

Проведено дослідження впливу геоцементного покриття на енергію активації термоокиснювальної деструкції деревини. Наведені результати досліджень термодеструкції деревини та покриття, встановлено температури розкладу та втрати маси зразків, на основі яких розраховано енергію активації. Проведено дослідження з визначення групи горючості деревини модифікованої покриттям та встановлено ефективність – зниження температури димових газів та втрати маси під час випробувань

Ключові слова: вогнестійкість, геоцемент, деревина, енергія активації, ефективність модифікації, покриття, розклад, термоокиснювальна деструкція

Проведено исследование механизма огнезащиты древесины покрытием на основе геоцемента. Приведены результаты исследования термодеструкции древесины и покрытия, установлены температуры разложения и потери массы образцов, на основе которых рассчитана энергия активации. Проведены исследования по определению группы горючести древесины модифицированной покрытием и установлена эффективность – снижение температуры дымовых газов и потери массы во время испытаний

Ключевые слова: геоцемент, древесина, энергия активации, эффективность модификации, огнестойкость, покрытие, распад, термоокислительная деструкция

ВПЛИВ ГЕОЦЕМЕНТНОГО ПОКРИТТЯ НА ЕНЕРГІЮ АКТИВАЦІЇ ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНОЇ ДЕКТРУКЦІЇ ДЕРЕВИНИ

А. В. Кравченко
Аспірант*

E-mail: krav.anastasiya@gmail.com

П. В. Кривенко

Доктор технічних наук, професор, директор*

E-mail: pavlo.kryvenko@gmail.com

С. Г. Гузій

Кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник*

E-mail: sguziy@ukr.net

Ю. В. Цапко

Кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник, докторант*

E-mail: Alekslion7777@bigmir.net

*Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського
Київський національний університет будівництва і архітектури МОН України
Повітрофлотський пр., 31, Київ, Україна, 03680

1. Вступ

Статистика свідчить, що у не менш ніж 80 % від загального числа пожеж, що відбуваються в житлових, громадських і виробничих будівлях, деревина, яка присутня в них у вигляді оздоблення, виробів і конструкцій, є основним провідником поширення полум'я. Проблема зниження пожежної небезпеки будівельної деревини є завданням не лише економічним, а має соціальну та екологічну спрямованість. В будівництві все більш інтенсивно ведеться пошук нових вискоєфективних засобів вогнезахисту деревини. Але вогнезахист сьогодні повинен не тільки забезпечувати нормовану вогнестійкість деревини, а також зберігати її експлуатаційні параметри, вирішувати екологічну безпеку і довговічність.

2. Літературний огляд

На сьогодні існує два способи вогнезахисту деревини. Перший – це просочення антипіренами, частіше за все на основі неорганічних солей [1 – 3]. При зво-

женні деревини вогнезахисні речовини розчиняються у вологому середовищі і поступово вимиваються на поверхню, а тоді з часом вогнезахисний ефект знижується [4, 5]. Засіб на основі кислот не має суттєву проблему вимивання під дією зміни вологості деревини, але проникаючи в глибину структури деревини і взаємодіючи з клітчатого, знижує міцнісні параметри. Тому цей засіб небезпечно використовувати для відповідальних несучих конструкцій. Другий засіб – це нанесення на поверхню деревини покриття на органічному чи неорганічному в'язучому. Засіб на органічному в'язучому має підвищене димоутворення і виділення токсичних речовин, тому його використання небезпечно. Найбільш ефективними вважаються вогнезахисні покриття на неорганічному в'язучому, властивості яких вже досліджені [6 – 8].

3. Мета і задачі досліджень

Метою даної роботи є дослідження впливу геоцементного покриття на енергію активації термоокиснювальної деструкції деревини і встановлення ефективності вогнезахисту обробленої деревини.

4. Дослідження термоокиснювальної деструкції деревини і покриття на основі геоцементу

Ефективність вогнезахисту деревини обумовлюється розкладом компонентів під дією температури з поглинанням тепла та утворенням негорючих газів, зміною характеру процесу термічного розкладу матеріалів у напрямку утворення коксу, гальмуванням процесів окиснення в газовій і конденсованій фазі.

З метою визначення області температур, за яких термічна деструкція матеріалів відбувається найбільш інтенсивно, проводилось термогравіметричне дослідження процесів термічної деструкції в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D [9].

Досліджували зразок тирси соснової деревини та покриття в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню - 21 % об.). Маса зразка деревини становила 190 мг, швидкість нагрівання – 5 градусів на хвилину, зразок порівняння – порошок α -корунду, матеріал тиглів – алунд, чутливість гальванометрів: DTA – 250 мкВ, DTG – 500 мкВ.

У дослідженому зразку деревини за температур, близьких до 373 К, відбуваються ендотермічні процеси, які супроводжуються втратою до 8 % їх маси. Такі процеси зумовлюються випаровуванням хімічно незв'язаної води без деструкції матеріалу зразків. Крім того, органічні речовини деревини втрачають конституційну воду (ендоефект з максимумом за 463 К на рис. 1 з додатковою втратою маси). Температура, за якої починається інтенсивна деструкція деревини, тобто спостерігається швидка втрата маси зразків, становить 488-523 К. Зокрема, у зразку деревини поряд з ендотермічними процесами піролізу (відщеплення летких продуктів) навіть за порівняно невисоких температур відбуваються екзотермічні окиснювальні процеси, про що свідчить хід кривої DTA в області першого піка кривої DTG (рис. 1), а саме наявність помітного екзоефекту починаючи з температури 498 К, на який накладається менший за величиною ендоефект з максимумом в області 330 °С. Так, для зразка деревини характерними є стадія інтенсивної втрати маси до температур 643 К, яка може бути зумовлена утворенням і полуменевим горінням газоподібних продуктів, та повільніша стадія (за більш високих температур - після того, як величина відносної втрати маси вже досягла 60-70 %), яка зумовлена здебільшого вигоранням карбонізованого залишку і характеризується більшим екзотермічним ефектом. Таке співвідношення величин термічних ефектів спостерігається внаслідок того, що полуменеве горіння (перша стадія) відбувається переважно за межами тигля. Друга стадія – гетерогенний процес окиснення карбонізованого залишку на межі розділу “тверда речовина - газ” менше впливає на показання термопари. Завершення процесу зафіксовано за температури 858 К (табл. 1).

Досліджували зразок покриття (рис. 2) в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню - 21 % об.) Маса зразка 196 мг, швидкість нагрівання 10 град/хв, чутливість гальванометрів: DTA - 500 мкВ, DTG - 1 мВ.

Окремого аналізу потребують зміни характеру кривих термогравіметричного аналізу зразка вогнезахисного покриття (особливо кривих TG і DTA). Для них відмічено різну температуру початку деструкції компонентів: до 373 К – випаровування води та 463-483 К – розкладу

компонентів та виділенням хімічно зв'язаної води, максимальна швидкість деструкції спостерігається (483-518 К); величина цієї швидкості також суттєво не змінюється (максимальні відхилення відповідних кривих DTG близькі за величиною). Натомість процеси деструкції на другій стадії у значній мірі залежать від природи вогнезахисної композиції: в міру її вогнезахисної дії сповільнюється втрата маси. Відповідно змінюється і вигляд кривих DTA, а саме зменшується висота і збільшується ширина піків, які характеризують протікання ендотермічних перетворень, внаслідок чого закінчення процесу термоокиснювальної деструкції фіксується за вищих температур. завершення процесу зафіксовано за температури 973 К.

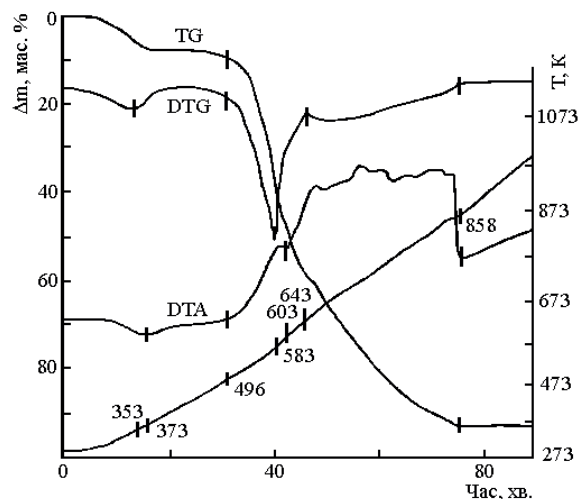


Рис. 1. Криві термогравіметричного аналізу зразків необробленої соснової деревини в нормальній повітряній атмосфері

Таблиця 1

Результати досліджень зразків деревини

Температура, К (по даним кривих нагріву)	Втрата маси Δm , % (по даним кривих TG)	
	Необроблена деревина	Геоцементне покриття
373	4,4	1,1
473	8,9	5,7
573	33,2	19,3
673	62,1	28,4
773	85,3	40,0
873	92,0	44,8
973	92,6	45,6
Залишок маси	8,5	53,7

Із термограм розкладу геоцементного покриття було визначено температури, при яких досягається втрата маси зразка і оцінено стадії процесів розкладу, а також відносну втрату маси при нагріванні до 973 К (табл. 1).

Отримані термогравіметричні показники дають можливість визначити швидкість термічного розкла-

Таблиця 2

ду матеріалу при заданій температурі та концентрації кисню в навколишньому середовищі і відповідно показати якісну оцінку теплових ефектів, але більш важливою задачею є визначення енергії активації термоокислювальної деструкції.

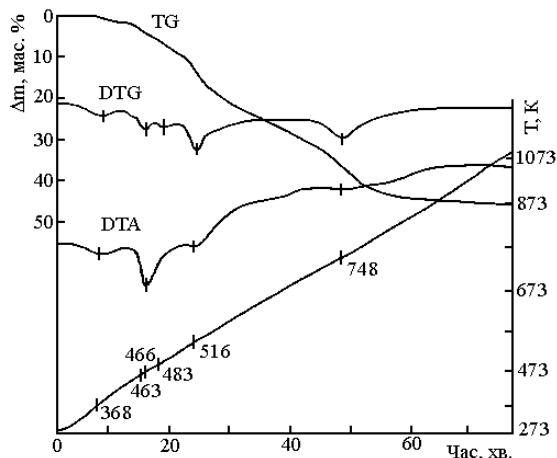


Рис. 2. Термогравіметричні криві нагрівання зразка геоцементного покриття

Розрахунок енергії активації ґрунтується на математичному обробленні кривої ТГ з використанням залежності [10]:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$

де Δm – втрата маси зразка, г; E – енергія активації, кДж/моль; R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/(моль·К); T – температура, К.

В цьому рівнянні Δm – втрата маси (%) при кожній температурі в інтервалі розкладу матеріалу, яка є процесом 1-ого порядку ($n=1$) та за умови лінеаризації залежності:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = \ln(\ln 100 / (100 - \Delta m)) \quad (2)$$

від температури T , К.

В табл. 2 приведені результати оброблення дериватогам та параметрів, необхідних для розрахунку енергії активації деревини і геоцементного покриття.

На рис. 3, 4 приведені графічна залежність швидкості деструкції деревини від оберненої температури і швидкості деструкції покриття від оберненої температури відповідно.

Значення енергії активації (E) розраховується за залежністю:

$$E = \text{tg}\phi \cdot R$$

В табл. 3 наведено значення енергії активації при термічному розкладі деревини за різних значень кисню в газоповітряному середовищі.

Результати оброблення дериватогам

T, K	Δm , %	$\ln(\ln(100/100-\Delta m))$
Деревина в нормальній повітряній атмосфері		
473	8,9	0,878774
498	10,0	0,834032
523	20,0	0,475885
576	33,2	0,103154
603	45,9	-0,25292
693	66,0	-0,87824
733	77,2	-1,35181
773	85,3	-1,83888
858	92	-2,23234
Геоцементне покриття в нормальній повітряній атмосфері		
473	5,7	1,052465
573	19,3	0,49778
673	28,4	0,230144
773	40	-0,08742
873	44,8	-0,21945
973	45,6	-0,24174

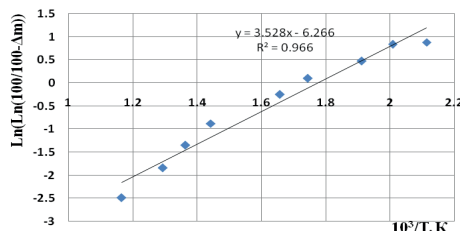


Рис. 3. Графічна залежність швидкості деструкції деревини від оберненої температури

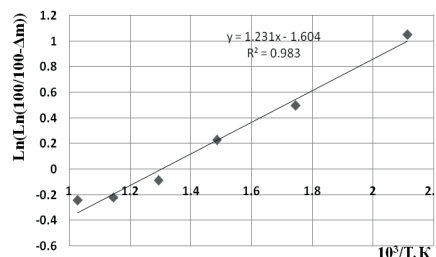


Рис. 4. Графічна залежність швидкості деструкції покриття від оберненої температури

Таким чином, з розрахунку виявлено, що для термічного розкладу покриття потребується значно більша енергія активації ніж для розкладу необробленої деревини. Тому дане покриття можливо ефективно використовувати як вогнезахисний засіб.

Таблиця 3

Розраховане значення енергії активації при термічному розкладі деревини за різних значень кисню в газоповітряному середовищі

№ п/п	Матеріал	Енергія активації, E (кДж/моль)
1	Необроблена деревина	36,56
2	Покриття	110,27

5. Апробація результатів досліджень

Враховуючи отримані значення енергії активації для геоцементного покриття з метою встановлення вогнезахисної ефективності при обробленні деревини по критерію горючості проведені дослідження згідно ГОСТ 12.1.044 [11]. Результати досліджень з визначення втрати маси зразків (Δm , %) та максимальної температури газоподібних продуктів горіння (T , К) необробленої деревини та вогнезахисної покриттям на основі геоцементу наведено на рис. 5.

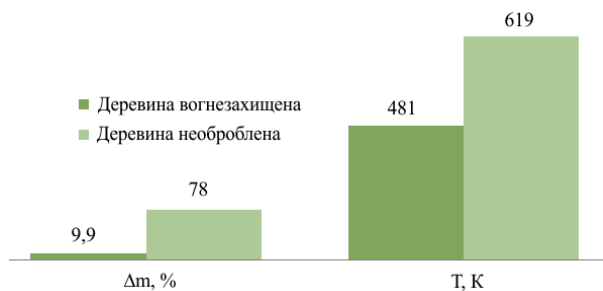


Рис. 5. Результати втрати маси зразків деревини Δm , % та максимальної температури газоподібних продуктів горіння T, К

Дослідження виявили зменшення майже в 8 разів втрату маси зразків вогнезахисної деревини в порівнянні з необробленими. При початковій температурі газоподібних продуктів горіння $T = 473$ К, при дії полум'я палика на модифікований зразок, температура газоподібних продуктів горіння становила близько 481 К, що значно нижче ніж у необроблених.

6. Висновок

Аналіз результатів термогравіметричних досліджень показує, що термодеструкція зразків деревини та покриття проходить за різними механізмами, про що свідчать термоэффекти та залишок не деструктованої маси, яка для геоцементного покриття становить понад 50 %. На основі термограм розраховано енергію активації, яка для геоцементного покриття підвищується у 3 рази. Із урахуванням значень енергії активації геоцементного покриття, встановлення ефективності застосування при обробленні деревини по критерію горючості проведеними дослідженнями підтверджено механізм розкладу геоцементного покриття і перехід обробленої деревини до важкогорючих матеріалів, а саме зниження втрати маси у 8 разів та зниження температури димових газів у 1,5 рази.

Подальші дослідження проводитимуться щодо визначення експлуатаційних властивостей деревини, вогнезахисної покриттям на основі геоцементу.

Acknowledgements

This work was financially supported by the research project MSM 0021630511 and research project financed from state budget via Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic, project TIP number FR-TI2/340. Cooperation was enabled by project SUPMAT – Promotion of further education of research workers from advance building material centre. Reg. No: CZ.1.07/2.3.00/20.0111, funded by European Social Funds, Operational program Education for Competitiveness.

Література

1. Тичино, Н. А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины [Текст] / Н. А. Тичино // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 6. – М.: ВНИИПО, 2002. – С. 38–43.
2. Леонович, А. А. Химический подход к проблеме снижения пожароопасности древесных материалов [Текст] / А. А. Леонович // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 3. – М.: ВНИИПО, 1996. – С. 10–14. – 2000 пр. ISSN 0869-7493.
3. Бут, В. П. Новый подход к огнебиозащите изделий из целлюлозы [Текст] / В. П. Бут, В. М. Жартовский и др. // Пожаровзрывобезопасность. – М.: ВНИИПО, 2004. – Вып. 5.– С. 31–32. – 3000 пр. ISSN 0869-7493.
4. Цапко, Ю. В. Дослідження процесів масопереносу антипірену у вогнебіо захищеній деревині [Текст] / Ю. В. Цапко, В. М. Жартовський // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2009. – №1 (19). – С. 118–126.
5. Цапко, Ю. В. Розрахунок швидкості висолування антипірену у вогнезахисному шарі деревини [Текст] / Ю. В. Цапко // Науковий вісник УкрНДІПБ. – К.: УкрНДІПБ. – 2006. – №1 (13). – С. 83-89.
6. Гузий, С. Г. Способность к вспучиванию огнезащитных геоцементных покрытий после искусственного старения [Текст] / С. Г. Гузий // “СтройПрофиль”. – 2010. - №2(80), Часть I. - С. 83-89.
7. Krivenko, P. V. Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems [Text] / P. V. Krivenko, E. K. Pushkarjeva, M. V. Sukhanevich, S. G. Guziy // Developments in Strategic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2009. – Vol. 29. – Issue 10. – P. 129–142.
8. Krivenko, P. Protection of Timber from Combustion and Burning Using Alkaline Aluminosilicate-Based Coatings [Text] / P. Krivenko, S. Guzii, A. Kravchenko // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 68, № 8. – P. 3-9.
9. Шестак, Я. Теория термического анализа [Текст] / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 455 с.
10. Broido, A. A. simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data [Text] / A. A. Broido // J. Polym. Sci.-Part A. – 1969. – Vol. 7, №2. – P. 1761-1773.
11. ГОСТ 12.1.044–1989 Межгосударственный стандарт. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Дата введения 1991–01–01]. - М.: Издательство стандартов, 1990. – 143 с.