. – 263 с.
 52. Степовая Л. П. Огнестойкая модифицированная древесина / Л.П. Степовая, Г.М. Шутов // Механическая технология древесины: Республиканский межведомственный сборник. – Минск: Вышэйшая школа, 1980. – 165 с.
 53. Тычино Н. А. Технологический процесс получения атмосферостойчивых огне- и биозащищенных пиломатериалов. / Н. А. Тычино // Проблемы пожарной безопасности: ред. А.В. Антонова. – Киев.: МВД Украины, 1995. – С. 327–328.
 54. Тычино Н.А. Технологический процесс получения; атмосферостойчивых огне- и биозащищенных пиломатериалов / Н.А. Тычино // Научно-техническое обеспечение противопожарных и аварийно-спасательных работ: материалы всероссийской научно-практ. конф. – М.: ВНИИПО МВД РФ, 1993. – С. 352–353.
 55. А.с. 1011365А СССР, МКИ В 27 К 5/04. Способ огнезащитной обработки древесины / В.И. Яковлев. – №3305413/29-15; заявл. 25.03.81; открытия изобретения. – 1983. – №14.
 56. А.с. 510368 СССР, МКИ В 27 К 3/10. Способ пропитки древесины / С.М. Горшиц Л.И. Рыкачев, В.И.Телятникова. – № 202931615; заявл. 03.06.74; опубл. 15.04.76, Бюл. №14. – 2 с.
 57. А.с. 538889 СССР, МКИ В 27 К 3/10. Устройство для пропитки пиломатериалов / С.А.Черненко, Г.Ф.Черницкий, Н.Д. Масленников [и др.]. – №2147610/15; заявл. 20.06.75; опубл. 15.12.76. Бюл. №46. – Открытия. Изобретения. – 1976. – № 46.
 58. Зуйков В. Е. Новый способ получения трудногорючей древесины / В.Е. Зуйков, В.Н. Козлов, А.А. Бабуркин, Н.А. Тычино, К.К. Ситко, В.И. Шаплыко // Совершенствование огнезащиты древесины и целлюозных материалов: тезисы докладов на 2-ой научно-технической конференции. – К., 1987. – С. 36.
 59. ГОСТ 20022.6-86. Пропитка способом прогрев -холодная ванна. – Взамен ГОСТ 20022:6-76; введ. 1987-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.
 60. ГОСТ 20022:9-76*.Древесина, консервирование. Капиллярная пропитка способом нанесения на поверхность. – Взамен ГОСТ 16416-70; введ. 1978-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 6 с.

61. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М., 1967. – 600 с.
62. Ненахов С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония / С. А. Ненахов, В. П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность, 2010. – т. 19. – № 8. – С. 11–58.
63. ГОСТ 30219-95. Древесина огнезащищённая. Общие технические требования. Методы испытаний. Транспортирование и хранение. – Введ. 1997-06-12. – К. : Госстандарт Украины, 1997. – 18 с.
64. Халтуринский Н. А. О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий / Н. А. Халтуринский, В. Г. Крупкин // Пожаровзрывобезопасность, 2011. – т. 20. – № 10. – С. 33–36.
65. Лукинский В. М. Два подхода к рассмотрению механизма вспучивания при разработке огнезащитных вспучивающихся покрытий для металлоконструкций / В. М. Лукинский, Т. Ю. Бибикина, С. А. Шароварников // Проблемы пожарной безопасности : сб. науч. тр. – СПб. : СПбВППШ МВД РФ, 1992. – с. 52–56.
66. Еремина Т. Ю. Состояние и перспективы решения проблем повышения пожарной безопасности строительных конструкций и материалов для зданий и сооружений / Т.Ю. Еремина. – СПб.: Издательство «Welcome», 2003. – 144 с.
67. Беликов А.С. Повышение огнестойкости деревянных несущих конструкций / А.С. Беликов // Сб.научн.тр. Приднепровской гос. академии стр-ва и арх-ры. – Вып.1: ч.1. – Дн-ск, 1997. – С. 130–138.
68. Кузнецова Т.А. Определение срока службы огнезащитных покрытий / Т. А. Кузнецова // Наук. вісн. УкрНДІПБ. – К., 2007. – № 2. – С. 125–128.
69. Кіреєв О.О. Аналіз шляхів підвищення вогнегасної ефективності рідинних засобів пожежогасіння / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2002. – Вып. 11. – С. 101-104.
70. Кіреєв О.О. Використання гелеутворюючих систем для попередження, локалізації та ліквідації пожеж та загорянь / О.О. Кіреєв, С.Д. Муравйов, О.В. Бабенко // Хранение и переработка зерна. – 2003. – №. 12 (54). – С. 52-54.
71. Киреев А.А. Пути совершенствования методов тушения пожаров в жилом секторе / А.А. Киреев, О.Н. Щербина, А.В. Савченко // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. – Харьков: АО “Фолио”, 2004 – Вып. 16. – С. 90 – 94.
72. Киреев А.А. Перспективные направления снижения

- экономического и экологического ущерба при тушении пожаров в жилом секторе / А.А. Киреев, К.В. Жерноклёв, А.В. Савченко // *Научный вестник строительства: сб. науч. работ.* – Харьков: ХДТУБА, ХОТВ, АБУ, 2005. – Вып. 31 – С. 295–299.
73. Савченко О.В. Дослідження вогнезахисної дії гелевих плівок на матеріалах, розповсюджених у житловому секторі / О.В. Савченко, О.О. Кіреєв, В.М. Альбоций, В.А. Данільченко // *Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр.* – Харьков: УГЗУ, 2006. – Вып. 19. – С. 127–131.
74. Кіреєв О. О. Дослідження властивостей розчинів гелеутворюючих систем та установка для його здійснення / О.О. Кіреєв, М.Ф. Бронжаєв, Т.В. Мішурова, О.В. Бабенко // *Проблемы пожарной безопасности.* – Х., 2002. – Вып. 13. – С. 52-56.
75. Кіреєв О.О. Обґрунтування вибору систем для дослідження явища гелеутворення при розробці нових складів рідинних засобів пожежогасіння / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // *Проблемы пожарной безопасности.* – Х., 2002. – Вып. 12. – С. 107-110.
76. Кіреєв О.О. Дослідження теплозахисної дії гелевих плівок / О.О. Кіреєв, О.В. Савченко, Г.В. Тарасова, О.В. Александров // *Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр.* – Харьков: АО “Фоліо”, 2005. – Вып. 18. – С. 82 – 86.
77. Савченко О.В. Попередження надзвичайних ситуацій при горінні полівінілхлориду / О.В. Савченко, О.О. Кіреєв, В.В. Тригуб, К.В. Жернокльов // *Проблемы надзвичайних ситуацій: сб. науч. работ.* – Харьков: УЦЗУ, 2007. – Вып. 5. – С. 177 – 181.
78. Савченко О.В. Вогнезахисна дія гелеутворюючої системи силікат натрію-хлорид кальцію на вироби з текстилю / О.В. Савченко, О.О. Кіреєв, Ю.В. Луценко // *Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр.* – Харьков: УГЗУ, 2007. – Вып. 21. – С. 228 – 233.
79. Левитес Ф.А. Разработка огнезащитных вспучивающихся покрытий для повышения предела огнестойкости строительных конструкций / Ф.А. Левитес. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
80. Кіреєв О.О. Дослідження концентраційних областей гелеутворення вогнегасних складів / О.О. Кіреєв, В.М. Романов, О.В. Бабенко // *Проблемы пожарной безопасности.* – 2003. – Вып. 14. – С. 109–112
81. Савченко А.В. Оценка времени тушения пожара в квартире при использовании гелеобразующих составов. Учет коэффициента использования огнетушащего вещества / А.В. Савченко, А.А. Киреев, А.Я. Шаршанов // *Научный вестник строительства: сб. науч. работ.* – Харьков: ХДТУБА, ХОТВ, АБУ, 2007. – Вып. 40. – С. 281–287.
82. Бабенко О.В. Використання явища гелеутворення для підвищення

- ефективності рідинних засобів пожежогасіння: дис. ... канд. наук з пожежної безпеки: 21.06.02 / Олексій Володимирович Бабенко. – Харків, 2004. – 225 с.
83. Кіреєв О.О. Определение областей быстрого гелеобразования в огнетушащих системах $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2\text{--MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2\text{--FeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ / О.О. Кіреєв, В.М. Романов, А.В. Александров // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. – Харьков: АО “Фолио”, 2004. – Спец. вып. – С.34-37.
84. Кіреєв О.О. Исследование массовой скорости выгорания древесины, огнезащищённой гелеобразующей системой $\text{MgCl}_2\text{+Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ / О. О. Кіреєв, Г. В. Тарасова, К. В. Жерноклёв // Вестник национального технического университета «ХПИ»: «Химия и химическая технология». – Харьков, 2006.– № 43. – С. 65–70.
85. Кіреєв О.О. Термогравиметрические исследования огнезащитного действия на древесину гелей системы $\text{MgCl}_2\text{+Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ / О.О. Кіреєв, Ю.О. Абрамов, О.М. Щербіна // Пожежна безпека. – Х., 2006. – №.9. – С.42-47.
86. Рузинов Л.П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / Л.П. Рузинов, Р.И. Слободчикова. – М., Химия, 1980. – 280 с., ил.
87. Винарский М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях / М.С. Винарский, М.В. Лурье. – К.: Техніка, 1975. – 168 с.
88. Ашмарин А.П. Быстрые методы статистической обработки и планирование эксперимента / А.П. Ашмарин, Н.И. Васильев, В.А. Амбросов. – Л.: Изд-во Лен. ун-та, 1975. – 78 с.
89. Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента / Ю.П. Адлер. – М.: Металлургия, 1969. – 158 с.
90. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. / И.Г. Зедгинидзе // АН СССР. Науч. совет по комплекс. пробл. "Кибернетика". – Б.м.: Наука, 1976. – 390 с.
91. Саутин С.М. Планирование эксперимента в химической технологии / С.М. Саутин. – М., 1984. – 56 с.
92. ГОСТ 15140 – 78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – Введ. 1992-04-01. – М.: Госстандарт России. – 9 с.
93. ГОСТ 27325-87. Детали и изделия из древесины и древесных материалов. Метод определения адгезии лакокрасочных покрытий. – Введ. 1989-01-01. – М.: Госстандарт Союза ССР. – 14 с.
94. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения

- прочности при ударе. – Введ. 1974-07-01. – М. : Госстандарт Союза ССР. – 7 с.
95. ДСТУ Б.В.2.7.42-97. Методи визначення водопоглинання густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів. – Введ. 1997-07-01. – К.: Держстандарт України. – 18 с.
 96. ТУ 25-2477.008-87. Измеритель теплопроводности строительных материалов ИТСМ-1. – Х.: ХИСИ, 1988. – 6 с.
 97. Чернуха А.А. Исследование огнезащитной эффективности покрытий на основе ксерогелевой композиции / А. А. Чернуха, А. А. Киреев, С. Н. Бондаренко, А. Д. Кириченко // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. – Х., 2009. – Вып. 26. – С. 166–171.
 98. Практическое руководство по термографии / Л.Г. Берг, Н.П. Бурмистрова, Л.И. Озерова, Г.Г. Цуринов. – Казань, 1967. – 219 с.
 99. Берг Л. Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 396 с.
 100. Скородумова О.Б. Синтез двойных соединений из гетерогенных гелей системы этилсиликат – соль металла / О.Б. Скородумова, И.В. Городничева, Я.Н. Гончаренко // Зб. наук. пр. ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків, 2006. – №106. – С. 170–181.
 101. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
 102. Карякин Л.И. Петрография огнеупоров / Л.И. Карякин. – Х.: Metallurg-izdat, 1962. – 314 с.
 103. Дэна Дж. Система минералогии. Минералы кремнезема: пер. с англ. / Дж. Дэна, Э.С. Дэна, К. Фрондельк. – М.: Мир, 1966. – 430 с.
 104. Киреев А. А. Термогравиметрические исследования огнезащитного действия ксерогелевых покрытий для древесины / А. А. Киреев, А. А. Чернуха, А. Д. Кириченко // Проблемы пожарной безопасности : сб. науч. тр. – Х., 2008. – Вып. 23. – С. 73–78.
 105. Чернуха А.А. Экспериментальное исследование температуропроводности вспучивающихся огнезащитных покрытий для древесины / А. А. Чернуха // Проблемы пожарной безопасности : сб. науч. тр. – Х., 2011. – Вып. 30. – С. 263–267.
 106. Кіреєв О.О. Експериментальні дослідження утримання воді у плівках вогнегасних гелів при сушці в природних умовах / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2004. – Спец. вип. 11. – С. 57-60.
 107. Кіреєв О.О. Оптимізація складу гелеутворюючих вогнегасних

- систем / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2004. – Вып. 15. – С. 103-106.
108. Кіреєв О.О. Вогнезахисні властивості силікатних гелеутворюючих систем / Кіреєв О.О. // Науковий вісник будівництва. – 2006. – Вып. 37. – С. 188-192.
 109. Петрова Е.А. Снижение горючести материалов на основе древесины [текст]: дис. ... канд. наук / Елена Алексеевна Петрова. – М., 2003. – 132 с.
 110. Дослідження теплозахисної дії гелевих плівок / Кіреєв О.О., Савченко О.В., Тарасова Г.В. [и др.] // Проблемы пожарной безопасности. – 2005. – Вып. 18. – С. 82 – 86.
 111. Абрамов Ю.О. Дослідження впливу товщини шару гелю на його вогнезахисні властивості / Ю.О. Абрамов, О.О. Кіреєв, О.М. Щербина // Пожежна безпека. – 2006. – №.8. – С. 159-162.
 112. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 256 с.
 113. Химическая энциклопедия: т. 3. – М: Большая российская энциклопедия, 1992. – 64 с.
 114. Воронков М. Г. Силоксановая связь / М. Г. Воронков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский. –Новосибирск: Наука, 1976. – 414 с.
 115. Воронков М.Г. О межатомных расстояниях и природе связей Si-O в силикатах / М.Г. Воронков // Докл. АН СССР.–1961. – Т. 138. – № 1.–С. 106-109.
 116. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремневых кислот В.В. Стрелко // Коллоид. ж. – 1970. – Т. 32. – № 3. – С. 430–436.
 117. Стрелко В.В. Классификация реакций с участием поверхности дисперсных кремнеземов и исследование процессов замещения водорода, связанного с поверхностными атомами кремния / В.В. Стрелко, В.А. Каниболоцкий // Коллоид. ж. – 1970. – Т. 33. – № 5. – С. 750–756.
 118. Мицюк Б.М. Изменение электроакцепторных свойств кремния в процессе полимеризации кремневой кислоты / Мицюк Б.М. // Коллоид. ж.– 1974. – Т. 36–№ 4.–С. 800–801.
 119. Стражеско Д.И. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / Д. И. Стражеско, Э. Д. Скрипник, В. В. Стрелко // Адсорбенты. – Л.: Наука, 1971.–С. 105.
 120. Шабанова Н.А. Поликонденсация и фазообразование в водных растворах кремниевой кислоты / Н.А. Шабанова, Ю.Г. Попов, Ю.Б. Фролов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1982. – 28. – Вып. 6. – С. 56–62.
 121. Шабанова Н.А. Влияние электролитов и рН на структурообразование в гидрозолях кремнезема / Н.А. Шабанова,

- Ю.Б. Фролов, Т.В. Савочкина // Изв. вузов. Химия и хим.технология. – 1984. – 27. – Вып. 27. – С. 830–832.
122. Шабанова Н.А. Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидрозоль кремнезема / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, Ю.Г. Фролов // Коллоидный журнал. – 1984. – 46. – №5. – С. 986–993.
 123. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / В.Н. Зайцев. – Харьков : Фолио, 1997. – 240 с.
 124. Демин Ф.И. Исследование золь-гель перехода методом торсионного маятника / Ф.И. Демин, А.П. Рузов, В.К. Турков. – Сыктывкар: Сыктыв.гос.ун-т, 1992. – 20с.
 125. Brinker C.Y. Sol-gel transition in simple silicates / C.Y. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer // J. Non-Cryst. Solids.– 1982.– 48.– N1.– P.47–64.
 126. Высоцкий З.З. Изоэлектрическое состояние дисперсных кремнеземов и обмен ионов на них в кислых растворах / З.З. Высоцкий, Д.Н. Стражеско // Адсорбция и адсорбенты.– 1972.–№1.–С.36–46.
 127. Влияние температуры на кинетику синерезиса кислых и щелочных гидрогелей поликремниевых кислот / С.И. Конторович, Т.П. Пономарева, Л.Н. Соколова [и др.] // Коллоидный журнал.– 1988.– 50.– № 6.– С. 1100–1104.
 128. Фролов Ю.Г. Кинетика образования и самопроизвольного диспергирования геля кремневой кислоты / Ю.Г. Фролов, Н.А. Шабанова, Т.В. Савочкина // Коллоидный журнал.– 1980.– №5.–С. 1015–1018.
 129. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров / С.П. Папков.– М.:Химия.– 1974.– 256 с.
 130. Карнаухова Т.М. Исследование структурообразования в золях кремнезема методом спектра мутности / Т.М. Карнаухова, Н.К. Иванов, М.С. Захаров // Коллоидный журнал.– 1985.–№6.– С. 1180–1183.
 131. Слиякова И.Б. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение / И.Б. Слиякова, Т.И. Денисова. – Киев: Наукова думка, 1988.– 192 с.
 132. Неймарк И.Е. Силикагель: его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.
 133. Баталин Ю.В. Сульфат натрия и природная сода / Ю.В. Баталин, М.А. Урасин, И.Л. Шаманский.–М: Химия.–1969.– 232 с.
 134. Чернуха А.А. Исследование процессов формирования огнезащитного покрытия / А. А. Чернуха, А. А. Киреев, О. Б. Скородумова // Вісник Національного технічного

- університету “Харківський політехнічний інститут” : зб. наук. пр.; тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Х., 2009. – Вип. 40. – С. 32–37.
135. ГОСТ 13078 – 81 Стекло натриево жидкое. Технические требования. – Взамен ГОСТ 13067–67. Введ. 1981-04-29. – М.: Изд–во стандартов, 1981. – 23с.
 136. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико–химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И.В. Рыжков, В.С. Толстой. – Харьков: Вища школа при ХГУ. – 1975. – 140 с.
 137. ГОСТ 450-77. Кальций хлористый технический. – Введ. 1979-01-01. – М.: Госстандарт Союза ССР. – 7 с.
 138. ГОСТ 10690-73. Калий углекислый технический (поташ). Технические условия. – Введ. 1975-01-01. – М.: Госстандарт Союза ССР. – 12 с.
 139. ГОСТ 2210-73. Аммоний Хлористый Технический (хлорид аммония). – Введ. 1974-01-01. – М.: Госстандарт Союза ССР. – 8 с.
 140. ГОСТ 9097–82 Сульфат аммония. Технические условия. – Введ. 1983-01-01. – М.: Госстандарт Союза ССР. – 11 с.
 141. ГОСТ 3771-74 Аммоний фосфорнокислый однозамещённый. Технические условия. – Введ. 1975-01-01. – М.: Госстандарт Союза ССР. – 9 с.
 142. Ненахов С.А. Динамика вспенивания огнезащитных покрытий на основе органо–неорганических составов / С. А. Ненахов, В. П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность, 2011. – т. 20. – № 8. – С. 17–24.
 143. Киреев А.А. Подбор гелеобразующих систем для получения вспучивающихся огнезащитных покрытий / А. А. Киреев, А. А. Чернуха // Проблемы пожарной безопасности : сб. науч. тр. – Х., 2008. – Вып. 24. – С. 54 –60.
 144. Яковлева Р.А., Обіженко Т.М., Андронов В.А., Сировий В.В. Епоксидні композиційні матеріали для протипожежного захисту виробів різного призначення // Проблемы пожарной безопасности. – Юбилейный выпуск: Харьков. – 2003. – С.94–100.
 145. Васин В.П. Применение огнезащитных полимерных покрытий вспенивающегося типа для снижения горючести различных конструкционных материалов / В.П. Васин, Н.Ю. Евтихиева // Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях: обз. инф. – ВИНТИ, 1998. – № 4. – С. 57–62.
 146. Bellingham F. Zinc borate in intumescent paints / F.Bellingham // Polym. Paint. Colour. – J., 1992. – № 4319. – С. 627–628.
 147. Meckelburg E. Feuerhemmende und Warmebestandige Uberzuge / E. Meckelburg // Technika (Suisse). – 1992. – № 19.–С. 54–57.

148. Calcium silicate insulation // *Insulation (Gr.Brit.)*.1992. № June.–С.22.
149. Сытник Р.Д. Термодинамическая оценка реакций, протекающих в плёнкообразующих растворах при нагревании / Р.Д. Сытник, Е.В. Доронин [и др.] // *Вестник НТУ «ХПИ»* – №52. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – С. 123–126.
150. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 589 с.
151. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Т.М. Матвеев, О.П. Мчедлов–Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
152. Певзнер Б.З. Влияние структурного состояния наполнителя на формирование стеклокерамических композиций и покрытий / Б.З. Певзнер, К.К. Висоцкий, И.Б. Баньковская // В кн. *Температурустойчивые покрытия*. – Л., 1985. – С. 23–27.
153. ГОСТ 12865-67 Вермикулит вспученный. – Введ. 19768-07-01. – М.: Госстандарт Союза ССР. – 7 с.
154. Чернуха А.А., Киреев А.А., Бондаренко С.Н., Кириченко А.Д. Исследование огнезащитной эффективности покрытий на основе ксерогелевой композиции // *Проблемы пожарной безопасности*. – 2009. – Вып. 26. – С. 166–171.
155. Чернуха А.А. Экспериментальное исследование температуропроводности вспучивающихся огнезащитных покрытий для древесины / А. А. Чернуха // *Проблемы пожарной безопасности : сб. науч. тр.* – Х., 2011. – Вып. 30. – С. 263–267.
156. ГОСТ 7076-99. Материалы строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. – Введ. 2000-04-01. – М.: Госстрой России, 2000. – 7 с. (Межгосударственный стандарт).
157. Филатов А.Н. О производстве и применении изделий из ячеистого бетона в Украине / А.Н. Филатов // *Строительные материалы и изделия*.–2003.–Спец.выпуск.– С. 8–10.
158. Шаршанов А.Я. Математическая модель вспучивающихся огнезащитных покрытий. / А.Я. Шаршанов // *Проблемы пожарной безопасности*. — Х., 2011. — Вып. 30. — С. 273–280.
159. ГОСТ 28574-90. Методы испытания адгезии защитных покрытий. – Введ. 1991-01-01. – М.: Госстандарт Союза ССР, 1991. – 12 с.

Подписано к печати 16.09.15 г. Формат 60x80 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печат. листов 6,8.
Тираж 100 экз.