

П 1:35

Т 23

архив

С.Ц. Жаубкин

ОСНОВЫ ОГНЕЗАЩИТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Москва · 1960

УДАЛИТЬ

С. И. ТАУБКИН

П.1:35
Т23

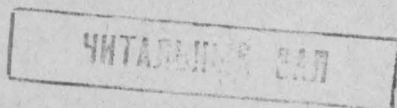
ОСНОВЫ ОГНЕЗАЩИТЫ
ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

45294



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА РСФСР

Москва — 1960



В книге подробно рассматриваются способы и средства огнезащиты целлюлозных материалов.

В общей части книги дается представление о целлюлозных материалах (древесина, древесноволокнистые материалы, хлопчатобумажные и льняные ткани, изделия из эфиров целлюлозы) и их горючести.

Приводится общая характеристика существующих способов огнезащиты. Методы ее оценки. Рассматриваются теории, связанные с огнезащитой целлюлозных материалов (химический способ и способ покрытий).

В специальной части книги описываются способы огнезащиты древесины, тканей и древесноволокнистых материалов. В разделе защиты древесины даются сведения об огнезащитных красках, обмазках и пропитках, данные о свойствах термоизолирующих одежд типа штукатурки, повышающих сопротивляемость древесины огню.

Приводятся сведения о поведении незащищенной и защищенной древесины в условиях пожара, о применении огнезащищенной древесины и способах ее защиты в различных условиях. Огнезащита тканей. Сообщаются сведения о неводоустойчивой, водоустойчивой и атмосфероустойчивой огнезащитных пропитках тканей. Применение огнезащищенных тканей и способы их защиты в различных условиях.

Рассматриваются вопросы экономики при производстве огнезащитных работ.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников ведомств и пожарной охраны, знакомых с химией.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Целлюлозные материалы (древесина, хлопчатобумажные и льняные ткани, бумага и др.), получившие наибольшее распространение в промышленности и сельском хозяйстве, относятся к горючим твердым материалам.

Известно немало случаев пожаров, возникновению и развитию которых способствовали незащищенные целлюлозные материалы. Это определило необходимость разработки способов и средств их огнезащиты.

Проблема огнезащиты целлюлозных материалов возникла в глубокой древности. Еще древние египтяне пропитывали с этой целью сваи, балки и толстые доски раствором квасцов.

Квасцы и уксус были известны как пропиточные средства и римлянам, применявшим также в качестве огнезащитных обмазок и покрытий для дерева известь и разные сорта глины.

В XVII столетии для огнезащиты театральных декораций глину и обожженный гипс (алебастр) вводили в краски, наносимые на холст.

В начале XVIII века для предохранения от огня театральных занавесей стали применять растворы сернокислого железа. В конце этого же столетия для огнезащиты тканей использовали фосфорнокислый аммоний.

В двадцатых годах XIX столетия открыли жидкое стекло, являющееся до сих пор активной составной частью в некоторых огнезащитных покрытиях. Позднее в разных странах, в том числе и у нас, были предложены многие другие вещества и их смеси в качестве огнезащитных средств.

Вопрос огнезащиты целлюлозных материалов, как видно из сказанного выше, не потерял остроты и на сегодняшний день. Несмотря на то, что пожары вследствие незащищенности целлюлозных материалов нередко приводят к потерям больших ценностей, практическое применение огнезащитных составов носит еще случайный характер. Это в известной мере объясняется недостаточным обобщением опыта, накопленного в исследовательских лабораториях, а также отсутствием до сих пор у исследователей единого мнения о теории огнезащиты, о методах

оценки эффективности предлагаемых средств и областях их применения.

Необходимость всестороннего освещения вопросов огнезащиты целлюлозных материалов и рассмотрение ее впервые как определенной дисциплины, а не собрания отдельных рецептов, определили далеко не легкие задачи настоящей книги.

При их разрешении автор встретился с многими трудностями и далеко не все трудности мог преодолеть. Поэтому критические замечания по книге будут приняты им с благодарностью и учтены в дальнейшей работе.

При написании книги использовались наряду с имеющимся в литературе материалом данные экспериментальных работ, выполнявшихся автором и сотрудниками лаборатории огнезащиты Центрального научно-исследовательского института противопожарной обороны (ЦНИИПО).

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

К целлюлозным материалам относятся продукты механической и химической обработки древесины, хлопка, льна и других растений, содержащие в качестве главной составной части целлюлозу или ее производные. Химический состав основных целлюлозных материалов колеблется в следующих пределах (табл. 1) [1, 2, 3].

Таблица 1

Целлюлозные материалы	Содержание целлюлозы	Лигнин	Пентозаны ¹	Смолы и воск	Зола	Гелковые вещества
	в %					
Древесина хвойной породы	53—57	26—29	10—12	2—4	0,2—0,6	1—3
Древесина лиственной породы	45—47	18—25	22—27	0,5—3	0,2—0,6	1—3
Хлопчатобумажное волокно	94,5	—	—	0,5—0,6	1,14	1—1,2
Льняная пряжа	80,5	5,24	5,4	2,68	1,1	2,07

Наличие в древесине большого количества целлюлозы сделало ее наряду с хлопком главнейшим источником сырья для получения целлюлозы как полуфабриката при производстве бумаги, вискозного шелка, нитроцеллюлозы и других веществ.

Целлюлозные материалы обладают существенными недостатками: легкой воспламеняемостью и горючестью. В связи с этим весьма актуальными являются мероприятия по повышению их сопротивляемости огню.

¹ Относятся к гемицеллюлозам.

При рассмотрении вопроса огнезащиты целлюлозных материалов приходится иметь дело с обработкой веществ довольно сложного полимерного строения.

Для выяснения поведения в этом случае веществ (антипиренов), замедляющих горение, и свойств огнезащищенных материалов необходимо прежде всего ознакомиться с действием на целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы кислот, щелочей и окислителей.

Нельзя не учитывать того, что целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы в растительной ткани тесно связаны между собой. Это должно дополнительно влиять на характер реакций, возникающих при воздействии антипиренов. Тем не менее известное представление, например, о характере гидролиза и окисления каждого из указанных веществ в отдельности может в значительной степени облегчить понимание изменений, происходящих в целом с целлюлозными материалами под влиянием этих факторов.

В связи с отмеченным ниже приводятся наиболее важные для рассматриваемого случая данные о строении и основных свойствах целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз.

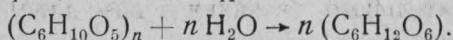
Глава II

ЦЕЛЛЮЛОЗА, ЛИГНИН, ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ СВОЙСТВА

1. ЦЕЛЛЮЛОЗА

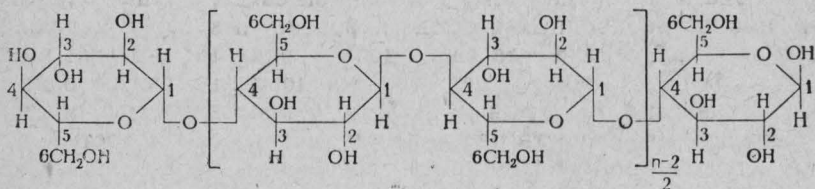
Целлюлоза так же, как крахмал и сахар, относится к классу углеводов. Тщательное изучение хорошо очищенной целлюлозы, полученной из различных исходных материалов, показало, что независимо от источника получения целлюлоза представляет собой продукт следующего элементарного состава: С — 44,4%, Н — 6,17%, О — 49,39%, что близко соответствует формуле $C_6H_{10}O_5$.

То, что элементарным звеном молекулы целлюлозы является глюкозный остаток (остаток *d* — глюкопиранозы) подтверждают данные гидролитического расщепления целлюлозы. Гидролиз ее с минеральной кислотой дал выход глюкозы в пределах 95% от теории, исходя из реакции:



Целлюлоза является высокомолекулярным веществом, что резко отличает ее от простых органических соединений — глюкозы, целлобиозы и т. д.

В связи с этим химические и физические свойства целлюлозы определяются не только строением глюкозного остатка $C_6H_{10}O_5$, но также и тем, что молекула целлюлозы является сложным образованием из большого количества *n* этих остатков. Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что макромолекула целлюлозы имеет следующую структурную формулу [4]:



Количество групп $C_6H_{10}O_5$ в цепи, характеризующее степень полимеризации вещества n , для хлопковой целлюлозы может достигать 15 000. В этом случае ее молекулярный вес будет равен примерно 2 400 000.

Глюкозные остатки в макромолекуле целлюлозы соединены между собой, как следует из приведенной выше формулы, посредством 1—4-гликозидной связи (валентные свя-

зи).

Каждый глюкозный остаток в цепной молекуле имеет по три свободные гидроксильные группы. Гидроксильные группы двух соседних макромолекул притягиваются друг к другу и таким образом возникает связь рядом расположенных макромолекул, которая отличается от связи глюкозных остатков тем, что она в основном осуществляется посредством межмолекулярных сил. Эти силы возникают в результате известных смещений электрических зарядов в молекулах, приводящих к

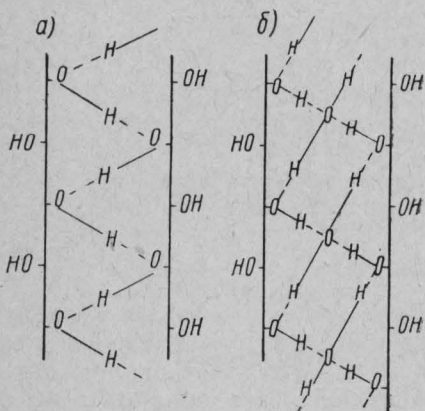


Рис. 1. Схемы водородной связи: а — параллельные целлюлозные цепи, соединенные боковой связью через водородные мостики в сухом волокне; б — параллельные целлюлозные цепи, соединенные молекулами воды через водные мостики во влажном волокне.

образованию в одной их части положительного заряда, а в другой — отрицательного (возникновение диполя). Такие молекулы способны притягиваться или притягивать другие молекулы, индуцируя в них смещение зарядов. Особенно резко межмолекулярные силы проявляются между соединениями, содержащими, например, группы $-OH$, $-COOH$ и другие (полярные соединения).

Межмолекулярные силы могут быть с малой энергией взаимодействия 2—3 ккал/моль и с энергией, оцениваемой в 5—8 ккал/моль, что характерно для более прочных водородных связей, образующихся при взаимодействии атомов электроотрицательных элементов (например, кислорода или азота) посредством атомов водорода.

На рис. 1 показана схема водородной связи, осуществляемой при помощи водородных атомов гидроксильных групп целлюлозы (рис. 1, а), а также за счет адсорбированных молекул воды (рис. 1, б) [5]. Наличие в целлюлозе водородных связей оказывает влияние на ряд важных свойств целлюлозных материалов, в частности на скорость растворения и гигроскопичность, а в ряде случаев — на реакционную способность. Чем больше вза-

имное насыщение гидроксильных групп, содержащихся в целлюлозе, тем слабее проявляются указанные свойства.

При различных воздействиях на целлюлозу, увеличивающих расстояние между макромолекулами (например, процесс набухания целлюлозы), интенсивность действия межмолекулярных сил резко уменьшается.

Большая часть реакций, в которых участвует целлюлоза, протекает в гетерогенной среде с сохранением формы волокна (топохимические реакции). При этом волокно, не теряя своего внешнего вида, претерпевает самые глубокие изменения.

Огромное значение при топохимических реакциях приобретает соотношение между скоростью диффузии реагента в глубь волокон и скоростью его химического взаимодействия с целлюлозой.

В большинстве случаев взаимодействие реагента с целлюлозой начинается на поверхности волокна с постепенным проникновением в его толщу. При этом скорость реакции превышает скорость диффузии реагента в волокно. Такого рода гетерогенные реакции протекают очень неравномерно, и в зависимости от условий проведения реакций могут получаться различные продукты.

На результате взаимодействия реагента с целлюлозой сказывается также различная реакционная способность целлюлозы, определяемая неравномерностью отдельных связей между ее макромолекулами, различной реакционной способностью гидроксильных групп в глюкозном остатке и другими факторами [4].

Наличие активных гидроксильных групп в целлюлозе определяет характер химических реакций, сходный в известной мере с реакциями органических соединений типа спиртов. Это выражается в образовании продуктов, подобных алкоголям, простым и сложным эфирам.

Действие щелочей

Слабые 1,5—2-процентные растворы едкого натра при температуре до 100° не действуют на целлюлозу, но при температуре выше 100° некоторая ее часть растворяется.

Особенно энергичное действие оказывают на целлюлозу растворы щелочи в присутствии воздуха.

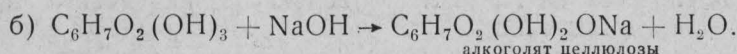
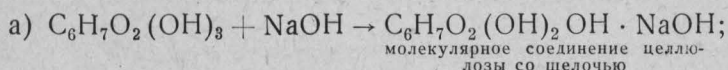
Помимо растворяющего действия, едкий натр в этом случае играет роль катализатора, способствующего реакции взаимодействия кислорода воздуха с целлюлозой. Целлюлоза при этом превращается в оксигидролизат.

Действие горячих щелочных растворов на целлюлозу ведет к гидролизу цепных молекул до глюкозы и сахарной кислоты, которые затем превращаются в молочную, уксусную и муравьиную кислоты.

В растворах едкого натра выше 10% при обычной температуре целлюлозное волокно набухает, и образуется щелочная целлюлоза (процесс мерсеризации). Волокно при этом укорачивается, увеличивается его поперечник, оно приобретает повышенную адсорбционную способность по отношению к красителям, увеличивается его прочность.

При взаимодействии целлюлозы с концентрированными водными растворами щелочей могут образовываться, в зависимости от условий реакции, как молекулярное соединение целлюлозы со щелочью¹, так и алкоголяты целлюлозы [4].

Указанные продукты теоретически образуются по следующим схемам:



При сплавлении целлюлозы с едким натром при температуре выше 180° и доступе воздуха происходит глубокий окислительный распад целлюлозы с образованием главным образом шавелевой кислоты. Процесс происходит с выделением углекислого газа [6].

Совершенно аналогично едкому натру действуют на целлюлозу и другие едкие щелочи (KOH, LiOH), а также ряд сильных органических оснований, к которым относятся гидрат окиси тетраметиламмония (CH₃)₄NOH, гидрат окиси фенилтриметиламмония C₆H₅(CH₃)₃NOH и др.

Действие кислот и солей

При действии разбавленных растворов кислот (например, 0,5—1 г/л серной кислоты) целлюлоза практически не претерпевает никаких изменений даже при кипячении [2].

Действия растворов серной кислоты с концентрацией 2 г/л при температуре 80° в течение 60 мин. приводит к снижению прочности целлюлозы на 25%. Дальнейшее повышение температуры усиливает этот эффект, причем сравнительно небольшое повышение ее (например, с 80 до 90°) оказывает более сильное действие, чем увеличение вдвое концентрации серной кислоты (с 2 до 4 г/л).

Концентрированная серная кислота с удельным весом 1,84 обугливает целлюлозу.

70—80-процентная серная кислота растворяет целлюлозу и

¹ Молекулярным соединением называется продукт, образующийся в результате взаимодействия в стехиометрических соотношениях двух или нескольких компонентов, причем связь между компонентами осуществляется при помощи межмолекулярных сил.

полностью гидролизует ее при известных условиях до глюкозы [7]. Аналогично действует 42-процентная соляная кислота.

Под действием кислот и высоких температур получающаяся глюкоза дегидратируется и превращается в оксиметилфурфурол, в свою очередь разлагающийся с образованием левулиновой и муравьиной кислот, а также гуминовых веществ, состав которых еще не установлен [7].

Изменения, испытываемые целлюлозой при кислотных обработках, связаны с ее распадом гидролизного типа и расщеплением 1,4-глюкозидной связи. Результатом этой реакции является укорочение целлюлозной цепи с образованием частиц меньшего молекулярного веса, чем в необработанной целлюлозе.

Особенность указанных выше условий реакции с целлюлозой определяет многообразие продуктов распада, получающихся в процессе кислотной обработки, если реакция не доводится до полного конца. В этом случае продукты ее могут быть разделены на несколько фракций с различными молекулярными весами, начиная от глюкозы и кончая исходным продуктом. Смесь целлюлозных соединений, образовавшихся в результате действия кислоты на целлюлозу, получила общее название гидроцеллюлозы.

Гидроцеллюлозе свойственны следующие отличия от обычной целлюлозы, более или менее резко выраженные в зависимости от интенсивности гидролитического воздействия кислоты:

- 1) повышенная восстановительная способность (увеличенные медные числа);
- 2) пониженная вязкость препарата;
- 3) пониженная механическая прочность;
- 4) повышенная растворимость в щелочи.

Деполимеризацию целлюлозы могут вызывать самые различные неорганические и органические кислоты.

Данные по сравнительному изучению действия различных кислот на хлопковую целлюлозу, имевшую перед обработкой степень полимеризации 1650, приведены на рис. 2 [3].

Все кислоты применялись в виде 1,0 N растворов. Обработка волокна этими растворами производилась при температу-

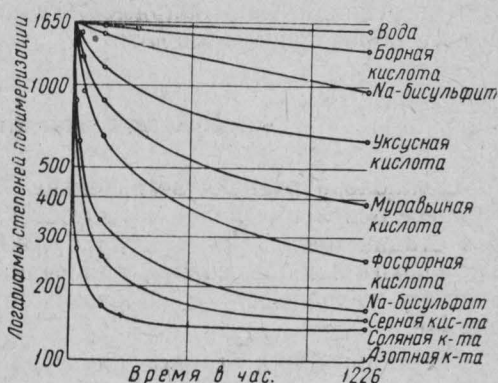


Рис. 2. Изменение степени полимеризации хлопковой целлюлозы под действием различных кислот.

ре 53° и продолжалась 1; 6; 24; 120 и 1226 часов. Интенсивность воздействия того или иного раствора кислоты на целлюлозу характеризовалась изменением степени ее полимеризации, определявшейся измерениями вязкости.

Как видно из приведенного графика, наиболее сильную деполимеризацию целлюлозы вызывают соляная и азотная кислоты.

Кислые соли действуют на целлюлозу так же, как и кислоты. Подобным же образом реагируют и те средние соли, которые при нагревании, как, например, хлористый магний, гидролизуются с образованием кислоты.

Действие окислителей

Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей. Процесс окисления целлюлозы протекает постадийно. В начальной стадии происходит частичное окисление спиртовых групп целлюлозы или, возможно, присоединение кислорода к глюковидному гидроксилу с образованием перекисных соединений [4].

На дальнейших стадиях процесса окисления в большинстве случаев происходит деструкция макромолекул целлюлозы и при более интенсивном окислении — образование низкомолекулярных моно- и дикарбоновых оксикислот.

При полном окислении целлюлозы образуются углекислый газ и вода.

По указанным выше причинам получаемые обычно продукты окисления целлюлозы не бывают химически и физически однородными. Они представляют собой смесь продуктов различной степени окисления и деструкции макромолекул целлюлозы. Такая смесь называется оксигеллюлозой.

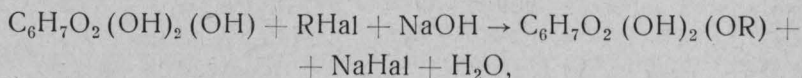
В большинстве случаев при действии различных окислителей на целлюлозу происходит одновременно окисление как первичных, так и вторичных спиртовых групп с образованием в различном соотношении альдегидных, кетонных и карбоксильных групп, находящихся у различных атомов углерода элементарного звена макромолекулы.

При окислительных обработках уменьшается вязкость целлюлозы, повышаются восстановительная способность и растворимость в щелочах, изменяется отношение к красителям (появляется способность окрашиваться основными красителями без протрав), уменьшается механическая прочность волокна. Элементарный анализ препарата показывает повышенное содержание кислорода.

Образование оксигеллюлозы находится в зависимости от температуры, концентрации и природы окислителя.

Этерификация целлюлозы

Наличие в элементарном звене макромолекулы целлюлозы трех спиртовых групп (одной первичной и двух вторичных) позволяет путем их этерификации получать простые и сложные эфиры. Простые эфиры образуются в результате замещения водорода гидроксильной группы на спиртовый остаток. В качестве этерифицирующих агентов применяют алкилсульфаты и галоидалкилы в присутствии щелочи. Реакция образования простых эфиров при взаимодействии с галоидалкилами протекает по следующей схеме:



где: R — алкильный радикал;

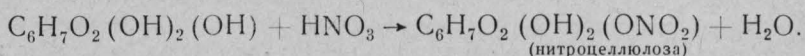
Hal — атом галоида.

Способ взаимодействия целлюлозы с галоидалкилами применяют для получения большинства простых эфиров.

Сложные эфиры целлюлозы образуются замещением водорода гидроксильной группы на кислотный остаток.

Для получения сложных эфиров целлюлозы пользуются непосредственным действием в определенных условиях кислот на целлюлозу, действием ангидридов кислот в присутствии катализаторов и хлорангидридов кислот в присутствии третичных оснований, связывающих выделяющийся при реакции хлористый водород.

Примером получения сложного эфира является нитрация целлюлозы, протекающая по схеме:



Путем этерификации целлюлозы получают препараты, обладающие технически ценными свойствами. Меняя характер кислотного или спиртового радикала, вводимого в макромолекулу целлюлозы при этерификации, можно изменять механические свойства, горючесть и растворимость продукта в различных растворителях. Это обусловило значительное развитие производства эфиров целлюлозы.

Действие температуры на целлюлозу (термическая деструкция)

Ограниченность данных по вопросу действия температуры на целлюлозу частично объясняется трудностью контроля за процессом химического распада целлюлозы в условиях нагрева. Все работы, имеющие целью изучить влияние температуры, в значительной степени сводятся к рассмотрению свойств деструктированной под тепловым воздействием целлюлозы. Как и

в других случаях расщепления, степень распада и здесь представляет собой функцию целого ряда переменных. При любых условиях решающим фактором является продолжительность нагревания. Даже при сравнительно низких температурах продолжительность нагрева оказывает более сильное влияние, чем кратковременное воздействие высоких температур.

Так, например, отбеленная хлопчатобумажная пряжа и ткань, нагревавшиеся на часовых стеклах на водяной бане при температуре 80—100°, через 336 час. приобретали серовато-коричневый цвет. Прочность уменьшалась на 33% [8]. Ткань, подвергавшаяся воздействию температуры в 170° в течение 5 мин., не изменяла своего внешнего вида и прочности.

При термическом воздействии понижается не только механическая прочность, но и вязкость препарата целлюлозы. Увеличивается содержание восстановительных групп, повышается растворимость в щелочи.

Н. Кожин [9], изучая изменения целлюлозы при нагревании, подвергал отбеленную хлопчатобумажную ткань нагреванию до 150° в течение 5 час. При этом было установлено, что при ее обработке 10-процентным раствором NaOH, переходит в раствор до 2% целлюлозы. Прочность ткани падала до 50%.

При подкислении полученного щелочного раствора выделялся осадок, показывающий почти одни и те же реакции, что и оксигеллюлоза.

Термическая деструкция целлюлозы сопровождается не только ее окислением под действием кислорода воздуха, но и гидролизом под действием влаги. Так, например, если при нагревании сухого вискозного волокна в течение 4 час. при температуре 150° в атмосфере азота его прочность снижается на 4%, а в тех же условиях на воздухе — на 6%, то при таком же нагревании (в запаянной ампуле, в присутствии воздуха) волокна, содержащего 12% влаги, его прочность снижается на 55% [4].

Таблица 2

Название материала	Время, необходимое для деструкции до разрушения пленки
Ацетилцеллюлоза .	24 часа при 205°
Этилцеллюлоза . . .	24 часа при 170°
Целлофан	12 час. при 170°
Нитроцеллюлоза .	30 мин. при 135°

Эфиры целлюлозы, за исключением нитроцеллюлозы, более устойчивы к нагреву. В табл. 2 приведены данные, показывающие устойчивость непластифицированных пленок из производных целлюлозы к нагреванию в отсутствии кислорода [5].

Исследуя разложение ацетилцеллюлозы в условиях нагрева, А. А. Фрейман и В. А. Щербакова [10] показали, что термическая деструкция в пленке происходит быстрее, чем деструкция волокнистого материала (рис. 3). Объясняются эти наблюдения тем, что

процессы разложения эфиров целлюлозы протекают с большей скоростью в растворах, к которым относятся и пленки (пленки представляют собой твердые растворы).

К факторам, оказывающим влияние при воздействии температуры, относятся: начальное содержание влаги в целлюлозе и в окружающей атмосфере, наличие нецеллюлозных примесей и изменения целлюлозы, возникающие под влиянием гидролиза и окисления. Примеси обычно менее стойки к повышению температуры, и поэтому они делают целлюлозные препараты более чувствительными к нагреванию.

Как указывалось выше, деструкция целлюлозы при нагреве является суммарным результатом термического и гидролитического (или окислительного) воздействия на целлюлозу.

Изучение процесса чисто термической деструкции целлюлозы [4] [целлюлозу нагревали для исключения возможности окисления и гидролиза в высоком вакууме (10^{-6} мм) при непрерывном удалении летучих продуктов, выделяющихся в процессе нагрева] показало, что наряду с деполимеризацией целлюлозы изменялся ее химический состав в результате частичной дегидратации.

При исследовании состава продукта, получающегося после термической обработки, было определено, что на каждое элементарное звено отщепилось от 0,5 до 1 молекулы воды.

Действие света на целлюлозу (фотохимическая деструкция)

Целлюлоза при длительном воздействии света претерпевает значительные изменения, которые сводятся к уменьшению степени полимеризации, потере механической прочности, возрастанию медных и йодных чисел. Интенсивность действия света увеличивается с уменьшением длины его волны [7].

Разрушение хлопчатобумажных тканей и понижение их прочности под влиянием света наиболее интенсивно происходит в присутствии кислорода воздуха [4]. Действие световых лучей

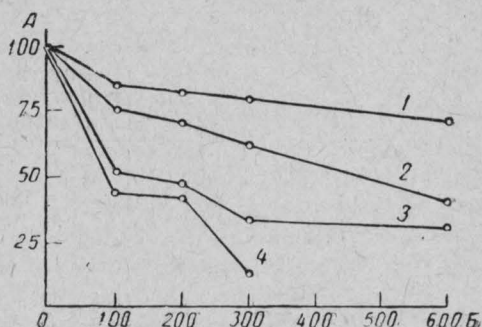


Рис. 3. Изменение молекулярного веса триацетилцеллюлозы в процессе термического воздействия:

A — молекулярный вес (в % к первоначальному); B — время (в час): 1 — исходная триацетилцеллюлоза, $t = 80^\circ$; 2 — исходная триацетилцеллюлоза, $t = 160^\circ$; 3 — пленка, $t = 80^\circ$; 4 — пленка, $t = 160^\circ$.

на ткани значительно ослабляется в среде водорода, азота, окиси углерода и аммиака.

Как показали исследования Ф. И. Садова [11], при комбинированном действии света, влаги и воздуха (действие светопотоды) на хлопчатобумажные ткани, прочность тканей снижается в течение 3—4 месяцев до 60% (табл. 3).

Т а б л и ц а : 3

Время воздействия в месяцах	Понижение прочности (% от исходной)	Вязкость медно-аммиачных растворов целлюлозы (сантимуазы)	Йодное число (в мл 0,05 N раствора)
0	0	1759,8	0,8
1	26,5	36,7	10,2
2	45,3	19,1	12,9
3	60,6	20,2	12,7

Из табл. 3 видно, что понижение прочности ткани сопровождается резким уменьшением вязкости растворов целлюлозы и значительным повышением йодного числа.

Присутствие нецеллюлозных примесей — солей железа, марганца, хрома, а также повышение температуры ускоряют фотохимическую деструкцию. Существуют также вещества, предохраняющие целлюлозу от разрушительного действия светопотоды, к числу которых относятся некоторые производные цианмида.

2. ЛИГНИН

Лигнином обычно называется составная часть растительных веществ, не растворяющаяся при обработке их концентрированной (70—86%) серной кислотой.

Химическая природа лигнина в настоящее время еще не выяснена. Не установлено, является ли он химическим соединением или представляет собой сочетание нескольких веществ. Сложность решения этой задачи обуславливается тем, что при жестких обработках, применяемых для выделения лигнина, он может изменять свое строение.

Выделенный из растительных материалов лигнин резко отличается от целлюлозы и других углеводов. Лигнин относится, по мнению большинства исследователей, к соединениям ароматического ряда, в то время как углеводы являются веществами жирного ряда. Он в достаточной мере устойчив к действию кислот в противоположность легко гидролизующимся углеводам. К действию окислителей лигнин значительно менее устойчив, чем целлюлоза, а также пентозаны. Он очень легко окисляется различными окислителями, а при действии хлора еще и хлорируется. Получающийся хлорлигнин легко растворяется в щелочах и щелочных солях, придавая раствору красную окраску.

3) способностью гидролизоваться до простых сахаров в значительно более мягких условиях.

В зависимости от химического состава простых сахаров, получаемых при гидролизе, различают следующие группы гемицеллюлоз:

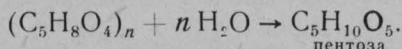
а) пентозаны — состоят из пятиатомных сахаров (ксилан, арабан);

б) гексозаны — состоят из шестиатомных сахаров (галактан, маннан);

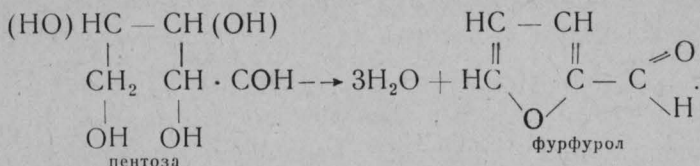
в) полиурониды — состоят из пентозанов и полиуроновых кислот.

Гемицеллюлозы имеют строение в виде макромолекул, состоящих из соответствующих остатков простых сахаров.

Гемицеллюлозы легко гидролизуются горячими разбавленными минеральными кислотами с образованием простых сахаров, что может быть выражено для гидролиза пентозан следующей схемой:



Под действием кислот и высоких температур из пентоз получается фурфурол, превращающийся в смесь гуминовых веществ и муравьиной кислоты [7]. Образование фурфурола происходит по следующей схеме:



Гемицеллюлозы вследствие их неоднородности в настоящее время изучены еще недостаточно полно.

Глава III

ГОРЮЧЕСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выше было показано, что обычные реакции целлюлозы, протекающие при температуре, близкой к комнатной, связаны непосредственно с особенностями строения макромолекулы целлюлозы.

Характер и кинетическая сторона этих реакций в значительной степени выяснены. В противоположность этому реакции целлюлозы при повышенных температурах далеко не так ясны, и для теоретического их обоснования имеется еще очень мало опытных данных. Что касается реакций разложения целлюлозы и, тем более, целлюлозных материалов при температурах, близких к температурам возгорания и самовозгорания материала, то объяснение их чрезвычайно осложняется, так как термической деструкции сопутствует химическая (окисление, гидролиз), ускоряемая значительным повышением температуры.

В результате этих процессов получается более или менее сложная смесь продуктов глубокого разложения, причем характер получаемых продуктов зависит от условий протекания процесса разложения и от того, на какой стадии он прекращается. По образующимся продуктам, ничем не напоминающим исходное вещество, очень трудно судить о механизме реакции разложения материала. Поэтому при изучении процесса, предшествующего и сопутствующего горению целлюлозных материалов, приходится пока полагаться на более простые химические реакции, рассмотренные в предыдущей главе, а также на приводимые ниже данные.

1. СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ НАГРЕВА

Несмотря на существующие различия между целлюлозными материалами по составу и внешнему виду, у них обнаруживается ряд одинаковых свойств.

Все эти материалы при подогреве подвергаются разложению.

Процесс термического разложения протекает, как показано на графике рис. 4, последовательно, в две стадии: с поглоще-

нием E_1 и выделением E_2 энергии. Количество поглощаемой энергии E_1 соответствует энергии, необходимой для нарушения существующего состояния вещества и начала самопроизвольного процесса его превращения в продукты, обладающие большей устойчивостью в условиях нагрева. Эта реакция, присущая всем горючим веществам и, в частности, целлюлозным материалам, характеризуется соотношением $E_2 > E_1$ и потому называется экзотермической.

Горючие вещества различают по количеству содержащейся в них энергии и легкости ее выделения.

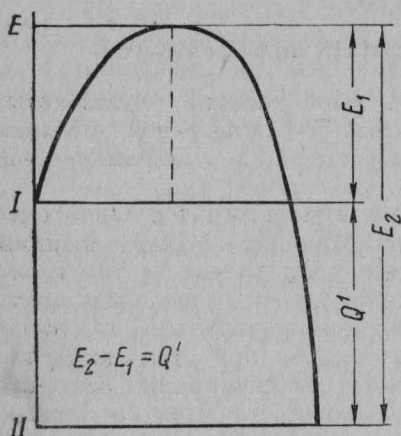


Рис. 4. Схема протекания экзотермической реакции:

I — уровень энергии вещества до реакции; II — уровень энергии вещества после реакции.

С точки зрения пожарной опасности материалов наибольший интерес представляет изучение следующих величин:

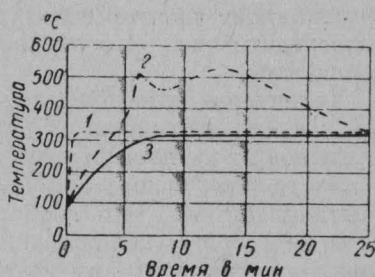


Рис. 5. Изменение температуры разложения образца хлопчатобумажной ткани, подогреваемого в условиях неокисляющей и окисляющей атмосферы:

1 — в потоке нагретого азота со скоростью 180 мл/мин, в отсутствие образца ткани; 2 — в потоке нагретого воздуха со скоростью 180 мл/мин, при наличии образца ткани; 3 — в потоке нагретого азота со скоростью 180 мл/мин, при наличии образца ткани.

1) количество энергии E_1 , потребной для того, чтобы возбудить самопроизвольный процесс в материале, и

2) количества и скорости выделяемого материалом тепла.

Изучение [1] поведения хлопчатобумажной ткани при подогреве в условиях неокисляющей и окисляющей атмосферы показало, что чистая реакция разложения целлюлозного материала (в неокисляющей атмосфере) не является экзотермической (кривая 3, рис. 5).

Данное утверждение нельзя, однако, считать вполне доказанным. Небольшое сравнительно с окислительным процессом (кривая 2, см. рис. 5) выделение тепла в неокисляющей атмос-

фере могло остаться незамеченным вследствие использования в качестве критерия замера температуры твердого материала и рассеивающего действия тока инертного газа.

Тем не менее можно считать, что выделение тепла и повышение температуры происходят главным образом за счет окисления продуктов разложения исследуемого материала.

Общее свойство целлюлозных материалов выражается в их способности при разложении выделять легковоспламеняющиеся газы и пары и оставлять в обычных условиях твердый остаток (уголь) как конечный продукт горения.

Проводя известную аналогию между явлениями, происходящими во внутренних слоях целлюлозных материалов при нагреве на открытом воздухе и процессами их сухой перегонки, можно представить себе характер выделяющихся промежуточных продуктов разложения на основании данных табл. 5 [2].

Таблица 5

Продукты сухой пере- гонки	Хлопковая целлюлоза	Сосна		Ель		Береза		Бук	
		целлю- лоза	древе- сина	целлю- лоза	древе- сина	целлю- лоза	древе- сина	целлю- лоза	древе- сина
Твердые:									
уголь	38,82	36,93	37,83	34,86	37,81	33,39	31,80	32,91	34,97
Жидкие:									
уксусная кислота	1,39	2,18	3,5	2,79	3,19	3,89	7,08	3,5	6,04
метиловый спирт	—	Следы	0,96	0,07	0,88	—	1,6	0,19	2,07
ацетон	0,07	—	0,18	—	0,2	—	0,19	—	0,2
деготь	4,18	4,85	11,79	6,28	8,08	9,58	7,93	5,23	8,11
вода	34,52	—	22,27	—	25,7	—	27,81	—	26,58
Газообразные:									
CO ₂	10,35	—	10,13	—	10,3	—	9,96	—	10,9
CO	4,15	—	3,74	—	3,76	—	3,32	—	4,22
CH ₄	0,27	0,27	0,59	0,22	0,62	0,47	0,54	0,39	0,47
Другие углеводоро- ды	0,17	—	0,59	—	0,62	—	0,19	—	0,2

Из табл. 5 видно сходство между продуктами разложения хлопковой целлюлозы и целлюлозы, полученной из древесных пород. Установленная практически одинаковая скорость гидролиза хлопковой и еловой целлюлозы [3] служит также дополнительным доказательством общности свойств целлюлозы, содержащейся в различных материалах.

При нагревании целлюлозных материалов входящие в их состав высокомолекулярные вещества (целлюлоза, лигнин, пентозаны, гексозаны) при высоких температурах оказываются малоустойчивыми и распадаются. Общее направление этого распада таково, что из сложных веществ, обладающих высоким

молекулярным весом, образуются (как видно из табл. 5) более устойчивые и простые вещества. Эти продукты могут в свою очередь претерпевать дальнейшее разложение. Так, например, при температурах 350—400°* и выше происходит расщепление уксусной кислоты и метилового спирта с образованием горючих газообразных продуктов. Распад веществ идет по следующим примерным схемам:

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$;
- 2) $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{CH}_3\text{COSCH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$;
- 4) $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$;
- 5) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$;
- 6) $2\text{CH}_3\text{COSCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{CH}_4$ [4].

Процесс разложения и окисления целлюлозных материалов в присутствии кислорода направлен в конечном счете на образование наипростейших продуктов разложения: CO_2 и H_2O .

Влияние отдельных химических составных частей целлюлозных материалов на образование и выход продуктов разложения может быть охарактеризовано следующим образом.

Целлюлоза и гемицеллюлозы участвуют в образовании уксусной кислоты, смолы, газов и угля, но не участвуют в образовании метилового спирта.

Лигнин отличается от целлюлозы при сухой перегонке главным образом способностью образовывать метиловый спирт, на который расходуется до 16% его метоксильных групп OSCH_3 .

Помимо этого, метоксильные группы лигнина входят в образующиеся смолистые продукты, а также участвуют в образовании метана. Кроме метилового спирта, из лигнина получаются уксусная кислота, газы, смола и уголь, причем последний в большем количестве, чем из целлюлозы (до 50%). Газ, полученный при сухой перегонке лигнина, более богат горючими веществами и содержит меньше CO_2 . При сухой перегонке лигнина так же, как и целлюлозы, выделяется тепло во время экзотермической стадии процесса.

Степень участия целлюлозы и лигнина в выходах продуктов разложения по сравнению с древесиной показана в табл. 6 [4].

Одинаковые свойства целлюлозных материалов проявляются также и в том, что при полном сгорании 1 кг какого-либо из них выделяются сравнительно близкие количества тепла (табл. 7).

Существенное различие в данном случае заключается лишь в скорости выделения этого тепла. Так, например, при сжига-

* Здесь и далее при отсутствии указания термометрической шкалы следует подразумевать градусы Цельсия.

Таблица

Продукты перегонки	Древесина сосны	Целлюлоза сосны	Лигнин сосны	Примечание
Уголь	37,81	34,86	50,64	Весовые проценты в расчете на сухое беззольное вещество
Уксусная кислота . . .	3,19	2,79	1,09	
Метиловый спирт . .	0,96	Следы	0,90	
Смола	8,08	6,28	13,00	
Ацетон	0,20	0,13	0,19	
Состав газов:				
CO ₂	56,50	62,90	9,60	Объемные проценты
CO	32,55	32,42	50,90	
метан	9,23	3,12	37,50	
углеводороды . . .	1,72	1,50	2,00	

Таблица 7

Наименование материала	Теплота горения абсолютно сухого материала в ккал/кг
Древесина (сосна)	4407—4985
Полутвердая древесноволокнистая плита	4430
Опилки (сосновые)	4659
Фанера (березовая)	4841
Хлопчатобумажная ткань	4154
Целлюлоза	4181
Ацетицеллюлоза	4496

нии хлопчатобумажной ткани тепло выделяется быстрее, чем при сжигании такого же весового количества дерева в виде бруска. Скорость сгорания материалов зависит от ряда факторов, которые будут рассмотрены ниже.

К числу свойств, характеризующих сходство различных целлюлозных материалов, относится также их теплоемкость.

Из табл. 8 видно, что теплоемкость для этих материалов примерно равна $0,4 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$ [5].

Для нагрева 1 кг целлюлозного материала от 0 до 100° требуется в соответствии с данными табл. 8 около 40 ккал (без учета теплопотерь). Эта величина составляет примерно 1% всего тепла, выделяемого при полном сгорании материала.

Решающим фактором для возгорания материалов является их температура. Только при достижении ею определенной величины возможен переход подготовительного процесса в стадию горения. Для разных горючих целлюлозных материалов воспламенение наблюдается в интервале температур от 210 до 260°, а самовоспламенение — от 300 до 430°.

Таблица 8

Материалы	Теплоемкость (C) в ккал/кг · град	Объемный вес (γ) в кг/м ³	Теплопровод- ность (λ) в ккал/м · час · град
Бумага оберточная	0,36	500	0,06
Опилки древесные в качест- ве засыпки	0,4	250	0,08
Соломит	0,36	150	0,05
Хлопок	0,36	81	0,01--0,04
Картон обыкновенный . . .	0,36	700	0,15
Картон плотный	0,36	1000	0,2
Картон плотный гофриро- ванный в несколько сло- ев при толщине слоя 5 мм	0,36	90	0,06
Сосна и ель	0,4	600	0,33
Дуб	0,4	800	0,35
Камышит	0,36	200	0,06

Исключение составляет нитроцеллюлоза, самовоспламенение которой наблюдается при температуре 141° [11].

Известное сходство указанных материалов проявляется в их склонности к самонагреванию и самовозгоранию (см. ниже). Такие явления наблюдаются у них в условиях длительного действия сравнительно низких температур порядка 110°.

Одинаковые во многих отношениях свойства целлюлозных материалов не исключают наличия у них и отличительных особенностей. К их числу следует отнести (см. табл. 8):

- 1) различие в объемных весах, которое колеблется в пределах от веса ваты до веса железного дерева, тонущего в воде;
- 2) различную способность проводить тепло.

Для определения влияния различных факторов (в том числе и указанных особенностей) на процесс горения целлюлозных материалов рассмотрим его подробнее.

2. ГОРЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭТОТ ПРОЦЕСС

Общие сведения о процессе горения

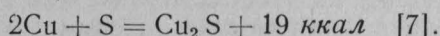
Под горением понимают химический процесс, возникающий в условиях прогрессивного самоускорения, связанного с накоплением в системе тепла (тепловое горение) или катализирующих активных промежуточных продуктов реакции (цепное горение) [6]. Процесс горения сопровождается выделением тепла и света.

Тепловое горение может иметь место при любой экзотермической реакции, скорость которой достаточно быстро возрастает под влиянием накапливающегося в системе тепла. Происходящее в результате этого самоускорение реакции должно сопро-

вождаться нагревом ее продуктов до такой температуры, при которой они начинают светиться. Наиболее распространен процесс теплового горения веществ в присутствии кислорода.

Однако можно привести примеры горения газов и некоторых металлов в парах серы и других веществ, где кислород отсутствует.

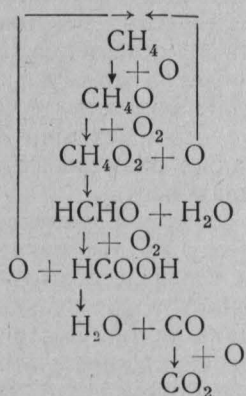
Медь, например, сгорает в парах серы по следующей реакции:



Горение целлюлозных материалов происходит только при наличии в системе достаточного количества кислорода. Исключением из этого правила является нитроцеллюлоза, содержащая в своем составе большой процент кислорода в активной форме.

Цепное горение возможно только в случае реакций, для которых основой воспламенения или взрыва является цепной процесс. Последний сопровождается образованием неустойчивых промежуточных продуктов, регенерирующих активные центры, которые, продолжая цепь реакции, ускоряют весь процесс.

Примером такой реакции может быть медленное окисление метана [8]. Весь ряд превращений при окислении метана может быть представлен при помощи следующей схемы:



Из приведенной схемы мы видим, что для начала реакции предполагается наличие хотя бы одного активного центра — атома кислорода. Последний с CH_4 дает неустойчивое промежуточное соединение CH_4O , в свою очередь реагирующее с молекулярным кислородом. При этом образуются перекисное соединение — CH_4O_2 и атомарный кислород, продолжающий цепь той же реакции.

Атомарный кислород (активный центр) получается также при дальнейших превращениях CH_4O_2 , ведущих к образованию муравьиной кислоты — HCOOH .

Накопление достаточного количества активных центров способствует вследствие значительного ускорения реакции переходу цепного процесса в тепловую и возрастанию температуры смеси до ее самовоспламенения.

Такой переход был бы всегда неизбежен, если бы все возобновляемые активные центры сохранялись. В действительности же наряду с возникновением цепей происходит их обрыв вследствие адсорбции на стенках сосуда, при столкновениях с продуктами реакции и инертными газовыми молекулами или рекомбинации активных центров, что приводит к рассеиванию энергии активными молекулами.

На характер протекания основного химического процесса горения оказывает влияние ряд физических процессов. Важнейшие из них:

- 1) передвижение реагирующих веществ и продуктов реакции (процесс диффузии);
- 2) выделение и распространение тепла (процесс теплопередачи);
- 3) гидродинамические условия, обеспечивающие перенос тепла и вещества (процесс конвекции).

Необходимость дополнительного учета процессов диффузии, теплопередачи и конвекции в протекании основной химической реакции значительно усложняет изучение процесса горения.

Как известно, все химические реакции подразделяются на гомогенные, протекающие в объеме, и гетерогенные, происходящие на поверхности раздела между фазами.

Процесс горения целлюлозных материалов имеет гетерогенный характер. В связи с этим исключительную роль в указанном процессе играют также размеры и природа поверхности твердой фазы и ее изменяемость.

Для возникновения горения требуется наличие системы, склонной к этому процессу (в рассматриваемом случае — целлюлозные материалы и воздух), и импульса, вызывающего химическую реакцию горения.

В качестве импульса могут служить физические, химические и микробиологические процессы, происходящие в системе и способствующие образованию тепла. В зависимости от характера этих процессов импульсы соответственно подразделяются (в целях систематизации) на физический, химический и микробиологический.

Так как действие физического импульса на материал выражается непосредственно в виде тепла, начальное образование которого не является результатом химического процесса, возникающего в материале, физический импульс рассматривается как тепловой.

Нагревание материала при действии теплового импульса может осуществляться (раздельно или совместно) тремя способами:

- 1) теплопроводностью (кондукцией) — при непосредственном соприкосновении материала с источником тепла;
- 2) радиацией — при воздействии лучистого тепла от источника нагрева;
- 3) конвекцией — при передаче тепла материалу посредством воздуха или иного газа, находящегося в движении.

Основными источниками теплового импульса являются: открытое пламя, нагретая поверхность, искра.

Отличие химического и микробиологического импульсов от теплового заключается в том, что при их воздействии начальными условиями для выделения тепла в системе являются химическая реакция, физико-химический процесс (например, адсорбция) или жизнедеятельность микроорганизмов, происходящие непосредственно в материале.

Примерами химических реакций могут быть: действие на целлюлозные материалы концентрированных серной и азотной кислот, сопровождаемое выделением большого количества тепла, окисление содержащихся в указанных материалах растительных и животных жиров и др.

Всякое горение протекает в двух стадиях:

- 1) возгорание или самовозгорание и
- 2) горение.

Учитывая недостатки существующей терминологии [9], целесообразно пользоваться для характеристики подготовительной стадии горения только двумя основными терминами: возгорание и самовозгорание. Сущность этих терминов может быть выяснена на основании разбора графика и схем, приведенных на рис. 6 и 7.

Если негорючий материал H подвергать нагреванию при постоянной температуре воздуха t_0 (см. рис. 6), то температура материала после некоторого промежутка времени Π (период запаздывания) станет практически равной температуре окружающего воздуха. Период запаздывания в нагреве зависит от массы, теплоемкости теплопроводности, размеров материала, от первоначальной разницы его температуры и воздуха.

При относительно низкой температуре воздуха подобное поведение наблюдается и у горючих (в нашем случае целлюлоз-

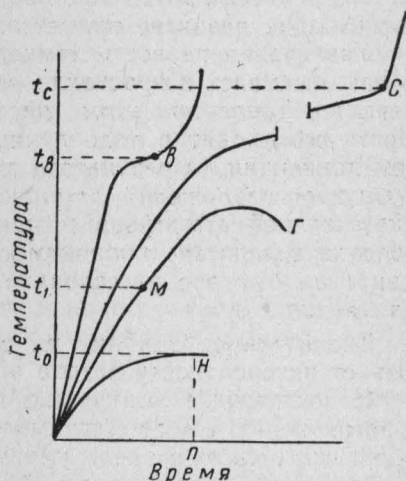


Рис. 6. График изменения температуры в горючих и негорючих материалах.

ных) материалов. При более высокой температуре t_1 они начинают разлагаться и окисляться с выделением тепла.

Если вещества, ускоряющие процесс окисления, отсутствуют, можно принять указанную точку t_1 (M) за температуру начального разложения и окисления горючего материала (температура самонагрева), которые происходят под влиянием только теплового импульса.

Повышение температуры воздуха по сравнению с температурой M начала самонагрева материала способствует более интенсивному возрастанию его температуры.

Последнее обстоятельство создает одновременно условия тормозящие развитие процесса.

Увеличение разности температур материала и окружающей среды вызывает возрастание потерь тепла, выделяющегося при реакции. Тепло при этом рассеивается различными путями. Часть его уходит в виде лучистого тепла, часть теряется путем конвекции (в результате движения горючих газообразных продуктов разложения, вступающих в контакт с более холодной окружающей атмосферой), наконец, часть тепла теряется в воздухе вследствие проводимости среды. Надо отметить, что наиболее быстрое рассеивание тепла происходит в результате излучения.

Значительное влияние на скорость рассеивания тепла оказывает интенсивность потока воздуха.

Недостаточное количество поступающего воздуха приводит к загрязнению его продуктами окисления и к недостатку кислорода, что в свою очередь уменьшает скорость окислительного процесса и снижает тепловой эффект, получаемый от экзотермической реакции. Слишком же большая скорость потока воздуха способствует рассеиванию образующегося тепла, что так же уменьшает или прерывает экзотермическую реакцию.

Скорость повышения температуры, вызванного окислительным процессом, зависит от разницы между скоростью выделения тепла и скоростью его рассеивания. Повышение температуры материала может продолжаться до тех пор, пока первая скорость превалирует над второй.

Когда температура материала достигает указанной на графике (см. рис. 6) точки B , может произойти его возгорание, проявляющееся в виде пламенного горения (воспламенение) или тления.

Для возгорания материала необходимо воздействие на него или на выделяемые им газы источника поджигания, температура которого выше температуры самовозгорания продуктов разложения материала.

В связи с высокой температурой источника поджигания типичным для процесса возгорания материала является небольшой период подготовки и сравнительно быстрый переход в стадию горения.

Возгорание целлюлозных материалов в большинстве случаев сопровождается появлением пламени, представляющим собой светящуюся газовую оболочку, в которой происходит экзотермическая реакция газообразных продуктов разложения материала с кислородом.

Пламенное горение целлюлозных материалов обуславливается тем, что они выделяют горючие газы в количествах, соответствующих концентрационному пределу воспламенения. Образующееся при этом светящееся пламя излучает довольно большое количество энергии, что играет важную роль в распространении огня. Представление о силе излучения светящегося пламени дают цифры, полученные, например, для пламени ацетилена. В ацетилене 28,2% всего тепла излучается светящимся пламенем и 6,9% — несветящимся [10].

Если при разложении материала выделяется недостаточное количество паров или газов (характерно в определенных условиях для пористых целлюлозных материалов), он будет гореть без пламени — непосредственно на поверхности (процесс тления). Сильное излучение такой поверхности также служит причиной быстрого распространения тепла от горящего материала.

Начиная с температур, соответствующих точке *B* (см. рис. 6), наблюдается также и явление самовозгорания материалов без участия источника поджигания.

В интервале между точками *B* и *C* происходит тление материала. В точке *C* самовозгорание проявляется пламенным горением (самовоспламенение).

Для самонагревающегося материала период времени с момента повышения его температуры против температуры окружающей среды и достижения точки самовозгорания может быть очень велик. Объясняется это условиями накопления тепла в твердом теле.

Повышение температуры в материале может прекратиться и даже начать падать (кривая *Г*) в случае уравнивания скоростей образования и рассеивания тепла или превышения второй скорости над первой. В таких условиях начавшиеся в материале реакции окисления завершатся лишь процессом самонагревания без перехода к самовозгоранию.

Как уже было сказано выше, процесс горения материалов возникает под влиянием раздельного или комбинированного воздействия импульсов: теплового, химического и микробиологического. Подготовительная стадия процесса (возгорание и самовозгорание) совершается в последовательности, представленной на приведенной ниже схеме (см. рис. 7).

Из схемы видно различие между явлениями возгорания и самовозгорания. Возгорание возникает в условиях обязательного воздействия теплового импульса с температурой, лежащей выше температуры самовозгорания продуктов разложе-

ния материалов, а самовозгорание — в условиях отсутствия теплового импульса или возможного его воздействия при температуре, лежащей ниже температуры самовозгорания этих продуктов. Употребляющиеся при рассмотрении схем термины «воспламенение», «самовоспламенение» и «тление» характеризуют частные случаи процессов возгорания и самовозгорания, когда стадия подготовки материалов проявляется пламенным горением или тлением.

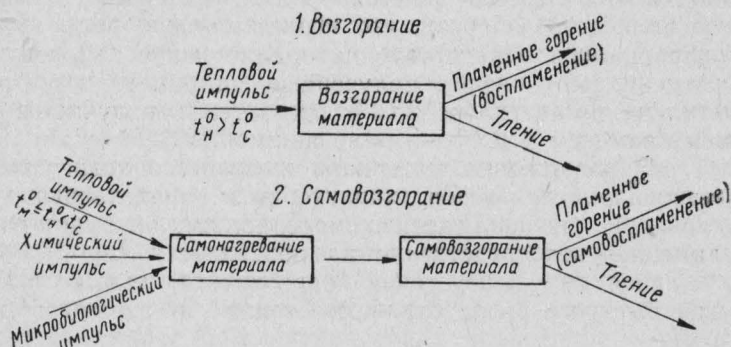


Рис. 7. Схемы процессов возгорания и самовозгорания:

t_H^0 — температура источника поджигания; t_c^0 — температура самовозгорания продуктов разложения материала; t_m^0 — минимальная (в практических условиях) температура самонагревания материала.

Характер распространения температур в материале в период его подготовки к горению служит в большинстве случаев одним из дополнительных показателей, позволяющих различать процессы возгорания и самовозгорания. При возгорании более высокие температуры создаются на периферии материала, в месте действия источника поджигания, с тенденцией распространения внутрь его массы. При самовозгорании наблюдается обратный процесс.

В. Ф. Орешко отмечает, что в начальной стадии самовозгорания угля образуются нестабильные комплексы перекисного характера, являющиеся результатом взаимодействия кислорода с углеводородными радикалами. Образование таких комплексов указывает на цепной процесс реакции самовозгорания в начальной стадии.

Склонность целлюлозных материалов обугливаться в стадии самовозгорания не исключает и для них возможности в начале цепного процесса реакции с последующим переходом в тепловой процесс.

Для характеристики преобладающих причин возникновения процесса самовозгорания могут применяться, по нашему мнению, следующие термины: «тепловое самовозгорание», «хими-

ческое самовозгорание» и «микробиологическое самовозгорание».

В результате действия любого из импульсов начинается тепловой процесс, который и определяет возможность самовозгорания материала. Образующиеся на этом этапе под влиянием повышенной температуры продукты разложения материала в присутствии кислорода подвергаются реакциям окисления.

Эти реакции не сопровождаются видимыми эффектами — светом и пламенем. Однако, будучи экзотермическими, они способствуют медленному накоплению тепла в системе (процесс самонагревания), в результате чего ускоряются (при условии подвода к месту реакции кислорода) и заканчиваются самовозгоранием. Таким образом, самовозгорание целлюлозных материалов является результатом самоускорения реакций окисления, приводящего скачком ко второй стадии — собственно горению.

Из сказанного выше ясно, что такой переход совершается благодаря возникающему в подготовительной стадии определенному тепловому режиму, при котором тепловыделения не только полностью компенсируют теплоотвод, но и преобладают над ним.

Внесение источника поджигания или дальнейшее развитие самоускоряющейся экзотермической реакции в системе настолько быстро повышает температуру реагентов, что вызывает соответственно возгорание или самовозгорание материалов, сопровождающееся появлением пламени или тлением.

Температурные показатели горючести целлюлозных материалов

Рассмотрев график, приведенный на рис. 6, мы получили представление о температурах воспламенения (точка *B*) и самовоспламенения материалов (точка *C*), а также о температуре тления при самовозгорании (интервал между точками *B* и *C*).

В соответствии с этим под температурой воспламенения понимают температуру вещества, при которой процессы разложения и окисления в нем настолько самоускоряются, что происходит быстрое выделение газообразных горючих продуктов разложения, достаточное для их воспламенения от источника поджигания с $t_{in}^0 > t_c^0$ (см. рис. 7). Эти газы продолжают гореть и при удалении источника поджигания.

Температура вещества, при которой происходят аналогичные явления в отсутствии источника поджигания, называется температурой самовоспламенения.

В процессе повышения температуры вещества образуются твердые обугленные продукты, которые при достижении определенной температуры переходят в пирофорное состояние и самопроизвольно накаляются (тлеют). Эта температура вещества называется температурой тления при самовозгорании.

Так как самостоятельное пламенное горение и тление твердых веществ возможны лишь при нагреве их до указанных температур, соответствующие температурные точки служат одним из показателей пожароопасности веществ. Поэтому делаются многочисленные попытки определения температур воспламенения и самовоспламенения для различных твердых материалов.

Методы, которые были предложены до настоящего времени можно в основном разделить на три вида испытаний:

- 1) при постоянной температуре среды;
- 2) при компенсирующем¹ повышении температуры среды;
- 3) при повышающейся температуре среды.

Результаты исследований с целью определения характерных температурных точек очень различны. Это объясняется зависимостью такого определения от метода, размера образцов, среды, в которой происходит опыт, скорости воздушного потока, времени воздействия, скорости нагревания, неоднородности испытуемого материала. Существенное влияние на расхождение результатов исследований оказывает также разное представление о том, что должно служить критерием определяемых температур. В табл. 9 приведены данные о «температурах самовоспламенения» целлюлозных материалов, полученные различными исследователями [12]. Из этих данных видны отклонения, которых можно ожидать при изменении метода определения критерия температуры.

Т а б л и ц а

Температуры самовоспламенения материалов,
полученные разными методами

Материал	Метод*	Критерии температуры самовоспламенения	Вес образца в г	Величина воздушного потока		Скорость нагревания, °С мин.	Температура са-
				скорость в см/сек	объем в л/час		
Фильтровальная бумага	2, а	Температура воздуха при свечении образца	1	154	2100	—	32
То же	2	Изгиб кривой разницы температур печи и образца	5	6	494	4,1	23
Целлюлоза	1	Температура резервуара при свечении . .	0,5	—	—	0	36

¹ Окружающая образец среда поддерживается на уровне постоянной температуры до обнаружения в нем процесса самонагревания (повышения температуры образца). После этого температура среды постепенно повышается, следуя за температурой образца, с целью уменьшения отдаваемого им количества тепла.

Материал	Метод*	Критерии температуры самовоспламенения	Вес образца в г	Величина воздушного потока		Скорость нагревания, °С мин.	Температура самовоспламенения
				скорость в см/сек	объем в л/час		
Целлюлозная бумага	2	Изгиб кривой разницы температур печи и образца	5	6	494	4,2	239
Мельчайшие частицы бумаги	2, б	Температура поверхности при воспламенении	—	—	—	—	695
Газетная бумага	2	Изгиб кривой разницы температур печи и образца	5	6	494	3,2	184
Сосновые опилки	2, б	Температура поверхности при воспламенении	—	—	—	—	648
Дубовые опилки	2, а	Температура воздуха при свечении образца	1	154	2100	—	343
Бата	1, а	Температура фарфоровой трубки для мгновенного воспламенения	—	0	0	0	900
Хлопчатобумажная ткань	1, б	Температура воздуха, обеспечивающая воспламенение через 4 сек.	1	—	—	0	450
Гигроскопическая вата	2, а	Температура воздуха при свечении образца	1	154	2100	—	328
То же	2	Изгиб кривой разницы температур печи и образца	3	0,4	33	4,9	228
Табак	2	То же	3	0,4	33	3,5	172
Целлофан	2	"	5	6	—	3,6	242
Ацетат целлюлозы	2	"	5	6	—	3,6	314
Джутовое волокно	2	"	3	0,4	—	5,0	193
Сено	2	"	3	0,4	—	4,4	172

* Метод 1 предусматривает опускание образца в емкость, окруженную нагревающей средой (воздух, ванна с расплавом вещества, металлическая форма) с постоянной температурой.

Метод 1, а, при котором нагретая поверхность с постоянной температурой соприкасается с образцом.

Метод 1, б, в котором образец подвергается со всех сторон действию нагретого воздуха, имеющего постоянную температуру.

Метод 2, в котором образец подвергается со всех сторон действию воздуха с повышающейся температурой.

Метод 2, а, отличается от метода 2 тем, что в первом случае воздух протекает над одной из поверхностей образца.

Метод 2, б, при котором образец опускается на поверхность, постепенно нагреваемую до воспламенения образца.

Исходя из высказанных выше положений, при сопоставлении данных табл. 9 можно сделать вывод, что критерий метода 2 (не фиксирующий визуально явления самовозгорания) позволяет определять лишь одну из температур окружающей среды, способствующей в условиях опыта процессу самонагрева материалов. Достигаемая при этом температура вещества находится в интервале между точками *М* (см. рис. 6) и температурой его самовозгорания, проявляющегося тлением (точка *В* и выше на рис. 6).

Всеми остальными методами определяют одну из температур среды, при которой наблюдается самовозгорание материала (фактически по методам 1, а и 2, б имеет место его возгорание).

Получаемые температурные показатели лежат выше 300, причем различие между ними зависит от степени рассеивания тепла в условиях опыта.

В этом случае развиваемые в материале температуры соответствуют точкам, лежащим выше температуры точки *М* (см. рис. 6).

Дополнительным недостатком приведенных в табл. 9 критериев является то, что они дают представление только о температурах окружающей среды, вызывающих процесс горения. Они не характеризуют критическую температуру материала, при которой скорости реакций его разложения и окисления достигают такой степени, что способствуют быстрому, скачкообразному переходу к возгоранию или самовозгоранию вещества.

Использование описанных критериев вне условий опытов может привести к неправильным, противоречащим практике выводам о том, что при более низких температурах окружающей среды исключается возможность самовозгорания материалов. Так, согласно данным табл. 9, можно полагать, что минимальная температура окружающей среды, при которой опилки загораются, равна 343°. Известны, однако, случаи загорания опилок, при температурах источника нагрева порядка 110°. Очевидно, что такая температура окружающей среды способствовала самонагреванию опилок до какой-то критической температуры, при которой создавались условия для самовозгорания материала.

В связи с недостатками указанных методов для определения температурных показателей (температур воспламенения, тления при самовозгорании и самовоспламенения) пожароопасности материалов С. И. Таубкиным, А. Г. Исправниковой, А. В. Козловым предложена методика, описание которой приведено в главе V.

В этой методике принимается, что температуры, развивающиеся в образце испытуемого материала, по характеру своего действия на материал должны быть не менее эффективными,

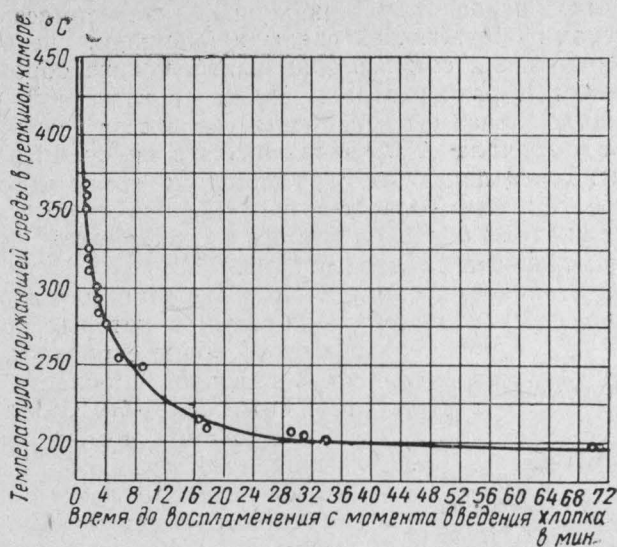


Рис. 8. График зависимости времени до воспламенения хлопка от температуры окружающей среды.

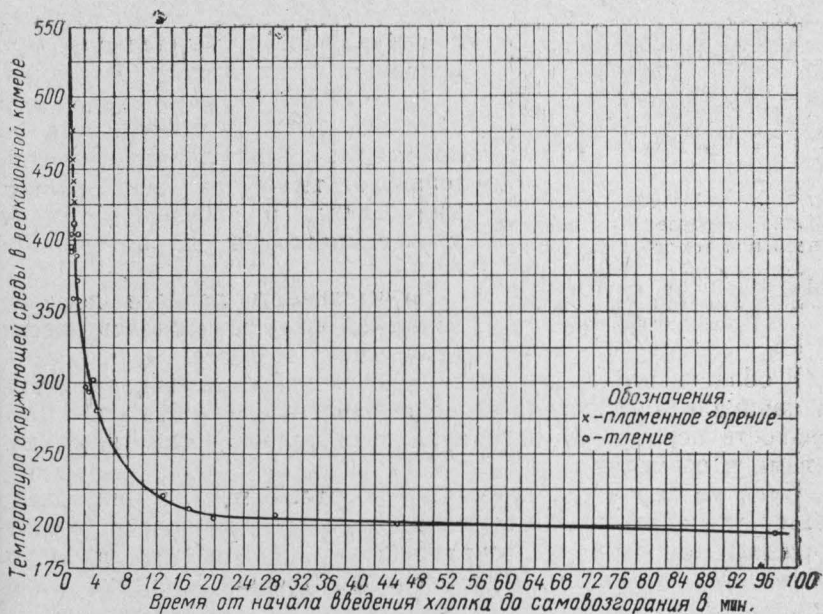


Рис. 9. График зависимости времени до самовозгорания хлопка от температуры окружающей среды.

чем равные им температуры окружающей материал среды. По этому установленная в условиях опыта зависимость между температурами окружающей среды и временем, необходимыми для возгорания или самовозгорания небольшого образца материала, может характеризовать также, с известной степенью приближения, зависимость скорости процессов разложения и окисления материала от развивающихся в нем температур.

На рис. 8 и 9 показаны полученные по этому методу зависимости между температурами окружающей среды и временем выдерживания образцов хлопка в реакционной камере до его воспламенения и самовозгорания.

Анализ этой зависимости и опытные данные говорят о существовании трех областей температур, в которых по-разному протекал процесс подготовки хлопка к горению. В области температур ниже $205\text{--}210^\circ$ (область самонагревания) интенсивность передаваемого тепла образцу хлопка не обеспечивала достаточной скорости разложения материала с поверхности, необходимой для его загорания. Последнее достигалось лишь в результате активизации сравнительно медленных процессов разложения и окисления, происходящих в массе материала (рис. 10). Внутри материала создавались более благоприятные условия для накопления дополнительного тепла за счет экзотермической реакции и повышения тем самым температуры до критической точки.

Длительность периода до загорания хлопка исчислялась десятками минут и более.

В области температур выше 300° активное разложение хлопка начиналось непосредственно с поверхности образца. Длительность периода до загорания выражалась несколькими минутами и секундами.

Судя по характеру кривых (см. рис. 8 и 9), в интервалах между указанными областями температур наблюдался скачкообразный переход к сокращенному промежутку времени, потребному для возгорания и самовозгорания образца материала.

Здесь имело место значительное увеличение по сравнению с областью самонагревания внутренних поверхностей хлопка, одновременно участвующих в реакции.

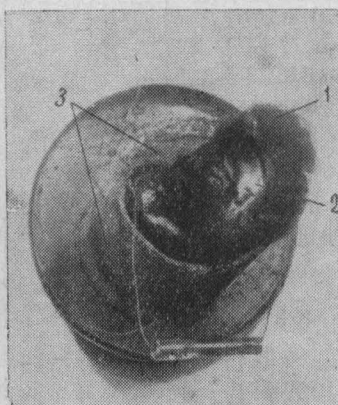


Рис. 10. Образец хлопка в корзиночке после выдержки в печи при температуре 205° :

1 — сохранившаяся снаружи образца волокнистая структура; 2 — пепел внутри образца; 3 — корзиночка.

При самонагревании температуры окружающей среды всегда бывают ниже критических температур, развиваемых в образце материала и приводящих к его загоранию. В связи с этим искомые температурные показатели могут находиться только на участке кривой (см. рис. 8 и 9), расположенном выше области самонагревания. Для их определения полученные по методике экспериментальные данные изображаются в координатах $\lg \frac{1^*}{\tau}$ и $\frac{1}{T}$.

При помощи этих координат графически выражается зависимость константы скорости реакции от температуры

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где: K — константа скорости реакции;

K_0 — постоянная, характерная для данной реакции;

E — энергия активации в ккал/г-моль;

R — универсальная газовая постоянная в ккал/г-моль;

T — абсолютная температура в °К.

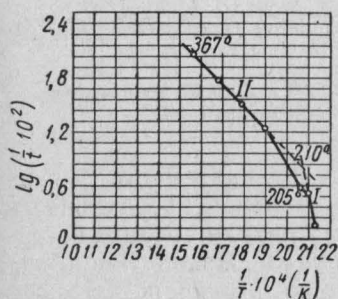


Рис. 11. Зависимость скорости реакции от температуры в условиях воспламенения хлопка.

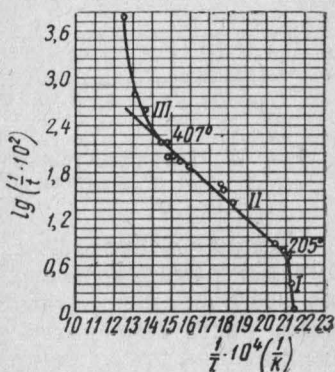


Рис. 12. Зависимость скорости реакции от температуры в условиях самовозгорания хлопка.

На рис. 11 и 12 приведены результаты обработки этим методом данных по хлопку.

Излом кривых $\lg \frac{1}{\tau} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ на графиках рис. 11 и 12 вызван резким изменением характера происходящих при неко-

* Для условий разложения (при разных температурах) одной и той же части веществ, происходящего с момента нагрева до загорания, константы скоростей реакций K будут обратно пропорциональны соответствующим промежуткам времени τ потребовавшимся для разложения этой части вещества. Аналогичные предпосылки положены в основу работы по исследованию «предварительных реакций некоторых горючих веществ с твердыми окислителями» [13].

торых температурах процессов разложения и окисления материала.

Исходя из приведенных выше представлений о температурах возгорания и самовозгорания как температурных точках, соответствующих резкому изменению интенсивности реакций разложения и окисления материала, можно считать, что этим критическим температурам на кривых $\lg \frac{1}{\tau} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ соответствуют точки их перегиба.

Таким образом для хлопка, например, получены следующие показатели:

температура воспламенения — 210° ;

температура тления при самовозгорании — 205° ;

температура самовоспламенения — 407° .

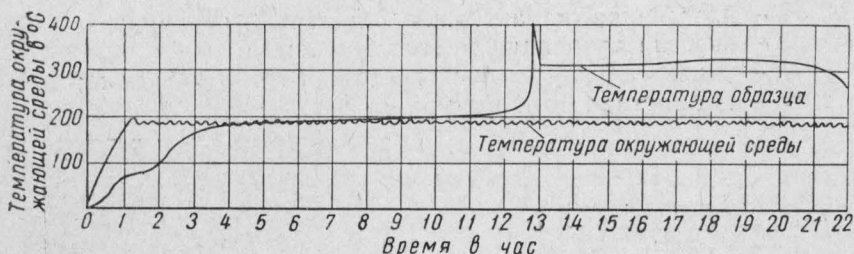


Рис. 13. Изменение температуры внутри образца хлопка во времени при его нагреве в термостате с температурой 195° .

Предположение о том, что получаемая зависимость между температурами окружающей среды и временем, необходимым для возгорания или самовозгорания материала, отражает характер роста температур в самом материале, находит подтверждение в опытах с самовозгоранием хлопка в приборе, показанном на рис. 23.

В этих опытах термопара помещалась в центре образца и фиксировала действительную его температуру, изменение которой показано на графике рис. 13 (график представляет запись на диаграммной бумаге в процессе опыта при помощи гальванометра СГ-3).

Этот график совпадает в области повышения температур с профилем кривой (см. рис. 9), построенной для хлопка по вышеуказанной методике. Математическая обработка кривой рис. 13 с построением графика в координатах $\lg \frac{1}{\tau}$ и $\frac{1}{T}$ выявила, несмотря на другие условия опытов, аналогичный показатель температуры тления при самовозгорании, равный 205° (рис. 14).

Изучение Б. А. Захаровым [14] зависимости скорости разложения хлопковой целлюлозы (в %) от температуры позволило установить, что степень ее разложения резко повышается в ус-

ловиях опыта с 10 до 78% в интервале температур с 200 до 300° (рис. 15 и 16).

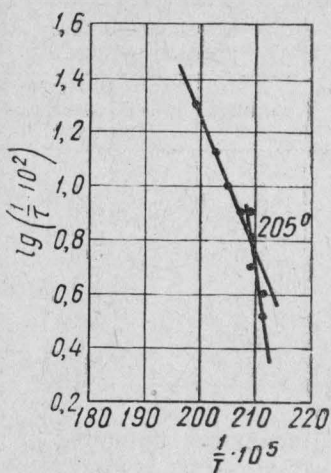


Рис. 14. Зависимость скорости реакции от температуры в условиях самовозгорания хлопка.

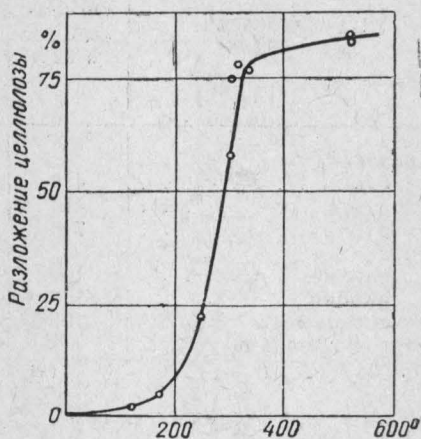


Рис. 15. Разложение целлюлозы в зависимости от температуры.

Приведенные на графиках данные показывают близость начальной точки активного распада хлопковой целлюлозы к температуре воспламенения.

Так как исследование процесса разложения [14] проводилось при нагревании током высокой частоты и возрастание температуры наблюдалось в самом диэлектрике (хлопковой целлюлозе), полученные данные служат дополнительным подтверждением правильности определения температуры воспламенения хлопка.

Полученные по указанной в методике (стр. 34) температурные показатели для ряда целлюлозных материалов приведены в табл. 10.

Полученные для древесных опилок более низкие температурные показатели пожарной опасности по сравнению с образцами древесины тех же пород (см. табл. 10) могут быть объяснены влиянием физических свойств материала на его горючесть.

Из анализа данных процесса сухой перегонки сосновой дре-

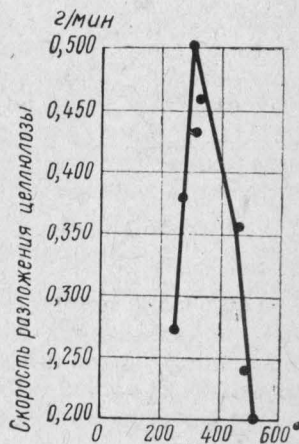


Рис. 16. Скорость разложения целлюлозы в зависимости от температуры.

Таблица 10

Наименование материала	Объем- ный вес в кг/м ³	Температура		
		воспла- менения	самовозгорания, проявляющегося	
			тлением	пламенным горе- нием (самовос- пламенение)
Древесина:				
ель	422	241	305	397
сосна	414	255	295	399
дуб	710	238	298	375
Опилки:				
еловые	100	214	220	347
дубовые	160	229	229	342
сосновые	100	230	230	306
Картон гофрированный .	—	258	258	427

веса, приведенных в табл. 11 [15], выясняются причины воспламенения древесины при достижении ею температуры, близкой к 280°.

Из табл. 11 видно, что если при температуре до 280° в составе выделяющихся газообразных продуктов преобладает углекислота (причем теплотворная способность 1 м³ газа не превышает 1210 кал), то при температуре около 280° картина резко меняется. Преобладающим элементом становятся горючие газы — смесь углеводородов и водорода, а теплотворная способность газа резко возрастает, достигая 4780 кал/м³.

Изменение характера образующихся продуктов связано с выделением при температуре 280° тепла, составляющего до 6% от теплоты горения [16].

Возгорание целлюлозных материалов

Горючесть твердых материалов Γ и, в частности, целлюлозных, можно охарактеризовать как функцию количества и интенсивности подводимого q_u и выделяемого $q_{тэо}$ тепла, относительной площади S , на которую это тепло действует, физических свойств материала Φ_1 и ряда других факторов Φ_2 :

$$\Gamma = f\left(\frac{q_{тэо}}{q_u}, \frac{1}{S}, \Phi_1, \Phi_2\right).$$

Действие на зажигаемый материал открытым пламенем поджигающего источника или нагрев при помощи теплоизлучателя преследует цель передачи поверхности этого материала известного количества тепла Q_1 . Это тепло, количество которого зависит от физических свойств материала и условий, благоприятствующих его накоплению или рассеиванию, повышает температуру обогреваемого участка до того состояния, когда начинается

Таблица 11

Данные по сухой перегонке	Температура печи					
	150—200	200—280	280—380	380—500	500—700	700—900
Содержание углерода в угле в %	60	68	78	84	89	91
CO ₂	68	66,5	35,5	31,5	12,2	0,4
CO	30,5	30,0	20,5	12,3	24,5	9,6
Содержание газов в объемных процентах	0,0	0,2	5,5	7,5	42,7	80,7
углеводородов	2,0	3,3	36,5	48,7	20,4	8,7
Теплотворная способность 1 м ³ газа в кал.	1100	1210	3920	4780	3630	3160
Конденсируемые части газа . . .	Водяной пар	Водяной пар и уксусная кислота	Уксусная кислота, древесный спирт и легкий деготь	Большое количество густого дегтя	Большое количество дегтя с парафином	Мало конденсата
Количество газа	Очень мало	Немного	Много	Много	Немного	Очень мало

активный процесс разложения материала. Он сопровождается выделением тепла Q_2 и появлением воспламеняющихся газов, которые загораются. Увеличение количества тепла Q_3 , действующего на поверхность, за счет сгорания газов активизирует процесс горения.

Для наглядности вышесказанное можно представить в виде следующих реакций: 1) источник возгорания $\rightarrow Q_1$, 2) целлюлозный материал \rightarrow продукты распада $+ Q_2$, 3) летучие продукты распада $+ O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Q_3$, 4) твердые продукты распада $+ O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Q_4$.

Так как определение величины Q_1 затруднительно, при испытаниях материалов на горючесть используют всю величину теплового импульса источника поджигания q_u , являющуюся достаточно показательной в сравнительных условиях испытаний.

Объективным показателем для оценки горючести материалов служит количество тепла $q_{тэо}$, выделяемого материалом в условиях горения, приближающихся к естественным.

Величина $q_{тэо}$ всегда будет меньше суммы теплот $Q_2 + Q_3 + Q_4$ вследствие известной неполноты сгорания продуктов распада. Это обстоятельство позволяет выявить различие материалов по их горючести.

Исследования показали, что чем больше величина отношения $\frac{q_{тэо}}{q_u}$, тем более горючим является материал.

В идеальном случае, когда все тепло, выделяемое источником поджигания q_u , передавалось бы полностью материалу, его самостоятельное горение могло бы наблюдаться лишь при соотношении $\frac{q_{тэо}}{q_u} \geq 1$.

В практических условиях такой процесс будет иметь место при величинах соотношения меньше 1 в связи с необходимостью применения больших тепловых импульсов для компенсации теплотерь.

Для условий испытания материалов на горючесть, предусмотренных в специально разработанной С. И. Таубкиным, Н. С. Никитиной, А. В. Суховым методике, критическая величина этого соотношения на основе экспериментальных данных установлена равной 0,5. Описание методики приведено в главе V (стр. 152).

Требуемое для возгорания материала тепло подводится к нему при помощи одного из перечисленных выше источников возгорания — открытого пламени, искры или нагретой поверхности. Температура источника возгорания при этом должна быть не ниже определенного минимума — температуры самовозгорания продуктов разложения материала.

Решающее значение имеют интенсивность и количество подводимого тепла. Зажигающая способность источника возгорания характеризуется в известной мере величиной той массы

материала, которая может быть одновременно нагрета им до температуры воспламенения.

Следует учитывать при этом, что любая нагретая до указанной температурной точки часть материала может способствовать горению лишь при условии самостоятельного выделения тепла за счет реакций окисления в количествах, компенсирующих теплопотери.

Поскольку нагрев массы материала зависит от поверхности, воспринимающей тепло, можно считать, что чем меньше относительные (по сравнению с общей площадью зажигаемого элемента) размеры обогреваемой площади S , при которой материал возгорается, тем, очевидно, более горюч материал.

От искры, например, имеющей небольшую сферу теплового воздействия, легко возгораются кипа хлопка, стог сена. В определенных условиях, способствующих накоплению тепла, возгораются древесина и другие целлюлозные материалы с объемным весом более 300 кг/м^3 .

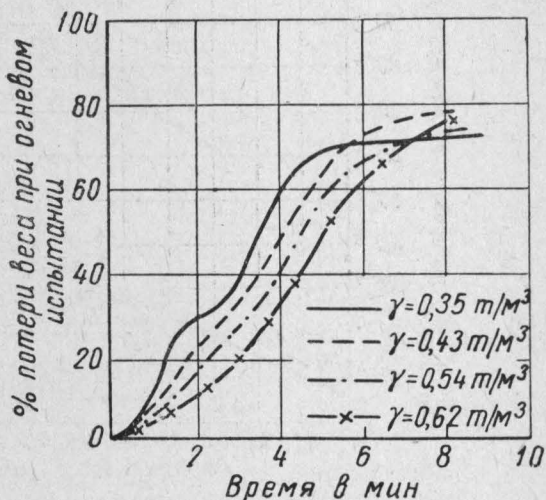


Рис. 17. Зависимость процесса горения от объемного веса древесины.

На процесс горения материалов оказывают влияние их физические свойства: объемный вес, теплопроводность, теплоемкость, а также ряд других факторов — влажность, соотношение между реагирующей поверхностью и объемом или массой возгораемого материала, положение его в тепловом потоке, скорость воздушного потока или тяга, степень концентрации тепла при горении. В подтверждение сказанного рассмотрим некоторые опытные данные по проверке влияния этих факторов на горючесть древесины и других материалов.

Результаты испытаний [15], связанных с определением влияния объемного веса на горючесть, приведены на графике рис. 17. Они позволяют сделать вывод, что максимальная скорость горения ¹ деревянного образца с объемным весом $0,35 \text{ т/м}^3$ пре-

¹ Под скоростью горения в данном случае понимается величина, характеризующая отношением процента потери веса образца при огневом воздействии к промежутку времени, в течение которого имела место эта потеря.

Время, потребное для достижения этой температуры, зависит очевидно при других равных условиях от способности материала воспринимать тепло.

Величина восприятия материалом тепла может быть охарактеризована в известной мере произведением трех показателей его физических свойств: теплопроводности, теплоемкости и объемного веса (λ , c , γ) [5].

Величины произведения (λ , c , γ) для некоторых материалов приводятся в табл. 12.

Относительные цифры, приведенные в таблице, показывают сравнительную потребность в тепле для нагрева на одинаковое число градусов каждого из материалов.

Из данных табл. 12, например, можно заключить, что для достижения одной и той же температуры образцу хлопка требуется примерно в 170 раз меньше тепла, чем равному ему по объему образцу дуба.

Разница в показателях восприятия тепла (см. табл. 12) имеет значение только

в условиях начинающегося пожара, где преобладает в качестве импульса действие малокалорийных источников поджигания (окурки папиросы, пламя спички, накал провода и др.).

При развившемся пожаре, вследствие мощных источников нагрева, разница в поведении более и менее плотных материалов определяется главным образом влиянием других, разбираемых ниже факторов.

Хлопковые волокна сгорают в одинаковых условиях испытаний быстрее, чем вискозные. Это объясняется тем, что хлопок, выдерживаемый в условиях относительной влажности воздуха (принимаемой в качестве стандартной), оказывается значительно суше вискозного шелка и содержит примерно в два раза меньше влаги, чем вискозное волокно [17].

Изменение скорости горения материала в зависимости от влажности видно также из графика рис. 19. Из графика видно, что с увеличением влажности древесины выше 7—10% потеря веса от горения, характеризующая огнезащитный эффект, более или менее быстро уменьшается.

Понижение воспламеняемости мокрой древесины объясняется трудностью нагрева ее поверхности до критической темпера-

Таблица 12

Материалы	λ , c , γ (для дуба принято за 100)
Дуб	100
Сосна и ель	71
Картон плотный	64,5
" обыкновенный	34,0
" плотный, гофрированный в несколько слоев при толщине слоя 5 мм	1,7
Бумага оберточная	9,7
Опилки древесные в качестве засыпки	7,2
Камышит	3,9
Соломит	2,4
Хлопок	0,6

Примечание. Данные по λ , c , γ взяты из табл. 8.

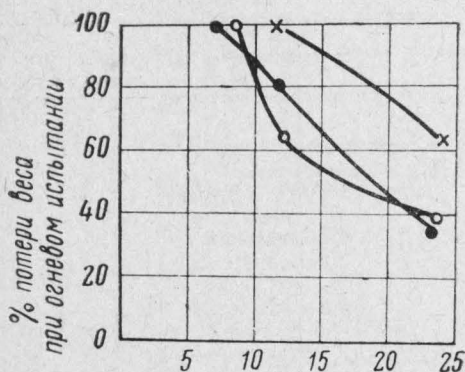
туры, так как требуется дополнительное количество тепла для испарения воды.

Так, например, для нагрева 1 кг сухой древесины до температуры воспламенения (255°) необходимо затратить примерно 102 ккал, а чтобы нагреть и испарить воду из древесины с влажностью 20%, нужно израсходовать 120 ккал.

Следует учесть дополнительно, что для загорания сухого материала достаточно нагреть лишь сравнительно тонкий поверхностный слой его до температуры воспламенения. Это связано с затратой еще меньшего количества тепла.

Для зажигания влажного материала потребность в тепле значительно увеличивается вследствие необходимости дополнительного испарения воды и нагрева большего объема материала из-за его повышенной теплопроводности.

Влияние влажности на теплопроводность материала зависит от различной величины коэффициентов теплопроводности воды и воздуха, содержащихся в материале. Коэффициент тепло-



Влажность дерева в %

- дуб $\gamma = 0,71 \text{ т/м}^3$
- ель $\gamma = 0,55 \text{ т/м}^3$
- x-x бук $\gamma = 0,72 \text{ т/м}^3$

Рис. 19. Зависимость процесса горения от влажности древесины.

проводности воды при одинаковой температуре в 23 раза больше коэффициента теплопроводности воздуха:

λ воздуха при $20^{\circ} = 0,0216 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$;

λ воды при $20^{\circ} = 0,505 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$.

Зависимость теплопроводности от влажности древесины показана на рис. 20 [18].

Как отмечалось выше, процесс горения целлюлозных материалов носит ярко выраженный гетерогенный характер. В связи с этим развитая поверхность горючего материала имеет немаловажное значение как фактор, способствующий ускорению этого процесса. Трудная возгораемость бревна или бруса большого сечения и их замедленное горение объясняются тем, что /в сравнении с объемом они обладают малой поверхностью, воспринимающей тепло от внешних источников нагрева, и малой поверхностью теплообразования в экзотермической стадии горения.

Распиленное на брусья бревно будет сгорать быстрее из-за

возрастания величины отношения $P : O$, где P — поверхность, а O — объем. Декоративные ленты из стружек, полученных из того же бревна, сгорают еще быстрее. Изучение вопроса о влиянии размеров древесины на процесс горения позволило получить зависимость, выраженную на графике (рис. 21) [15].

Таблица 13

Размеры деревянного образца в см	Величина соотношения $P:O$
$1 \times 1 \times 100$	4,02
$1,4 \times 1,4 \times 100$	2,88
$2,5 \times 2,5 \times 100$	1,62
$4 \times 4 \times 100$	1,0

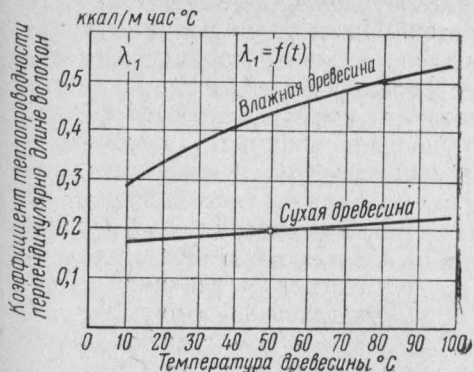


Рис. 20. Зависимость теплопроводности от температуры и влажности древесины. Влажная древесина содержит 80% влаги, а сухая — 10%.

с увеличением поперечного сечения деревянного элемента (при одной длине) или (что то же) с уменьшением величины отношения $P : O$ (табл. 13) процесс горения замедляется.

На графике эта зависимость выражается в соответственном уменьшении процента потери веса древесины, подвергавшейся огневому воздействию одинаковой силы и продолжительности.

Интенсивность развития процесса горения зависит также от положения материала в тепловом потоке. Оно

определяет величину смежной с горящим участком поверхности, подвергаемой термическому воздействию. Чем больше площадь охвата тепловым потоком, создаваемым горящей частью материала или внешним источником нагрева, тем интенсивнее при других равных условиях становится процесс горения. Наглядным примером этому может служить опыт со спичкой, наиболее быстро и полностью сгорающей, когда она опущена головкой вниз.

Характер горения и его распространение зависят прежде всего от количества поступающего воздуха.

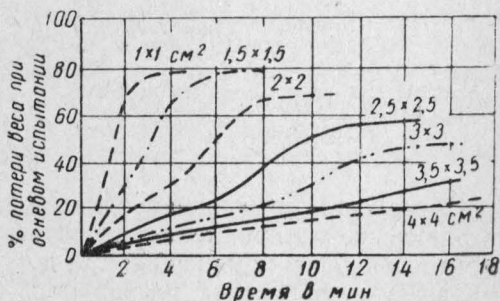


Рис. 21. Зависимость процесса горения от поперечных размеров древесины.

Если в неподвижном воздухе длина пламени сгорающих газов обуславливается малой скоростью конвекционного потока то в условиях движения воздуха с определенной скоростью длина факела пламени увеличивается. Поэтому большая поверхность тела будет подвергнута одновременному нагреву и загоранию, вследствие чего процесс горения будет более интенсив. Справедливость этого положения имеет известный предел.

Опытами установлено, что удвоение скорости воздушного потока не уменьшает вдвое времени горения, а сокращает его примерно на $\frac{1}{3}$ (рис. 22). Слишком сильная тяга подводит

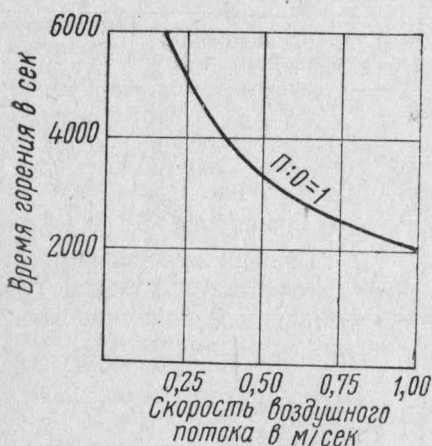


Рис. 22. Зависимость времени горения материала от скорости воздушного потока.

месту горения избыточное количество воздуха, не участвующего в реакции, но охлаждающего продукты сгорания и тем самым замедляющего прогрев смежных участков материала до температуры разложения.

Особенно важную роль играет тяга в период тления угля. Обеспечивая лучший контакт воздуха с поверхностью угля, тяга создает дополнительную генерацию тепла за счет более интенсивного тления. Процесс тления повышает температуру обуглившихся частей материала, что в свою очередь отражается на интенсификации горения.

Немаловажное значение для поддержания горения имеет ограничение потерь тепла горячей поверхностью. В связи с этим в закрытом помещении, при доступе достаточного количества воздуха, загорание развивается особенно энергично. Сочетание отдельных элементов материала в конструкции той или иной сложности создает условия для аккумуляции тепла за счет взаимобогрева горящих элементов и активизирует процесс горения.

Следует подчеркнуть, что с точки зрения химизма процесса целлюлозные материалы сами по себе не способны гореть; горят лишь продукты их распада, образующиеся в результате нагрева материалов. Начавшись в определенном месте под влиянием теплового импульса, горение продуктов распада продолжается, пока имеется достаточный приток воздуха и тепло сгорания (при условии его выделения в достаточном количестве) не рассеивается, а идет на нагревание новых участков материала до температуры воспламенения.

Трудность нагрева материала до соответствующей температуры вызывает подчас неправильные выводы о его негорючести.

Так, например, этилцеллюлозная пленка не распространяет пламени, когда источник зажигания удален. Это свойство является частично результатом относительно низкой температуры плавления этилцеллюлозы, что благоприятствует отрыву горящих капель от пленки и тем самым предотвращает распространение огня.

Возгораемость этилцеллюлозы можно увеличить путем совмещения с какой-либо негорючей тканью (например, стеклянной). Последняя служит как бы поддерживающей основой для расплавляемой этилцеллюлозы и не дает ей свободно стекать.

В процессе нагрева целлюлозных материалов до температуры воспламенения наблюдается термическое разложение их, носящее отчетливо выраженный ступенчатый характер.

При 110° целлюлозные материалы высыхают и начинают выделять летучие вещества, имеющие запах. При $110-150^{\circ}$ наблюдается пожелтение этих материалов и более сильное выделение летучих составных частей. При $150-210^{\circ}$ целлюлозные материалы в результате обугливания получают коричневую окраску. При $210-280^{\circ}$ они выделяют большое количество газообразных продуктов, воспламеняющихся на воздухе.

В каких бы условиях ни протекало горение материалов, оно всегда проходит стадию ступенчатого разложения, состоящего из фаз поглощения и выделения тепла. Таким образом, между горячей поверхностью материала и его близлежащими участками неизбежно находится слой, который претерпевает подготовительный процесс, сопровождаемый поглощением тепла и тем самым препятствующий быстрому распространению высокой температуры.

Собственно процесс горения целлюлозных материалов делится на два периода:

- 1) сгорание газов, образующихся при термическом разложении материала (фаза пламенного горения) и
- 2) сгорание образовавшегося угля (фаза тления).

Следует отметить, что такое подразделение несколько искусственно, так как тление угля наблюдается и в процессе пламенного горения.

Сравнительно небольшое содержание летучих, например, в древесном угле при температуре порядка 500° (содержание углерода около 90%) определяет зависимость интенсивности горения угля, главным образом, от степени контактирования поверхности угольной массы с кислородом воздуха. Чем выше воздухопроницаемость (пористость) угля, тем интенсивнее в части теплового эффекта второй период горения древесины. Влияние на этот процесс оказывает также состав золы, получающейся в результате тления.

Общий тепловой баланс горения высушенной до постоянно-го веса древесины (береза) приведен в табл. 14.

Таблица 14

Продукты распада	% по весу	Теплота сгорания в ккал	
		на 1 кг	отнесенная к % выхо- да продукта
Древесный уголь	30,85	7860	2424,8
Смола	16,94	6053	1025,4
Уксусная кислота	6,77	3500	237,0
Муравьиная кислота	0,61	1341	8,2
Метиловый спирт	1,49	5310	79,1
Ацетон	0,20	7300	14,6
Формальдегид	1,00	4566	45,7
Углекислота	10,17	—	—
Окись углерода	3,57	2430	86,8
Метан	0,98	13060	128,0
Этилен	0,25	11860	29,7
Летучие масла	3,00	7875	236,3
Другие органические вещества	3,69	8598	317,3
Вода	20,18	—	—
Сумма	100,00	—	4632,9
Древесина березы	—	4895	—

Из табл. 14 следует, что основной тепловой эффект при горении обуславливается древесным углем и смолой, на которые приходится примерно 75% теплотворной способности древесины. В соответствии с данными той же таблицы можно считать, что на пламенную стадию горения приходится не менее 50% всего количества выделяющегося тепла.

Приведенные в табл. 14 показатели получены при процессе сухой перегонки (т. е. в основном бескислородном процессе). При сжигании древесины на воздухе угля получается меньше. За счет выделения летучих составных частей, а также в результате того, что некоторое количество угля успевает перетлеть, среднее количество его, остающееся после сгорания, например, хвойной древесины, в условиях пожара может составить 18—20% к весу исходной древесины, взятой в абсолютно сухом состоянии.

В связи с этим во время пожара можно ожидать освобождения из 1 кг абсолютно сухой хвойной древесины следующих количеств тепла (табл. 15).

Приведенные в табл. 15 расчетные данные А. И. Фоломина о количестве тепла, выделяемого горящей древесиной в условиях пожара, относятся к среднему составу газов, образующихся в течение всего периода разложения. В действительности же, как это видно из табл. 11, в течение всего процесса горения со-

став газов, а следовательно, и его калорийность непрерывно меняются.

Таблица 15

Выделяется в ккал			Остается ккал в угле	Теплотворная способность древесины в ккал
при сгорании газов	при горении летучих компонентов угля и частичном тлении угля	всего		
2485 (56,4%)	353 (8%)	2838 (64,4%)	1569 (35,6%)	4407 (100%)

Данные табл. 15 подтверждаются результатами экспериментальной проверки на калориметрической установке (см. стр. 152), где определялось количество тепла $q_{\text{тдо}}$, выделяемого образцом материала в условиях горения, приближающихся к натуральным. Экспериментальные данные Н. С. Никитиной и Я. В. Сухова показали, что при горении образца сосновой древесины выделяется около 60% тепла от ее полной теплотворной способности.

Выводы о влиянии физических свойств и других факторов на горючесть, сделанные для древесины, могут быть распространены (благодаря общности ряда их свойств) и на другие целлюлозные материалы.

Самовозгорание целлюлозных материалов

Если для рассмотренного выше процесса возгорания решающим фактором является источник поджигания, удовлетворяющий определенным требованиям, то для процесса самовозгорания основное значение приобретает вопрос концентрации тепла. Роль ее при тепловом самовозгорании видна на примере опытов по нагреву в термостате хорошо изолированных от потерь тепла (рис. 23) и неизолированных образцов древесины пихты.

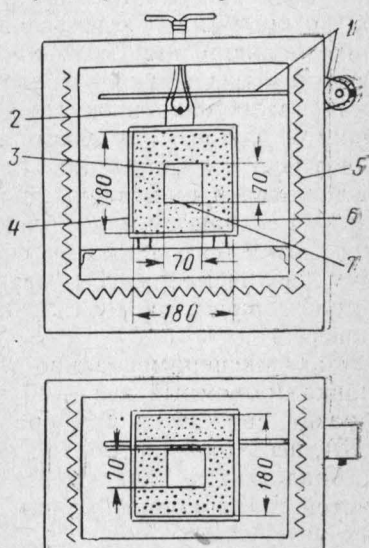


Рис. 23. Разрез прибора по определению склонности образцов древесины к самовозгоранию: 1 — терморегулятор; 2 — место измерения температуры t_1 ; 3 — место измерения температуры t_2 в центре образца; 4 — ящик из этернита; 5 — нагревательные спирали; 6 — шлаковая вата; 7 — опытный образец.

Полученные при исследовании данные приведены в табл. 16.

Таблица 16

Опытные данные	Образцы	
	неизолированные	изолированные
Объемный вес древесины (пихта) в m/m^3 . .	0,38	0,38
Температура воздуха в термостате t_1 . . .	247	166
Наивысшая температура в образце древесины в точке t_2	400	640
Время достижения наивысшей температуры t_2 в час.	30	18
Отношение $t_2 : t_1$	1,62	3,86

Исследования показали, что чем меньше рассеивается выделяющееся из древесины тепло, тем более низкие требуются температуры окружающей среды, способные вызвать процесс самонагревания дерева.

В области сравнительно невысоких температур (ниже 200°), при которых происходит главным образом тепловое самовозгорание целлюлозных материалов, интенсивность тепла, передаваемого от источника нагрева, не обеспечивает достаточной скорости разложения и окисления материала с поверхности, необходимой для его самовозгорания. Последнее достигается лишь в результате активизации сравнительно медленных процессов разложения и окисления, происходящих в массе материала, в которой создаются более благоприятные условия для накопления дополнительного тепла за счет экзотермической реакции. Поэтому увеличение массы материала повышает вероятность его самовозгорания за счет лучшей теплоизоляции происходящего процесса.

Нами экспериментально показано при испытаниях, например, хлопка (объемный вес — $80 \text{ кг}/m^3$), что с увеличением размера образца снижается температура окружающей среды (рис. 24 и 25), необходимая для его самовозгорания.

Аналогичные зависимости установлены для древесноволокнистой изоляционной плиты объемного веса $268 \text{ кг}/m^3$ и других материалов.

Длительность процесса самонагревания материала может быть очень велика. Она зависит от разницы в скоростях выделения и рассеивания тепла, физических и химических свойств материала и его размеров.

Известны случаи возникновения пожаров через год при контакте, например, опилок с теплоносителем, имеющим температуру $110\text{--}120^\circ$ [20].

Поэтому получаемые прямолинейные зависимости между температурой окружающей среды, размерами материалов и вре-

менем до самовозгорания (см. рис. 24, 25), представляют значительный практический интерес.

Определив дополнительно температуры самонагревания материалов [t_1 (М), см рис. 6], можно, исходя из таких зависимостей, сделать более обоснованные выводы об условиях их теплового самовозгорания.

Материалы, подверженные тепловому самовозгоранию, при своевременном обнаружении характеризуются в наружной своей части сохранностью структуры и небольшими изменениями внешнего вида. Во внутренней их части наблюдается обугливание или сгорание до пепла.

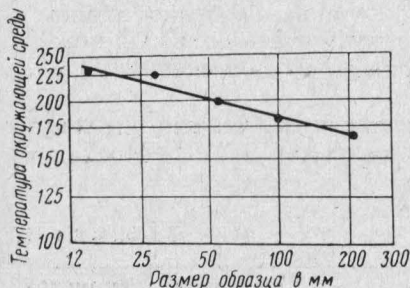


Рис. 24. Зависимость самовозгорания образцов хлопка кубической формы от их линейного размера и температуры окружающей среды.

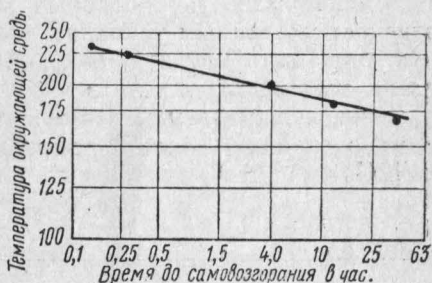


Рис. 25. Зависимость времени до самовозгорания образцов хлопка (размеры образцов указаны на рис. 24) от температуры окружающей среды.

Данные, приведенные в табл. 10, показывают, что процессу самовоспламенения целлюлозных материалов всегда предшествует их тление, происходящее при более низкой температуре.

Поскольку тление возникает на обугленной поверхности, можно считать, что промежуточным продуктом разложения целлюлозных материалов, способствующим их самовозгоранию, является уголь, склонный к активному окислению. Этим свойством угля объясняется возможность самовозгорания целлюлозных материалов и после прекращения действия источника нагрева.

Способность склонных к самовозгоранию целлюлозных материалов распространять тление внутри своей массы и поглощать продукты горения создает особую опасность возникновения пожара от самовозгорания. Опасность заключается в том, что не всегда можно своевременно установить начало пожара. В наибольшей степени указанными свойствами обладает хлопок.

К целлюлозным материалам, подверженным процессу самовозгорания под влиянием микробиологического импульса, относятся кормовые продукты — сено, солома, овощи и др. Рост их температуры до точки самовозгорания происходит также вслед-

ствие накапливания тепла в условиях, способствующих хорошей изоляции (большие массы продуктов). Образование тепла при этом происходит последовательно в результате: а) деятельности растительных клеток (тепло ферментации); б) жизнедеятельности микроорганизмов; в) поглощения паров и газов (тепло адсорбции) пористыми продуктами разложения материала; г) реакций окисления.

Благоприятными условиями для самовозгорания, наряду с концентрацией тепла, являются развитая поверхность материала и его легкая возгораемость. Особенно большую роль играют эти свойства материала при химическом самовозгорании.

Большинство целлюлозных материалов, особенно хлопок *, отвечает указанным условиям, и поэтому очень большую пожарную опасность представляет, например, их совмещение с маслами, склонными окисляться.

Интересными в этом отношении являются данные опытов по самовозгоранию хлопка, приводимые (табл. 17) И. Москаленко [21].

Таблица 17

Условия проведения опытов	Показания термометра от начала опыта через промежутки времени в час.			
	0	1	2	3
1 кг хлопка облит 250 г олифы. Промасленный хлопок слегка сжат в комок и положен на листе фанеры на открытом воздухе. В середину образца вставлен термометр	20	26	58	187**
0,5 кг хлопка облито 100 г олифы. В остальных условиях проведения опыта аналогичны п. 1	20	21	51	197**

Из табл. 17 видно, что самовозгорание хлопка наблюдается при содержании в нем 16—20% растительного масла.

Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборский [22] отмечают возможность указанного процесса и при содержании соответствующего масла в пределах 3—5%.

К числу масел, способных окисляться, относятся растительные и животные жиры, содержащие в своем составе непредельные органические соединения.

* Общая внутренняя поверхность 1 см³ хлопковой целлюлозы, измеренная по поглощению SO₂, NH₃, HCl и H₂O, составляет от 0,9 до 2,3 · 10⁶ см² [3].

** Наблюдается самовозгорание хлопка, проявляющееся тлением.

Эти масла и жиры по степени их опасности для волокнистых материалов (по активности поглощения кислорода) подразделяются на четыре группы (И. Москаленко):

1) наиболее опасная: льняная олифа, ворвань, льняное, конопляное, ореховое и маковое масла;

2) опасная: подсолнечное, хлопковое, сурепное и касторовое масла, спермацет;

3) менее опасная: оливковое и костяное масла, гусиный жир, говяжье и баранье сало;

4) мало опасная: шерстяной жир, коровье масло, пчелиный воск и кокосовое масло.

Влияние химической структуры вещества на его горючесть

Химическая структура так же, как и физическое строение твердого горючего вещества, влияет на его активность по отношению к кислороду и на степень ускорения реакции окисления по мере повышения температуры.

В связи с этим следует отметить, что наличие двойных или тройных связей не во всех случаях повышает окисляемость вещества.

Накопление таких связей при циклической структуре молекулы ведет к утрате этой склонности. Типичным примером является бензол. Молекула его содержит три двойные связи, между тем присоединение галоидов в данном случае происходит с трудом.

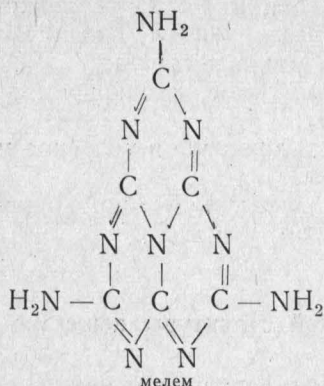
Известная склонность углей, несмотря на кольчатую структуру, к реакциям окисления при обыкновенных температурах обуславливается, согласно предположению В. Ф. Орешко, наличием в составе их молекул углеводородных радикалов с открытой цепью и неопределенными связями.

В случае воспламенения твердых тел, представляющих собой насыщенные соединения, имеет место та же зависимость от типов химической структуры.

Парафины, например, имеющие структуру открытых и длинных цепей, гораздо легче воспламеняются, чем замкнутокольцевая структура нафталина [23]. Чем длиннее при этом молекула вещества, тем легче тепловые колебания приводят ее к разрыву [24].

Значительно понижается горючесть вещества при введении в его состав кислотных остатков фосфорных и серной кислот, галоидов. Положительно также сказывается в этом отношении увеличение содержания азота в веществе, связанного непосредственно с углеродом. Примером сравнительно малогорючих азотистых веществ могут служить многочисленные производные цианамиды. Такие соединения, как мелем и мелон, пред-

ставляющий конденсированные кольца из групп мелема, относятся к жаростойким веществам [25].



Целлюлозные материалы, содержащие в своем составе молекулы, характеризующиеся открытыми цепями, также более легко воспламеняются по сравнению, например, с антрацитом и коксом, структуры которых образованы из многократных колец.

Это подтверждают данные В. П. Линчевского [8], приведенные в табл. 18.

Таблица 18

Вещество	Температура самовоспламенения	Вещество	Температура самовоспламенения
Метан	645	Бензол	720
Этан	530	Толуол	660
Пропан	530	Сероводород	290
Бутан	490	Дерево	295
Гексан	300	Бурые угли	450
Октан	275	Кокс	600—700

Из табл. 18 видно, что у предельных углеводородов парафинового ряда с ростом их молекулярного веса наблюдается уменьшение температуры самовоспламенения.

При одинаковом строении вещества, обладающие наибольшей симметрией, характеризуются и наиболее высокими значениями температуры самовоспламенения.

Из твердых горючих материалов высокую температуру самовоспламенения имеют кокс и антрацит вследствие кольчатой структуры и небольшого содержания летучих.

Самый факт образования угля любым органическим веществом при тепловом воздействии также указывает на большую устойчивость структуры молекулы угля в условиях высоких температур.

Глава IV

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ОГНЕЗАЩИТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрение (см. главу III) условий, способствующих загоранию целлюлозных материалов, показало, что решающее влияние на горючесть оказывает степень их нагрева. Чем слабее нагреваются материалы, тем менее благоприятные условия создаются для образования горючих продуктов реакций разложения и в большей степени затрудняется достижение определенных критических температур, при которых лишь возможно возгорание или самовозгорание материалов.

Стремление затруднить теми или иными способами нагрев целлюлозных материалов лежит в основе всех мероприятий, направленных на защиту их от огня. В соответствии с этим разработан ряд способов огнезащиты целлюлозных материалов, подробно рассматриваемых в следующих главах.

В основном эти способы сводятся к защите материалов при помощи покрытий и пропитки специальными составами.

1. ЗАЩИТА ПРИ ПОМОЩИ ПОКРЫТИЙ

Способ заключается в нанесении на поверхность защищаемого материала слоя покрытия, защитные свойства которого определяются:

- 1) физико-химическими свойствами самого покрытия и
- 2) прочностью сцепления покрытия с поверхностью защищаемого материала.

Покрытие состоит из связующего и наполнителей, вследствие чего его физико-химические свойства зависят от индивидуальных свойств и соотношения входящих в покрытие компонентов.

Решающее влияние, однако, на общие свойства покрытия оказывает взаимодействие связующего и наполнителей.

Поэтому правильный подбор компонентов покрытия является важной задачей при отработке его рецептуры.

Значение такого подбора — не только в обеспечении огне-

защитных свойств. Покрытие в условиях эксплуатации должно отвечать ряду дополнительных требований, к числу которых относятся: водонепроницаемость, водостойкость, эластичность, прочность, сцепляемость с защищаемым материалом, атмосферостойкость и др.

Практика показывает возможность разработки покрытий, удовлетворяющих предъявляемым требованиям.

Решение такой комплексной задачи теоретическим путем представляет еще большие трудности, и подбор компонентов для огнезащитного покрытия производится в основном путем опыта.

При разработке покрытия руководствуются, однако, необходимостью получения ряда свойств, которые определяют в целом его способность защищать от действия огня.

К числу таких свойств относятся:

- 1) негорючесть покрытия;
- 2) изолирующие свойства покрытия от действия тепла;
- 3) изолирующие свойства покрытия от доступа воздуха и пламени источника поджигания.

Негорючесть покрытия

Важным свойством покрытия, обуславливающим повышение сопротивляемости материалов огню, является его негорючесть или трудная возгораемость по сравнению с защищаемым материалом.

Применение покрытия более горючего, чем защищаемый материал, делает невозможным защиту последнего.

Действительно, при нанесении, например, на поверхность основной древесины (температура самовоспламенения 399°) пленки нитроцеллюлозной эмали, имеющей температуру самовоспламенения 141° , чувствительность материала к возгоранию и его горючесть значительно повышаются.

В противоположность этому пленка масляной краски, имеющая температуру самовоспламенения порядка 475° , оказывает известное задерживающее влияние на распространение огня по древесине.

Несмотря на более трудную возгораемость пленки обычной масляной краски по сравнению с древесиной, она также не относится к разряду огнезащитных покрытий, так как является сгораемым материалом. Сгораемые материалы, в отличие от трудносгораемых, способны самостоятельно гореть при действии сравнительно небольшого пламени источника поджигания. Для получения огнезащитного покрытия, удовлетворяющего предъявляемым требованиям, необходимо, чтобы входящие в состав покрытия компоненты относились непосредственно к группе несгораемых, трудносгораемых материалов или образовывали такие соединения в условиях нагрева.

Покрытия на основе неорганических связующих — типа жидкого стекла, извести, суперфосфата и им подобных веществ — служат образцами составов, обладающих требуемыми свойствами.

Применение органических связующих перхлорвиниловых смол, хлорированных углеводов нефти, сульфитного щелока и др. также позволяет получать покрытия, отвечающие требованиям огнезащиты вследствие того, что эти вещества относятся к трудносгораемым. Следует, однако, учитывать, что краски, содержащие органические связующие, в большинстве случаев изготавливаются на горючих растворителях. В результате образующиеся из этих красок пленки в течение некоторого времени могут иметь пониженные огнезащитные свойства из-за сохраняющихся в них остатков растворителей.

Предотвратить указанный недостаток можно путем применения водноэмульсионных красок или негорючих растворителей.

Анализируя причины старения пленок покрытий, А. Я. Дринберг [1] приходит к выводу, что решающую роль в этом процессе играют химические превращения. Для органических связующих основное значение имеют реакции окисления, протекающие в первую очередь за счет сохранившихся активных функциональных групп (гидроксильных, альдегидных, содержащих двойные связи и др.).

Указанные причины старения органических пленок способствуют в известной мере и их горючести.

Покрытия, у которых связующие более легко подвергаются окислительному процессу, очевидно при прочих равных условиях быстрее разрушаются под влиянием тепла и возгораются.

Ускоряющим фактором могут явиться вводимые наполнители, обладающие иногда окислительными свойствами.

В связи с отмеченным выше влиянием химической структуры веществ на их горючесть имеются основания полагать, что для органических пленкообразующих веществ горючесть увеличивается примерно в следующем порядке:

1) соединения, содержащие в своем составе галоиды, кислотные остатки фосфорных, серной и сернистых кислот (перхлорвиниловые смолы, фосфо-броморганические полимеры, сульфитный шелока и др.);

2) соединения, наиболее полно перешедшие в трехмерный полимер. Среди них наибольшей устойчивостью обладают карбамидные смолы, резиты и др.;

3) соединения, частично перешедшие в трехмерный полимер с сохранением неиспользованных функциональных групп (пленки высыхающих растительных масел);

4) высокомолекулярные цепные соединения, обладающие плавкостью (этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза и др.);

- 5) низкомолекулярные соединения типа битума;
- 6) высокомолекулярные цепные соединения, сохранившие большое количество неиспользованных и способствующих горению функциональных групп (каучук, нитроцеллюлоза и др.).

В соответствии с изложенным выше принципом наиболее пригодными для огнезащитных покрытий являются органические пленкообразующие 1 и 2 группы.

Изолирующие свойства покрытия от действия тепла

Передача тепла через покрытие к защищаемому материалу происходит за счет теплопроводности самого покрытия и его твердых продуктов разложения.

В общем случае количество тепла dQ , протекающее через элемент поверхности dF покрытия в промежуток времени $d\tau$, определяется следующим уравнением:

$$dQ = -\lambda dF \frac{dt}{d\delta} d\tau. \quad (1)$$

В этом уравнении λ — коэффициент теплопроводности ($\text{ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$), t — температура, $d\delta$ — толщина бесконечно тонкого слоя покрытия.

Приведенное уравнение показывает, что степень нагрева материала, характеризуемая количеством проходящего через покрытие тепла Q , зависит от ряда факторов. Она прямо пропорциональна теплопроводности покрытия, величине поверхности, подвергающейся тепловому воздействию, времени этого воздействия, разности температур и обратно пропорциональна толщине слоя покрытия.

Роль теплоизоляции в механизме огнезащитного действия покрытия находит свое подтверждение в возможности защиты сгораемых элементов от огня при помощи материалов, обладающих заведомо теплоизолирующими свойствами (асбест).

Влияние указанного фактора видно также из опытных данных, характеризующих зависимость эффекта огнезащиты от толщины слоя покрытия и его свойств образовывать при действии источника поджигания угольные пенные слои.

Так, например, огневые испытания простейшей обложки, приготовленной из нейтрализованного кислого гудрона¹ показали, что увеличение примерно в два раза привеса сухого покрытия (то же, толщины покрытия) повышает его огнезадерживающее действие более чем в пять раз (табл. 19) (опытные данные Н. С. Никитиной).

¹ Кислый гудрон получается при очистке олеумом минерального масла. Он содержит нефтяные сульфокислоты, различные продукты полимеризации легких фракций масла, часть продукта, неподвергавшуюся сульфированию, и свободную серную кислоту.

Привес су- хого по- крытия на 1 м ² в г	% потери веса образ- ца при ис- пытании	Примечание
183 398	49 9,3	1. Состав обмазки: сернокислый натрий — 14%; сульфонаты натрия — 20%; смолы — 6%; воды и других компонентов гудрона — 60%. 2. Огневые испытания проводились по мето- ду фанерных образцов ¹

Трудногораемые вещества, способные плавиться и коксоваться при действии высоких температур, как правило, образуют пенные угольные слои.

Последние представляют собой закоксовавшийся расплав указанных веществ, вспенившийся при помощи выделяющихся при нагреве газообразных продуктов.

К числу таких веществ, способных образовывать пенные слои, относятся сульфитный щелок, карбамидные смолы, некоторые хлорированные углеводороды нефти (хлорированное зеленое и машинное масла).

При введении этих веществ в состав покрытия огнезадерживающие свойства последнего могут повышаться за счет дополнительной теплоизоляции, создаваемой образующимися пенными слоями.

Добавка к указанным продуктам, выполняющим роль связующего в покрытиях, специальных веществ (газообразователей), выделяющих под влиянием нагрева или химической реакции азот, углекислоту или другие негорючие газы, будет усиливать пенообразование.

В качестве газообразователя могут быть использованы, например, карбонаты.

Роль пенообразующих свойств веществ в огнезащите видна на примере огневых испытаний покрытий по дереву, приготовленных на основе хлорированного зеленого масла и олифы «Арамоль» (табл. 20) (опытные данные Н. С. Никитиной).

Из табл. 20 видно, что для рецепта № 2, несмотря на меньший, чем в рецепте № 1, привес покрытия, получены более высокие показатели огнезадерживающего действия. Существенное значение в получаемом эффекте играют пенные угольные слои, образующиеся при нагреве (рис. 26, 27).

¹ Упомянутые в тексте без объяснений методы испытаний и огнезащитные составы рассматриваются подробно в последующих главах.

Таблица 20

№ рецеп- тов	Наименование компонентов, входящих в состав покрытия	Содержа- ние ком- понентов в покрытии в %	Привес сухого по- крытия на 1 м ² в г	% потери веса об- разца при испытании
1	Хлорированное зеленое масло	12,2		
	Уайт-спирит	7,9		
	Железный сурик	16,6		
	Толуол	3,1		
	Речной песок (присыпка)	59,0		
	Алюминиевая пудра	1,2		
	Итого	100,0	1240	13,3
2	Хлорированное зеленое масло .	24,2		
	Олифа „Арамоль“ ¹	48,5		
	Сурик железный	6,1		
	Речной песок	12,1		
	Бермикулит	9,1		
	Итого	100,0	820	6,9

Из сопоставления рецептов покрытий, приведенных в табл. 20, можно сделать вывод, что на их склонность к пенообразованию оказывает влияние величина соотношения в составе покрытий органической трудносгораемой пленкообразующей части к минеральной. Уменьшение минеральной части благоприятствует повышению пенообразующих свойств покрытия.

Это подтверждается также данными испытания покрытий, изготовленных на основе 70-процентного сульфитного щелока.

Действие пламени источника поджигания на сульфитный щелок, не содержащий минеральных наполнителей, вызывает вспенивание продукта. Добавка минерального наполнителя (например, глины) способствует в связи с понижением плавкости вещества в смеси резкому ослаблению указанного свойства. Несмотря на отмеченный недостаток минеральных наполнителей, их широко используют в огнезащитных покрытиях с целью обеспечения ряда качеств, недостающих плавким веществам. В частности, прибавление глины к сульфитному щелоку устраняет его текучесть, наблюдающуюся в обычных условиях при относительной влажности воздуха выше 70%. Совершенно очевидно, что добавки минеральных наполнителей к органической

¹ Олифа «Арамоль» — продукт конденсации ароматических углеводов и серы. Представляет собой жидкость от светло- до темно-коричневого цвета.

части состава способствуют также меньшей горючести защитных покрытий.

Изоляция поверхности защищаемого материала от окружающего воздуха при помощи трудностгораемого покрытия способствует повышенному выходу угля (затрудняется его перетлевание) на участках, лежащих вблизи покровного слоя защищаемого материала и подвергающихся вследствие прогрева сухой перегонке.

Образующийся уголь, обладая высокими теплоизолирующими свойствами ($\lambda = 0,03$ ккал/м · град · час) в свою очередь затрудняет передачу тепла соседним слоям защищаемого материала, что удлиняет фазу его подготовки к активному участию в процессе горения.

Таким образом, способность целлюлозных материалов при нагреве образовывать уголь служит дополнительным благоприятным фактором в их огнезащитном методе покрытия.

Немаловажное значение в теплоизолирующих свойствах покрытия имеет его способность не только передавать, но и поглощать теплоту. Величина поглощения лучистой теплоты, оказывающей наибольшее влияние на возникновение и развитие пожара, зависит, главным образом, от химического состава покрытия, его цвета и характера поверхности (полированная или шероховатая). Свойство окрашенного деревянного предмета нагреваться под воздействием лучистой теплоты выше температуры окружающей среды достаточно наглядно показано в опытах С. Дорно [2]. При воздействии лучей солнца интенсивностью в $1 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{мин}$



Рис. 26. Вид образца, окрашенного составом рецепта № 1, после огневых испытаний по методу огневой трубы.

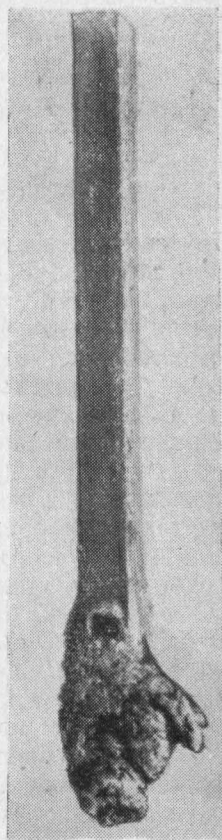


Рис. 27. Вид образца, окрашенного составом рецепта № 2, после огневых испытаний по методу огневой трубы.

на деревянные образцы (диаметром 2,5 см, высотой 3 см), окрашенные три раза белой (свинцовые белила), розовой (цинковые белила с даммаровым лаком), желтой (охра) и красной масляными красками, а также сажей, превышение их температуры над температурой воздуха составило:

для белого цвета	10,8°
„ розового „	11,0°
„ желтого „	14,8°
„ красного „	15,7°
„ черного „	16,9°

При воздействии источника лучистой теплоты в 55 ккал/см²·сек проводились испытания по определению критических расстояний, при которых загорались материалы с разной окраской [3]. Опыты показали, что, например, белая бумага загорается на расстоянии в 1,6 раза более близком от источника поджигания, чем черная бумага. Требовавшийся более мощный тепловой импульс для зажигания белой бумаги определялся ее сравнительно высокими отражательными свойствами.

Обеспечение наряду с теплоизолирующими свойствами отражательной способности покрытия (что достигается приданием ему белого или серебристого цвета и гладкой поверхности) повышает его огнезащитные свойства за счет уменьшения количества поглощаемой им теплоты. Тепловая радиация, отличаясь от излучения света лишь длиной волны [световые видимые лучи имеют длину волны 0,4—0,8 м, а тепловые (инфракрасные) лучи — 0,8—40 м], может проникать через один слой некоторых белых красок, вызывая нагрев материала при поглощении нижним, темным слоем краски. Поэтому надо специально подбирать нижнее покрытие, отражающее инфракрасные лучи. В качестве такого покрытия рекомендуется, например, алюминиевая краска, содержащая пигмент—алюминиевый порошок. Частички этого порошка имеют чешуйчатое строение; накладывающиеся друг на друга чешуйки способствуют образованию сплошной пленки, непроницаемой для инфракрасных лучей.

Изолирующие свойства покрытия от доступа воздуха и пламени источника поджигания

Решающая роль негорючих и теплоизолирующих свойств покрытия в механизме его огнезадерживающего действия не умаляет, однако, значения и других факторов, обеспечивающих сравнительную эффективность покрытий, имеющих очень малую толщину слоя и высокую теплопроводность.

Так, например, железная пластинка толщиной 0,3 мм, плотно скрепленная с деревянным образцом ($\delta = 4$ мм), временно защищает его от воспламенения при местном воздействии на пластинку источника поджигания (рис. 28). Наблюдающееся

при этом обугливание древесины ограничивается областью действия пламени источника поджигания.

Наряду с участием в защитном действии пластинки слоя угля, образующегося под ней и затрудняющего передачу тепла близ лежащим от места нагрева участкам материала, немалую роль играют условия доступа воздуха к месту нагрева и степень теплопотерь. Чем лучше изолировано место нагрева материала от доступа воздуха и чем меньше концентрируется вокруг него тепла, тем меньше вероятность возгорания материала. Как раз такие условия и созданы в рассмотренном выше опыте с пластинкой.

Условия эти непостоянны. При прогорании деревянного образца наступает момент, когда легко возгорается образовавшийся уголь и начинается активное горение образца с обратной, незащищенной стороны. Возгорание происходит за счет образования трещин в угле, проникновения воздуха и действия пластинки, нагретой до температуры самовозгорания продуктов разложения древесины как источника поджигания.

Возможность возгорания материала с незащищенной стороны определяет важность защиты конструктивных элементов со всех сторон при применении метода покрытий.

Если при плотном, затрудняющем доступ воздуха соприкосновении пластинки с поверхностью образца (см. рис. 28) не наблюдается его возгорания по истечении более 10 мин., то при расположении нагреваемой пластинки на некотором расстоянии (15 мм) от образца воспламенение последнего происходит через 3—4 мин. нагрева. При этом вначале воспламеняются газы, выделяющиеся со стороны образца, обращенной к пластинке, а затем пламя распространяется по всему материалу.

Результаты опытов с металлической пластинкой наглядно показывают существенную роль, которую играет в защитном действии покрытий изоляция нагреваемых поверхностей материала от доступа воздуха.

Известно, что большинство материалов при тепловом воздействии подвергается различного рода деформациям.

Особенно легко происходят такие деформации с лакокрасочными покрытиями. Они приводят иногда к отставанию покрытия, образованию больших и глубоких трещин с обнажением защищаемой поверхности.

Характер растрескивания и отслаивания покрытий зависит от их собственной прочности, определяемой взаимодействием

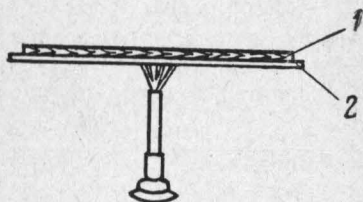


Рис. 28. Действие пламени горелки на металлическую пластинку, плотно скрепленную с деревянным образцом:
1 — деревянный образец; 2 — металлическая пластинка.

частиц состава между собой (когезионные свойства), и прочности сцепления с защищаемой поверхностью горючего материала (адгезионные свойства).

Значительное влияние на этот процесс оказывают также эластичность покрытия, степень соответствия коэффициентов теплового расширения покрытия и защищаемого материала, также количество выделяемых им газов при нагреве.

Наибольшее значение для прочности покрытий имеет характер взаимодействия между связующим и наполнителями.

Например, проведенное С. И. Таубкиным и А. А. Соловьевым исследование свойств известково-глино-солевого покрытия, показало, что с увеличением количества поваренной соли в составе покрытия повышается его прочность (табл. 21).

Таблица 21

Содержание соли в весовых частях на 100 весовых частей 50% известкового теста и 5 весовых частей глины	Краткое описание свойств состава	Адгезия состав к древесине г/см^2
—	Покрытие очень непрочное, легко осыпается в обычных условиях	1
5	Покрытие растрескивается, легко снимается (пластами) при надрезании лезвием	6
10	При огневом воздействии отстает от поверхности образца и растрескивается	10
15	Небольшое растрескивание покрытия. Пластами не снимается. При огневом воздействии не осыпается, но растрескивается	33
20	Незначительное растрескивание покрытия, видимое только в лупу (при 10-кратном увеличении) в виде отдельных мелких трещин. Покрытие прочное	37
25	При огневом воздействии не осыпается и не растрескивается. Огнезащита удовлетворительная	37
	То же	37
	"	37

Как видно из табл. 21, составы из известки и глины без соли дают очень непрочные покрытия. Они «мелят» и легко стираются пальцем с окрашенной поверхности.

Введение в эти составы поваренной соли резко увеличивает когезионные и адгезионные свойства покрытия. Такое покрытие не «мелет» даже при сильном потирании пальцем и прочно держится на поверхности древесины.

Изменение свойств покрытия после введения соли обуславливается физико-химическими процессами, происходящими при взаимодействии связующего — известки с наполнителем — пова-

ренной солью. Характер этих процессов сходен, по-видимому, с процессами, происходящими при образовании магнезиальных цементов.

Резкое ухудшение когезионных и адгезионных свойств покрытия (образование очень слабого покрытия, не обеспечивающего огнезащиты) при замене поваренной соли кварцевым песком подтверждает специфичность твердения известкового раствора в присутствии соли и влияние взаимодействия связующего и наполнителей на прочность покрытия.

Немалое значение для когезионных свойств имеет степень дисперсности составных частей покрытия. С ее ростом увеличивается прочность покрытия, что служит одной из причин более высоких качеств аморфных пленок. В отличие от кристаллизующихся пленок, отличающихся хрупкостью, аморфные пленки характеризуются упругими свойствами. При прочих равных условиях эти факты обуславливают и лучшие показатели по огнезащите.

К числу огнезадерживающих покрытий, пленки которых получаются аморфными, относятся составы на основе жидкого стекла, хлорированных углеводородов нефти, сульфитного щелока и подобных связующих. Эти покрытия имеют высокую прочность и хорошую адгезию. Уменьшению нежелательных деформаций таких покрытий способствует применение в качестве наполнителей волокнистых материалов, обладающих армирующими свойствами. Одним из лучших материалов в этом отношении является асбест.

Влияние величины дробления вещества на прочность покрытия не беспредельно. Имеется оптимальная степень дисперсности, определяющая наилучшие когезионные свойства покрытия. Некоторым примером этому служит испытание на твердость материала, полученного из порошка углерода различной дисперсности [4]. Испытание показало (рис. 29), что максимум твердости приходится на дисперсность частиц, соответствующих коллоидной области (поперечник частиц 10^{-6} мм). Дальнейшее уменьшение частиц понижает твердость материала.

Прочность сцепления покрытия определяется как свойствами покрываемой поверхности, так и характером взаимодействия этой поверхности с материалом покрытия.

Такое взаимодействие может быть как физико-химической или химической природы, так и механическим. В случае защи-

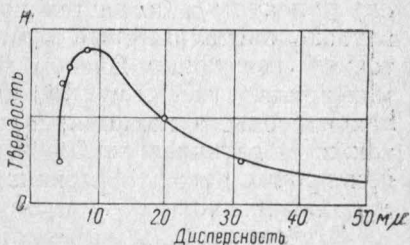


Рис. 29. Изменение твердости материала, полученного из порошка углерода различной дисперсности.

ты древесины, бумаги, тканей решающее влияние имеет механическое сцепление пленки покрытия с твердым телом [1].

При нанесении лакокрасочных покрытий известную роль играет фактор смачивания жидкостью твердой поверхности. Чем лучше смачивание, тем глубже проникнет состав и тем лучше, очевидно, будет и сцепление покрытия с поверхностью защищаемого материала в обычных условиях. Действие высоких температур вносит свои особенности, но характер сцепления покрытия, конечно, будет определяться и первоначальными, его свойствами.

С точки зрения дипольного строения молекул, древесину, ткани, бумагу, у которых удельное значение полярных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) в молекулах значительно снижено вследствие высокого молекулярного веса вещества, лучше всего смачивают неполярные жидкости. К числу их относятся, например, предельные углеводороды [4].

Зависимость адгезии твердой пленки от смачивающего свойства жидкого покрытия проявляется в том, что при превращении этого покрытия в твердое состояние стабилизируются его молекулы и создается пограничный слой, более или менее глубоко расположенный в материале и являющийся промежуточным связующим звеном между поверхностью защищаемого материала и всей массой твердого покрытия. Связь пленки лакокрасочного покрытия с поверхностью материала зависит также от величины этой поверхности. С увеличением последней при прочих равных условиях возрастает также прочность прилипания пленки.

В свою очередь, на прилипание пленки влияет наличие загрязнений, изолирующих поверхность материала от непосредственного контакта с покрытием, а также толщина слоя последнего.

Увеличение толщины слоя, полезное с точки зрения теплоизоляции, может оказаться вредным в рассматриваемом случае, так как иногда оно способствует образованию трещин или снижает прочность сцепления покрытия в связи с возникновением в нем внутренних напряжений. Внутренние напряжения являются результатом взаимодействия двух сил: силы сжатия пленки покрытия, действующей вдоль покрываемой поверхности, и силы сцепления, действующей перпендикулярно последней. При увеличении толщины слоя возрастают силы сжатия, что приводит к образованию трещин в случае неэластичных и непрочных пленок и к ослаблению сцепления при прочных пленках. Указанные явления особенно усиливаются при тепловом воздействии.

Огнезащитные свойства прочных покрытий, имеющих хорошее сцепление с защищаемым материалом определяются не только их изолирующими (от доступа воздуха и пламени источника поджигания) качествами, но и тем сопротивлением, ко-

торое они способны оказывать газам, выделяющимся при нагреве. В случае образования при разрыве покрытия газами отверстий малого сечения и повышенной вследствие оказываемого сопротивления упругости газов значительно возрастает скорость их истечения. В результате этого сгорание газов происходит в некотором отдалении от поверхности, что затрудняет подогрев ее пламенем, а тем самым и дальнейшее развитие горения материала после прекращения действия источника поджигания.

Наблюдающиеся вследствие выхода газов разрывы в покрытии нарушают в известной мере полную изоляцию материала, что должно снижать эффективность его защиты.

Тем не менее возможность местного возгорания материала затрудняется, если нарушение целостности покрытия сводится к образованию сетки с небольшими отверстиями, прочно сцепленной с защищаемой поверхностью.

Опыты по зажиганию деревянного образца, защищенного плотно прилегающей металлической сеткой с отверстиями диаметром 1,5 мм, подтверждают сказанное. Это явление находится свое объяснение в существующей зависимости между скоростью горения газовой смеси в трубках и их диаметром [5, 6]. Как показали исследования, при увеличении диаметра трубки скорость горения возрастает до известного предела, при уменьшении — быстро снижается и при некотором малом диаметре совершенно прекращается. Горение прекращается за счет увеличения тепловых потерь при уменьшении диаметра трубки. Такое же угасание пламени происходит, если на пути его встречается отверстие небольшого размера, щель или же сетка.

В свете предъявляемых к огнезащитным покрытиям требований, связанных с изоляцией поверхности горючего материала от доступа воздуха и пламени источника поджигания, становится понятным, почему некоторые покрытия, обладающие негорючими или трудновозгораемыми свойствами, тем не менее не являются огнезащитными. Глина негорюча, но она не обладает адгезионными свойствами к древесине, и из одной глины нельзя получить при обычных условиях механически прочный слой покрытия, что и обуславливает ее сравнительно слабые огнезащитные свойства.

При введении в глину битума ее адгезионно-когезионные качества значительно повышаются, но на эффективности покрытия сказывается горючесть вяжущего.

Затруднительность удовлетворения всех необходимых условий для составов глина — битум определила в целом низкую огнезащитную эффективность этих образцов.

Если взять, например, обмазки, приготовленные путем разведения извести и суперфосфата в воде, то при внешнем осмотре может быть легко установлена большая плотность и прочность сцепления с поверхностью древесины суперфосфатного

покрытия. При потирании пальцем известкового покрытия последнее мелит и осыпается. Это обстоятельство накладывает свой отпечаток и на поведение покрытия при тепловом воздействии.

Непрочно сцепленное с древесиной известковое покрытие под дополнительным влиянием выделяющихся газов легко осыпается, открывая доступ воздуха и пламени к поверхности защищаемого материала.

Рассмотрение в настоящем разделе ряда факторов, от которых зависят огнезащитные свойства покрытий, показало их взаимосвязь между собой и невозможность оказать предпочтение одному из них перед другими. Покрытие, обладающее теплоизоляционными свойствами, но более горючее, чем защищаемый материал, не может быть использовано в качестве огнезащитного. Такой же вывод можно сделать в отношении негорючего покрытия, не имеющего хороших когезионных и адгезионных свойств.

Очевидно, что огнезащитные свойства покрытия будут повышаться по мере приобретения им комплекса перечисленных выше свойств.

Не случайно поэтому на практике деревянные конструктивные элементы, например, обивают не просто жестью, что повышает в известной мере сопротивляемость материала действию огня, а жестью по асбесту. Этим обеспечиваются наряду с негорючестью и изоляцией от проникновения воздуха и пламени теплоизоляционные свойства покрытия и значительно улучшается его огнезащита. Комплексное действие указанных факторов необходимо учитывать при разработке огнезащитных покрытий, наносимых малярным способом.

2. ЗАЩИТА ПРИ ПОМОЩИ ПРОПИТКИ СПЕЦИАЛЬНЫМИ СОСТАВАМИ (ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОГНЕЗАЩИТЫ)

Способ пропитки сводится к введению в массу материала специальных огнезащитных веществ — антипиренов¹. Приобретаемая материалом в этом случае сопротивляемость огню является наиболее высокой по сравнению с показателями, получаемыми при использовании других способов огнезащиты.

Несмотря на то, что способ пропитки существует давно, он недостаточно еще изучен. Только в последнее время начали уделять большое внимание изучению механизма огнезащитного действия антипиренов.

Ведущиеся работы по анализу всех рекомендуемых веществ и их систематизации не выявили еще вполне апробированного принципа подбора антипиренов.

Сложность процесса горения твердых и, в частности, целлю-

¹ Термин «антипирен» происходит от двух греческих слов «анти» — против и «пюр» — огонь.

ловных материалов определяет трудности, связанные с разрешением вышеуказанных вопросов.

Высказываемые различными авторами предположения о механизме огнезащитного действия веществ носят пока довольно противоречивый характер.

Противоречия между воззрениями, основанными на роли физического фактора в огнезащите, и данными об эффективности веществ, полученными на практике

Согласно наиболее распространенным представлениям, принималось, что огнезащитное действие антипиренов определяется одним или несколькими из следующих физических факторов [7, 8]:

1) под влиянием нагрева состав испаряется или диссоциируется с поглощением тепла, достаточно большим для того, чтобы предупредить возможность повышения температуры защищаемого материала до такой величины, при которой он загорается;

2) состав разлагается в условиях нагрева, выделяя огнегасительные газы или пары, разбавляющие горючие газообразные продукты до такой степени, что смесь становится невоспламеняемой;

3) состав плавится при температуре ниже той, при которой материалы нормально горят, и образует глазурь, препятствующую доступу воздуха к поверхности материала.

На существование противоречий между приведенными выше теоретическими воззрениями и практически наблюдаемой огнезащитной эффективностью веществ указывает ряд авторов [8, 9, 10].

Из опытных данных известно, что пропитка древесины раствором уксуснокислого натрия — $\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ повышает ее сопротивляемость огню.

Исходя из указанных выше положений, защитное действие $\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можно было бы объяснить:

1) поглощением теплоты на образование водяных паров из кристаллизационной воды;

2) поглощением теплоты на плавление соли;

3) механическим обволакиванием пленкой расплавленного вещества.

Однако, с другой стороны, полученные из соли органические продукты разложения $[\text{CO}, \text{CH}_4, (\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ и маслянистые вещества сгорают с выделением теплоты, количество которой превышает скрытую теплоту плавления соли и испарения. В связи с этим соль должна была бы оказаться совершенно неприменимой как огнезащитное средство.

Другим примером является непригодность в качестве антипирена углекислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который, согласно вы-

шеприведенным высказываниям, должен был представлять собой особенно эффективное защитное средство вследствие своего легкого термического разложения с образованием газов, обладающих тушащим действием (NH_3 , CO_2 , водяные пары) при одновременном поглощении теплоты.

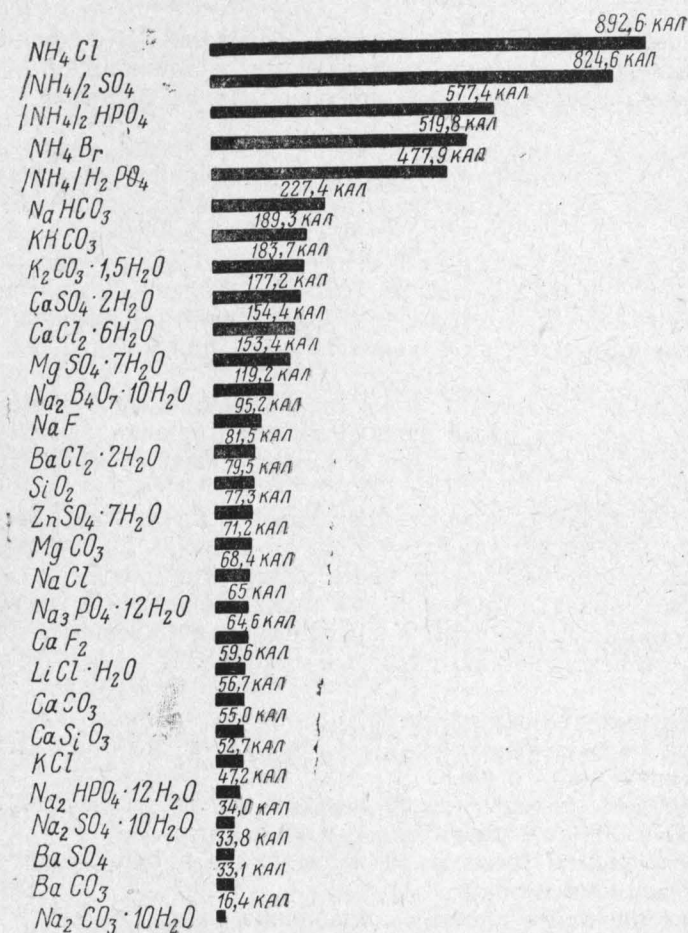


Рис. 30. Количество теплоты, поглощаемое солями между 100 и 400°.

Подсчитывая количество теплоты, поглощаемое солями в интервале температур между 100 и 400°, когда отнятие тепла может наиболее эффективно сказаться на торможении процесса разложения целлюлозного материала, А. И. Фоломин получил данные, показанные на рис. 30.

Из приведенных на рис. 30 данных следует, что наибольшее количество теплоты поглощают аммонийные соли. Вместе с тем

обращает на себя внимание то обстоятельство, что фосфорнокислый аммоний, обладающий наиболее высокими огнезащитными свойствами, по поглощению теплоты значительно уступает менее эффективному антипирену — хлористому аммонiu.

Небезынтересно отметить также, что при обеспечивающем огнезащиту древесины привесе соли в 15% величина поглощения тепла у диаммонийфосфата составляет всего лишь 1,7% от полной теплопроизводительной способности древесины.

Поглощение теплоты при разложении огнезащитных солей не является решающим фактором, которым можно было бы объяснить эффект, наблюдаемый при огневых испытаниях пропитанных материалов. Это видно также из того, что бура, которая относится к антипиренам, по поглощению тепла уступает сернокислому кальцию ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), самостоятельно не обладающему огнезащитными свойствами. То же наблюдается в отношении антипиренов — углекислого калия (K_2CO_3) и хлористого кальция (CaCl_2) по сравнению с двууглекислым натрием (NaHCO_3).

Ряд кристаллогидратов ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), теряющих полностью кристаллизационную воду при температурах, соответствующих активному разложению целлюлозных материалов, могут способствовать в определенных условиях огнезащите и усиливать ее за счет дополнительного поглощения теплоты.

Однако решающей роли в химическом способе огнезащиты эти кристаллогидраты не играют, так как при самостоятельном введении их в защищаемые материалы наблюдаются пламенное горение и тление материала.

Недостатки объяснения механизма огнезащиты, исходя из образования негорючих газовых смесей, видны из следующих данных.

Древесина в условиях сухой перегонки при воздействии температур в интервале 150—280° (температура воспламенения сосновой древесины 255°) выделяет газообразные продукты разложения, содержащие в своем составе не менее 66,5% (по объему) углекислоты. Тушащее действие углекислоты достигается при 36% (по объему) концентрации ее в смеси с воздухом [11].

Несмотря на столь высокую концентрацию углекислоты в смеси выделяющихся из древесины газообразных продуктов, они способны воспламеняться. Это объясняется тем, что горючие газы выделяются в атмосферу, богатую кислородом, где концентрация тушащего газа снижается. Наглядным примером горения газов в этом случае служит простой опыт с сухой перегонкой деревянных лучинок в пробирке. Образующиеся в процессе такого разложения газы загораются от внешнего источника огня у ее отверстия.

Состав газообразных продуктов, выделяемых огнезащищенным целлюлозным материалом, практически не отличается от незащищенного (см. табл. 23).

По сравнению с горючими целлюлозными материалами сами антипирены образуют меньше огнегасящих газов. Среди антипиренов не наблюдается зависимости между количеством выделяемых газов и их огнезащитной эффективностью.

Так, например, хлористый и серноокислый аммоний, преобладая по количеству выделяемых газов, уступает в огнезащитной эффективности диаммонийфосфату.

Фосфорная кислота по эффективности равноценна диаммонийфосфату, хотя и выделяет меньше огнегасящих газов.

При использовании в качестве антипиренов бикарбоната и карбоната калия (KHCO_3 и K_2CO_3) требуются для огнезащиты одинаковые их количества, несмотря на то, что первое вещество легче выделяет углекислоту. Большая термическая устойчивость йодистого аммония NH_4I и лучшие огнезащитные свойства его по сравнению с хлористым аммонием NH_4Cl (см. рис. 36) также указывают на меньшую роль тушащих газов в огнезащите материалов.

Объяснение огнезащитного действия образованием воздухо- непроницаемого слоя на поверхности защищаемого материала при плавлении антипирена несостоятельно для пламенной стадии горения материала. Это, например, видно из того, что борная кислота, легко плавясь, образует одно из наиболее сплошных покрытий, однако пропитанная ею ткань быстро распространяет пламя.

Пленка, образующаяся при плавлении солей, не может препятствовать пламенному сгоранию газообразных продуктов разложения материала, так как вследствие ничтожно малой толщины легко прорывается газами.

В противоположность этому во второй фазе горения, при тлении угля, значение покрытия возрастает, так как даже микроскопическая по толщине, но непрерывная пленка, затрудняя контактирование кислорода воздуха с поверхностью угля, уменьшает его возгорание и тем самым снижает тепловой эффект.

Недостаточность теории физических факторов для объяснения огнезащиты видна также из простого опыта, связанного с огневыми испытаниями полушерстяной (основа — хлопчатобумажная, уток — шерстяной) и хлопчатобумажной тканей, обработанных, например, фосфорнокислым аммонием. Согласно этой теории, вещество, относящееся к разряду антипиренов, должно защищать любую горючую ткань. На практике же фосфорнокислый аммоний весьма эффективно защищает от огня хлопчатобумажную ткань и мало препятствует горению полушерстяной ткани.

Роль химического фактора в огнезащитном действии веществ

Данные исследований, связанных с вопросами огнезащиты

Исследования, проводившиеся различными авторами [8, 9, 10, 12, 13, 14], показали, что в поведении ряда веществ, нагреваемых совместно с целлюлозными материалами, обнаруживаются значительные различия.

Так, например, было установлено [9, 13] в противоположность нейтральным слоям, не являющимся антипиренами, обугливающее действие на древесину при нагреве до 200° сильных кислот или веществ, выделяющих кислоты (кислотообразователи), а также щелочей и веществ, обладающих щелочными свойствами (щелочеобразователи).

Степень обугливания характеризовалась при этом потерей веса и изменением цвета, достигавших наибольшей величины при действии сильных минеральных кислот.

Ускоряющее действие кислот на процесс обугливания объяснялось гидролитическим расщеплением древесины до сахаров в присутствии кислот с последующей дегидратацией до угля.

Свойство огнезащитных веществ ускорять разложение хлопчатобумажной ткани при нагреве достаточно наглядно отражено на графике рис. 31 [14].

Заштрихованная полоса на рис. 31 включает кривые, полученные при разложении образцов хлопчатобумажной ткани, содержащих следующие вещества:

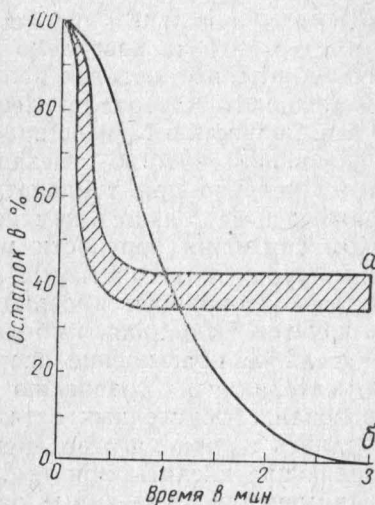


Рис. 31. Действие антипиренов на термическое разложение хлопчатобумажной ткани при 400° :

а — обработанная ткань; б — не обработанная ткань.

	% содержания вещества к весу ткани
Хлористый литий	21
Бромистый аммоний	20
Диаммоний фосфат	9
Смесь буры и борной кислоты (6:4)	7
Политриаллилфосфат	20
Бромполитриаллилфосфат	20
Дибромпропилфосфат и триметил меламин	20
Состав ГНРС	16
Состав ВАР	20

Скорость разложения образцов изучалась методом выдержки их на горячей поверхности плиты, имевшей температуру 400°, в течение определенных промежутков времени. Для предотвращения дальнейшего разложения образцы охлаждались в атмосфере углекислоты и затем взвешивались с целью определения величины обугленного остатка.

Приведенные на рис. 31 кривые показывают, что обработанные образцы теряли 50% в весе в течение 7,5—22,5 сек. с момента нагрева, в то время как у необработанной целлюлозы такая же потеря в весе происходила через 48 сек. Несмотря на ускоренное разложение огнезащитного материала, наблюдавшееся в начальный период, по истечении приблизительно 40 сек. его нагрева наступало равновесие, причем образовавшиеся обугленные остатки получались с выходом до 43% от веса исходного материала. Необработанная ткань в течение 180 сек. полностью газифицировалась.

Указанное свойство огнезащитных веществ выявляется еще более отчетливо при температурах ниже 200°. При этом оно выражается не только в изменении цвета и потере веса, но и в резком снижении прочности материала. При более высоких температурах и, в частности, выше температуры воспламенения, резко сокращается период подготовки, в результате чего вуализируется указанная особенность и в опыте обнаруживается значительное превышение скорости разложения необработанного материала по сравнению с обработанным (см. рис. 35). Образование обугленных остатков с большими выходами наблюдалось и при нагреве древесины, содержащей вещества, выделяющие кислоты при температурах 450—600° [8].

Применение в указанных работах метода взвешивания получающихся остатков без учета примесей солей затрудняло правильную оценку полученных результатов.

Для устранения отмеченного недостатка и выявления особенностей поведения огнезащитных веществ нами определялось теплосодержание обугленных остатков методом калориметрии. Эти остатки получались после обработки хлопчатобумажной ткани различными веществами и нагрева ее при температуре 700°. Опытные данные показали, что вещества, обладающие кислыми и щелочными свойствами, увеличивают по сравнению с нейтральными веществами теплосодержание обугленных остатков, уменьшая его тем самым для улетучивающихся горючих продуктов разложения (табл. 22).

Ускорение разложения целлюлозных материалов под влиянием огнезащитных веществ, а также увеличенное теплосодержание обугленных остатков показывают наличие химического взаимодействия антипиренов с целлюлозой.

На это указывают также медные числа, полученные, например, для образцов ткани, содержащих 10% от ее веса смеси: бура + борная кислота (70 : 30). Медные числа определялись

Наименование вещества, применяемого для пропитки хлопчатобумажной ткани	Формула вещества	% вещества (безводного) к весу абсолютно сухой ткани	Количество молей вещества (безводного) на 100 молей глюкозного остатка	Теплосодержание обугленного остатка в % от теплосодержания исходной ткани
Кислоты и кислотообразователи				
Хлористый аммоний . . .	NH_4Cl	7,1	21,7	51,1
Хлористый магний . . .	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14,3	24,4	59,8
То же	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,8	15,0	59,4
Хлористый кальций . . .	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,6	16,9	57,7
Сернокислый аммоний . .	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12,3	15,2	59,7
То же	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,7	24,2	66,6
Сернокислый алюминий . .	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	38,6	18,4	54,2
Сульфаминовая кислота	HOSO_2NH_2	8,9	14,8	57,0
Диаммонийфосфат . . .	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	6,0	7,3	59,1
То же	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	12,6	15,4	67,8
"	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	20,3	24,9	71,5
Борная кислота	H_3BO_3	7,5	19,7	43,8
Щелочеобразователи				
Динатрийфосфат	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	14,0	15,4	32,6
Уксуснокислый натрий . .	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7,6	14,8	36,0
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20,4	16,5	52,2
Нейтральные соли				
Хлористый барий	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,8	17,5	29,1
Хлористый натрий	NaCl	5,4	14,8	27,4
Сернокислый натрий . . .	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20,4	23,3	24,2
Контрольный непропитанный образец ткани	—	—	—	13,0

до и после нагрева образцов в течение 2 мин. при температурах, варьирующих от 200 до 400°. Сравнительный опыт проводился с необработанной тканью. Результаты приведены на рис. 32 [13]. Кривые 1 и 1' показывают медные числа непропитанной ткани, подсчитанные соответственно к весу образцов до нагрева и к обугленному остатку. Кривые 2 и 2' дают соответствующие величины для ткани, обработанной бурой — борной кислотой. Судя по полученным данным, сомнительным является утверждение о том, что указанная смесь защищает благодаря образованию расплава. Защитные свойства проявляются в результате более глубоких превращений, основанных на химическом взаимодействии.

Для определения при нагреве характера разложения хлопка, содержащего антипирены, проводились сравнительные исследования в приборе, изображенном на рис. 33, при $t = 500^\circ$ и остаточном давлении 20 мм рт. ст. [10]. Исследования показали, что при добавлении к хлопку антипиренов скорость и ход разложения материала определенным образом изменялись. При введении в материал 5% (от его веса) сульфата аммония, являющегося эффективным антипиреном, количество выделяемых

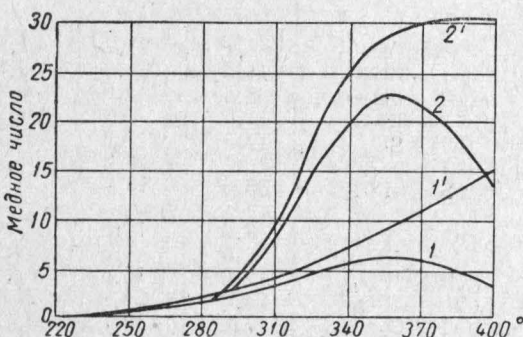


Рис. 32. Медные числа пропитанной и непропитанной ткани при нагреве:

1, 1' — непропитанная ткань; 2, 2' — ткань, обработанная смесью $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}$

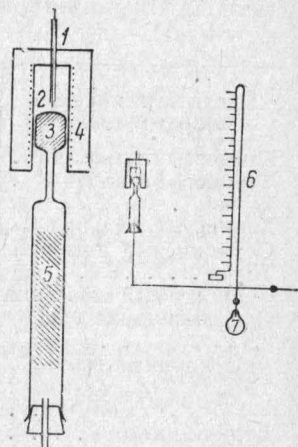


Рис. 33. Прибор для исследования влияния антипиренов на разложение хлопка при нагреве:

1 — термометр; 2 — головка трубки размером 2,5 × 8,0 см; 3 — образец хлопка; 4 — нагреватель; 5 — стеклянное волокно; 6 — манометр; 7 — приемный сосуд объемом 500 мл.

продуктов осмоления уменьшалось с 55 до 5% от веса исходного хлопка. Введение вещества, не обладающего огнезащитными свойствами, как, например, хлористого натрия, снижало выход продуктов осмоления лишь до 30%.

В опытах по тепловому разложению хлопка наблюдалось обратное явление с выходами обугленного остатка.

При добавлении, например, 5% (от веса хлопка) антипирена смеси бора — борная кислота выход обугленного остатка увеличивался с 10 до 40% (от веса хлопка), между тем как неактивный хлористый натрий при добавлении тех же количеств давал увеличение только до 20%.

В связи с применявшимся в исследовании весовым определением продуктов осмоления и обугленного остатка без учета примеси солей приведенный на рис. 34 порядок данных для различных веществ не вполне соответствует действительному положению вещей. Но тем не менее и из этих опытов можно сде-

лать вывод о вызываемых антипиренами количественных изменениях в продуктах, образующихся при термической деструкции макромолекулы целлюлозы. Изменениям больше всего подвергаются твердая и жидкая фазы. При этом степень изменения выхода продуктов осмоления и обугливания находится в зависимости от активности и количества прибавляемого вещества.

Наряду с изменением соотношения выхода обугленных остатков для необработанной и обработанной антипиренами тканей существует также значительная разница в скорости их окисления.

Это видно из сопоставления продолжительности горения (до полного выгорания углерода) в муфельной печи при температуре 900° тканей: непропитанной и пропитанной $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, а также смесью $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (6:4) (привес солей на ткани—15%). Согласно нашим опытным данным, продолжительность горения указанных

материалов составила соответственно: 60 сек., 480 сек. и 420 сек.

Антипирены, изменяя количественные соотношения продуктов разложения, не оказывают существенного влияния на их качественный состав. Основанием для такого вывода служат:

1) отсутствие существенных расхождений в содержании углерода и водорода в продуктах осмоления, полученных при сжигании непропитанной и пропитанной различными антипиренами гигроскопической ваты;

2) довольно близкие показатели по скорости распространения

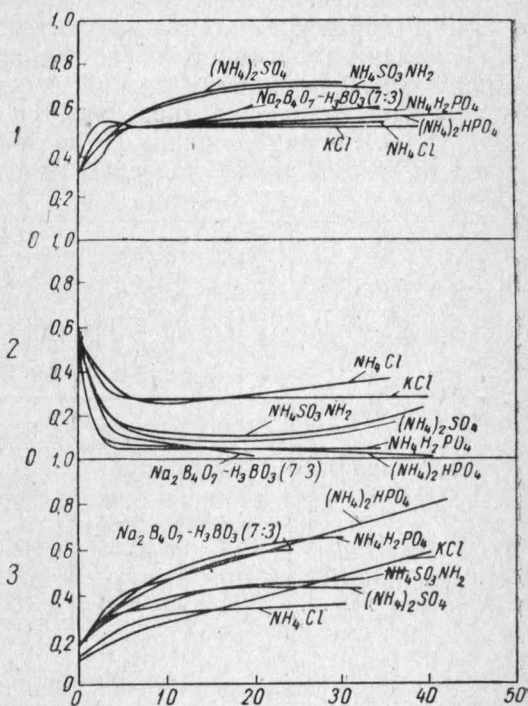


Рис. 34. Влияние огнезащитных веществ на количество различных продуктов, образующихся в результате разложения хлопка под влиянием нагрева:

1 — количество H_2O + газ в г на 1 г хлопка; 2 — количество продуктов осмоления в г на 1 г хлопка; 3 — количество обугленного остатка в г на 1 г хлопка; 4 — количество огнезащитного вещества в % к весу хлопка.

ния пламени (изменяется в пределах 0,08—0,1 см/сек), измеренной при оценке относительной воспламеняемости указанных продуктов;

3) полученные адсорбционные кривые продуктов разложения в инфракрасном спектре. Для обработанного и необработанного хлопка кривые этих продуктов имеют одинаковые максимумы примерно одинаковой интенсивности [10].

Малая изменяемость качественного состава газовой фазы, полученной в условиях, способствующих образованию жидких продуктов осмоления (первичный процесс распада), характеризуется, например, данными по тепловому разложению хлопчатобумажной ткани, приведенными в табл. 23 [10].

Таблица 23

Защитное вещество, введенное в ткань	% защитного вещества к весу ткани	Общее количество газа в мг/см ² ткани	Состав газов (по объему) в %				
			водородистые альдегиды, кислоты	СО	углеводороды	всего горючих	СО ₂
Бура + борная кислота (7:3)	2,6	2,03	39,5	33,5	16,9	89,9	10,1
	4,6	2,5	37,9	33,9	18,0	89,8	10,2
	8,4	2,3	38,6	37,9	12,7	89,2	10,8
	16,5	2,45	39,2	33,8	16,4	89,4	10,6
	30,1	2,54	36,9	36,4	13,9	87,2	12,8
	43,7	2,35	42,3	33,5	12,1	87,9	12,1
Непропитанная ткань	0	1,04	43,2	32,5	14,2	89,9	10,1

Согласно данным табл. 23, общее количество выделившихся из пропитанных тканей горючих газов увеличивается по сравнению с непропитанной тканью под действием введенных веществ.

Объясняется это тем, что при разложении огнезащитной ткани под вакуумом при $t = 500^\circ$ выход жидких продуктов осмоления в отличие от непропитанной ткани резко снижается, способствуя за счет этого образованию в больших количествах твердого угольного остатка и газообразных веществ.

В условиях, благоприятствующих разложению и горению жидких продуктов осмоления, разница в количестве газов, образующихся из непропитанного и пропитанного материала, будет сводиться к нулю.

Сопоставление свойства невозгораемости ткани, пропитанной смесью бура — борная кислота, с данными табл. 23 показывает, что общий выход газов при разложении материала не имеет еще решающего значения для процесса горения материала.

Существенную роль в этом случае играет скорость выделе-

ния горючих газов, зависящая от свойств введенных в материал веществ и температуры его нагрева.

Влияние антипиренов на скорость выделения горючих газов из хлопчатобумажной ткани в условиях, благоприятствующих их окислению и горению, показано на графике рис. 35. Несмотря на несколько увеличенный в сравнении с непропитанной тканью общий выход горючих газов (характеризуется на графике количеством выделившейся углекислоты в мг/г ткани), скорость их выделения из огнезащищенных фосфорноокислым

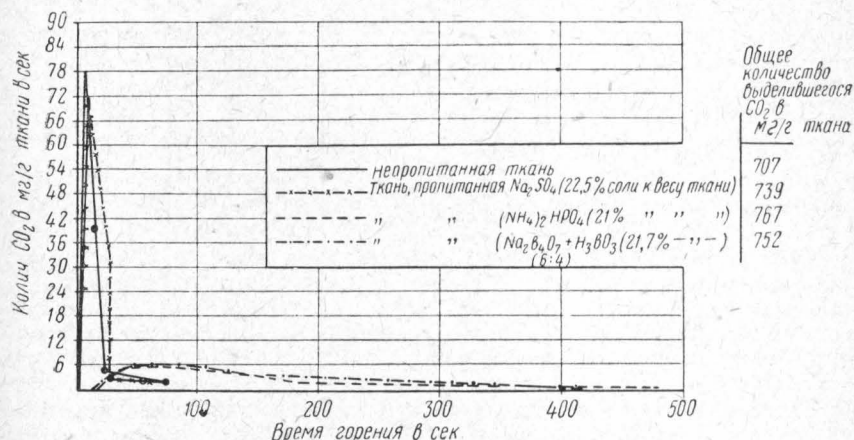


Рис. 35. Влияние веществ, введенных в хлопчатобумажную ткань, на скорость выделения горючих газов. Определение проводилось по методу термоллиза при температуре печи 900°.

аммонием и смесью буры—борной кислоты тканей небольшая, что и обуславливает недостаточную концентрацию газов для пламенного горения материала.

Данные исследований показывают, что в поведении веществ, нагреваемых совместно с целлюлозными материалами, обнаруживаются значительные различия. При этом установлено, что разложение целлюлозного материала при более низких температурах, увеличенные выходы угольных остатков, аккумуляровавших больше 50% тепловой энергии материала, резко уменьшенные выхода продуктов осмоления и замедленная скорость выделения горючих газов в условиях, благоприятствующих их окислению и горению, обуславливается присутствием минеральных кислот, щелочей или веществ, образующих кислоты и щелочи при нагреве.

Значение этих веществ в огнезащите целлюлозных материалов находит свое прямое подтверждение при огневых испытаниях. Это видно, например, из результатов испытаний по методу огневой трубы (см. ниже) образцов сосновой древесины, пропитанных различными веществами (табл. 24) [9].

Таблица 24

Наименование вещества, использованного для пропитки древесины	Поглощено вещества в % к весу древесины	% потери веса образца при огневом испытании
Кислоты и кислотообразователи		
Бромистый аммоний	11,6	18,5
Хлористый аммоний	20,3	19,2
Фосфорноокислый аммоний	15,0	17,8
Серникоислый аммоний	15,7	20,2
Хлористый магний	15,8	15,0
Фосфорная кислота	17,0	18,0
Хлористый цинк	17,8	17,2
Щелочеобразователи		
Углекислый натрий	16,5	37,7
Фосфорноокислый натрий (трехосновный) . . .	17,8	46,5
Нейтральные соли		
Хлористый барий	17,9	64,7
Хлористый калий	18,5	61,8
Серникоислый натрий	12,6	61,2
Контрольный непропитанный образец	—	80

Из данных табл. 24 следует, что наилучшей огнезащитой (наименьший % потери веса образцом) обладают кислоты и кислотообразователи. Сравнительно более низкая огнезащитная эффективность щелочеобразователей объясняется их способностью вызывать усиленное тление угля. В результате этого сохранившаяся в пламенной фазе горения материала значительная часть тепловой энергии выделяется во второй его фазе, сопровождаемой при тлении угля развитием высоких температур.

Правильность указанного соображения видна на примере поведения соединений борной и фосфорной кислот, которые защищают материал от тления лишь в том случае, если разложение соли происходит с выделением свободной кислоты. При щелочных свойствах соли она способствует тлению (табл. 25) [10].

Таблица 25

Соединение	pH раствора	% содержания соли к весу ткани	Тление в сек.	Площадь обугливания в см ²	Примечание
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	> 7	77,5	400	Сгорел полностью	Огневые испытания по методу горелки (см. ниже)
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	> 7	57,4	70	"	
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	< 7	16,9	0	15,4	
H_3PO_4	< 7	14,8	0	16,0	

С точки зрения огнезащиты самое важное свойство, которое должны приобрести твердые продукты разложения целлюлозных материалов, является устойчивость против тления.

В табл. 26 представлены результаты определения влияния ряда веществ и их смесей на склонность к тлению обугленного остатка, полученного путем нагрева пропитанной ткани размером 8×5 см в атмосфере нейтрального газа (азота или углекислоты) [10]. Обугленный остаток затем подвергался действию пламени горелки высотой 4 см в течение 12 сек.

Таблица 26

Наименование вещества, использованного для пропитки ткани	% содержания вещества к весу ткани	Потеря веса обугленного остатка в мг/см ²	Время тления в сек.
Нет	0	5,08	73
Хлористый натрий	10	2,35	62
То же	20	2,64	75
Бура	10	7,51	180
То же	30	7,66	180
Борная кислота	10	0,39	0
То же	20	0,35	1
Кислый фосфорнокислый аммоний	10	0,07	0
Бура—борная кислота (3:7) . . .	10	0,32	0
Бура—борная кислота (7:3) . . .	5	7,86	195
То же	10	5,67	210
То же	20	0,48	13
Бура—борная кислота и кислый фосфорнокислый аммоний (1:1:2) .	10	0,21	5
То же	20	0,20	0
Бура—борная кислота и кислый фосфорнокислый аммоний (7:3:5) .	10	0,21	0
То же	20	0,22	0

Склонность к тлению оценивалась в опытах по времени с момента удаления источника огня до прекращения тления. Способность образца к окислению определялась по уменьшению его веса.

Из табл. 26 видно, что такие нейтральные соединения, как хлористый натрий, почти не оказывают влияния на процесс тления в противоположность буре, которая его поддерживает. С фосфатом и борной кислотой как интенсивность, так и длительность процесса тления получаются значительно меньше, причем первый более эффективен. Противотлеющая способность смеси буры с борной кислотой снижается резко, если имеется в избытке бура. В системе из трех компонентов, куда входит весьма активный фосфат, тление отсутствует. Но бура и здесь оказывает вредное влияние, так как способность к окислению содержащего ее материала в присутствии огня значительно больше по сравнению с действием одного фосфата.

Влияние веществ, образующих кислоты и щелочи при нагреве, на горючесть хлопчатобумажной ткани показано на графике рис. 36.

Образцы ткани, обработанной различными веществами, сжигались по методу термоллиза при температуре печи 900°. Испытания, проведенные нами, показали, что сравнительное количество выделяемой в

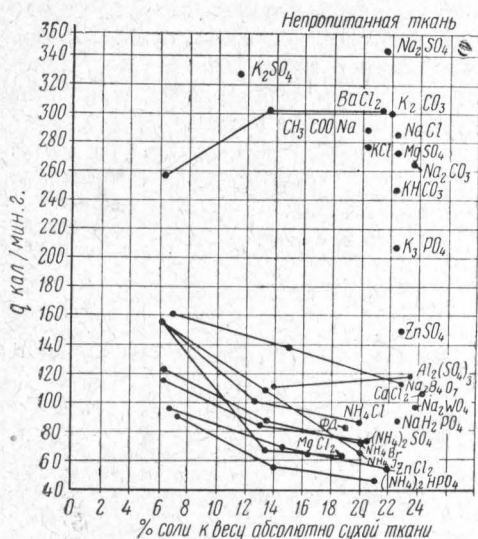


Рис. 36. Влияние веществ, образующих кислоты и щелочи при нагреве, на горючесть хлопчатобумажной ткани:
ФД — фосфорнокислый дициандиамидин.

условиях опыта теплоты q , характеризующей горючесть материала, резко снижалось во всех случаях при пропитке ткани веществами, образующими в определенных условиях минеральные кислоты. Наименьшая величина q наблюдалась при этом для ткани, пропитанной диаммонийфосфатом. Из графика на рис. 36 следует, что вещества, обладающие щелочными свойствами (например, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CH_3COONa), в условиях испытаний дают показатели, по своему значению сходные с теми, которые получаются для нейтральных соединений (например, $BaCl_2$).

Такое поведение щелочеобразователей находит объяснение в их свойстве активизировать тление защищаемого материала.

Данные исследований, связанных с получением угля

Выше отмечалось, что основной тепловой эффект при процессе горения целлюлозных материалов обуславливается угольным остатком и смолой, на которые приходится 75% тепловой способности древесины.

Повышенный выход и трудная возгораемость угля, получающегося из пропитанного антипиренами материала, а также резко уменьшенные выходы смолы позволяют считать, что огнезащитное действие веществ выражается в значительном снижении количества тепла, выделяемого материалом в пламенной фазе горения. Этот вывод подтверждают данные, приведенные на графике рис. 36.

Трудная возгораемость получающегося угля и малый тепловой эффект в первой стадии горения ограничивают возможность подготовки близлежащей поверхности защищенного материала к участию в процессе горения и переход во вторую его фазу —

фазу тления угля. Вследствие этого затрудняется выделение значительных количеств аккумулированной углем тепловой энергии.

Значение процесса углеобразования в огнезащитном действии веществ чрезвычайно велико. Для лучшего ознакомления с этим процессом остановим свое внимание на некоторых работах по получению угля из растительных материалов и исследованиям его химического строения.

В одной из работ, связанных с изучением процесса углеобразования из целлюлозы [15], указывается, что этот процесс основан на гидролитическом расщеплении целлюлозы до глюкозы с последующей дегидратацией ее в углеподобные вещества.

Вывод основывается на том, что при нагреве древесной целлюлозы с $MgCl_2$, $ZnCl_2$, особенно с последним веществом, при температуре $125-135^\circ$ получается трудно возгораемый уголь, напоминающий собой антрацит, в то время как смесь веществ, активно поглощающих воду (освобожденный от воды глицерин и свежеебезвоженный сернокислый натрий), при температуре 135° не вызывают никакого обугливания целлюлозы. Наблюдавшаяся в присутствии $MgCl_2$ во влажном, обогреваемом до 80° помещении хрупкость целлюлозных волокон также может быть объяснена только гидролитической деструкцией последних.

В работе высказывается мнение, что образующаяся в процессе деструкции целлюлозы глюкоза конденсируется, по Шрауту, в соединение с тремя фурановыми ядрами.

При действии 100-процентного хлористого водорода (сухого) на сухую целлюлозу в запаянной трубке происходит полный распад целлюлозы на ангидриды глюкоз, хорошо растворяющиеся в воде [16].

Давление, температура и длительность действия сильно влияют на результат реакции. При 20° и 43 атм (HCl превращается в жидкость) опыты дали наибольший выход ангидридов глюкоз. Повышение температуры до 40° приводило к обугливанию образующихся продуктов.

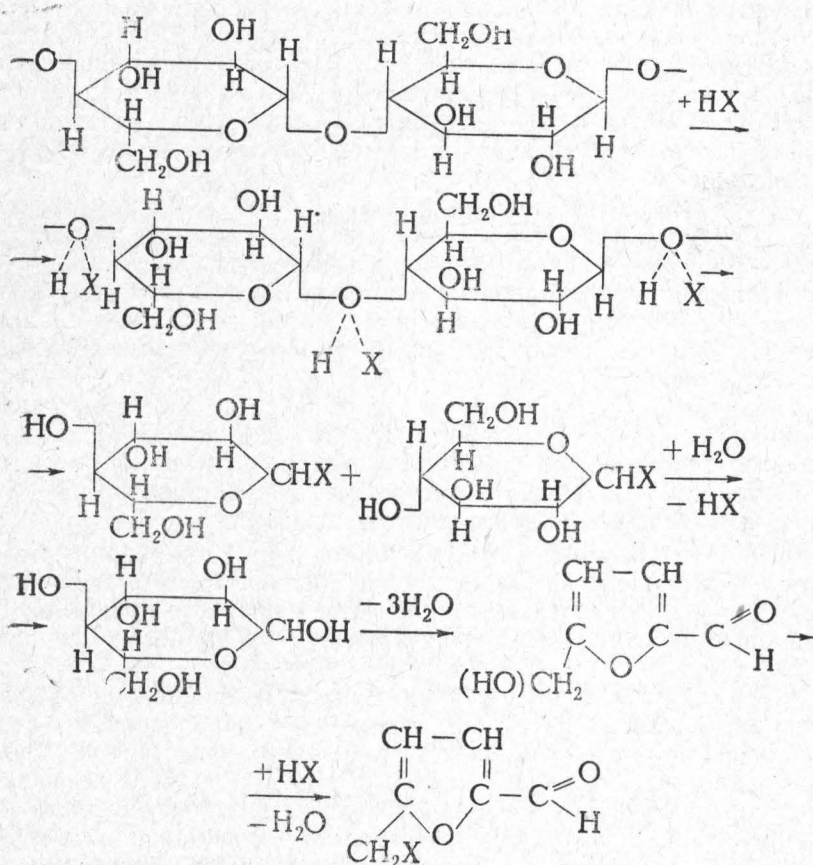
По П. П. Шорыгину [17], действие концентрированных кислот на целлюлозу вызывает процесс более глубокого гидролиза последней с образованием в качестве конечных продуктов гуминовых веществ, предшествующих углю в процессе его получения [18].

Опытами установлено, что горячая концентрированная серная кислота разрушает глюкозу с образованием леволиновой, муравьиной кислот и гуминовых веществ [19]. Действие растворов сухих HCl и HBr в $CHCl_3$ или CCl_4 на целлюлозу при нагревании в запаянной трубке без доступа влаги при температурах $80-100^\circ$ подвергалось специальному изучению [19]. Проведенные исследования показали образование в

одном случае ω -хлорметилфурфурола с 12%-ным выходом от теории, а в другом случае ω -бромметилфурфурола с 20%-ным выходом.

Наряду с хорошо кристаллизующимися галогенметилфурфурами образовывалось небольшое количество глюкозы. Большая же часть целлюлозы превращалась при такой обработке в черную массу, по свойствам напоминающую гуминовые вещества.

П. П. Шорыгин считает [17], что реакция образования ω -галогенметилфурфурола проходит через следующие стадии: сначала целлюлоза адсорбирует галоидоводородную кислоту HX и присоединяет ее к глюкозидным кислородным мостикам, которые затем расщепляются с образованием неустойчивых глюкозилхлоридов, в свою очередь омыляющихся в глюкозу водой, получаемой при самой реакции (отщепление воды из глюкозы, действие HX на оксиметилфурфурол, образование



гуминоподобных веществ). Глюкоза, подвергаясь дальнейшему гидролитическому распаду, образует ω -оксиметилфурфурол, который, взаимодействуя с HX , превращается в ω -галогенметилфурфурол.

Химическое строение угля, получающегося из углеводов, подробно еще не выяснено. Н. Орлов и О. Радченко [20] отмечают, что продукты бергенизации угля (бензольные углеводороды, фенолы), полученного из сахарного сиропа, заставляют признать наличие в нем углеродного скелета, построенного по типу конденсированных кольчатых систем, идентичных скелету каменных или бурых углей. Они считают, что не исключена возможность предварительного образования фурановых производных с последующей конденсацией в ароматические. Вышеуказанные авторы обнаружили циклический характер угля (полученного из сахаров), получив мелитовую кислоту при окислении угля азотной кислотой. Это доказывает также, что образование конденсированной кольчатой системы произошло не при бергенизации угля, а в первую стадию его приготовления из сахара.

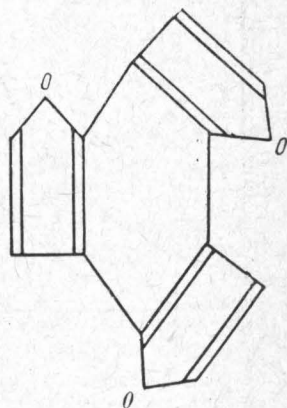
При окислении воздухом гумусоподобного тела, полученного путем действия соляной кислоты на сахарозу, выявлена смесь кислот, образовавшихся после декарбоксилирования наряду с фураном незначительное количество бензойной и других бензолкарбоновых кислот.

Г. Хёрдом [18] отмечается, что целлюлоза в результате окислительных процессов превращается в оксигеллюлозу. Содержащиеся в ней глюкуроновые кислоты легко превращаются в гуминовые кислоты, которые в свою очередь образуют уголь.

Существенную часть гуминовых кислот торфа и угля составляет фурановое ядро, причем три фурановых ядра могут конденсироваться в систему шестицильных колец, из которых состоят природные угли (см. рисунок).

Исследованиями [21] оптической плотности растворов гуминовых кислот древесины и искусственно полученных гуминовых кислот из сахара и фурфурола установлен одинаковый характер кривых ослабления света, имеющих максимум в синей и минимум в красной части спектра (рис. 37).

Однотипность кривых¹, указывающая на одинаковую хими-



¹ Абсолютные значения коэффициента ослабления света E меняются в некоторых пределах вследствие известных различий в составе гуминовых кислот, обусловленных разными стадиями углеобразования.

ческую природу полученных гуминовых кислот, служит одним из доводов в пользу предположения, что образованию угля из целлюлозы предшествует процесс ее распада с превращением в фурановые соединения.

Эти соображения находят также подтверждение в способности углеводов под влиянием каталитического отщепления воды замыкаться в фурановое кольцо, что отмечалось выше.

Исходя из приведенных данных, можно предполагать, что процесс обугливания целлюлозы протекает через деполимеризацию и дегидратацию с образованием фурановых колец и дальнейшим превращением в углеподобные вещества. Скорость указанных реакций зависит, очевидно, от свойств и концентрации веществ, вводимых в целлюлозные материалы, от давления и температуры, от свойств целлюлозного материала и других факторов.

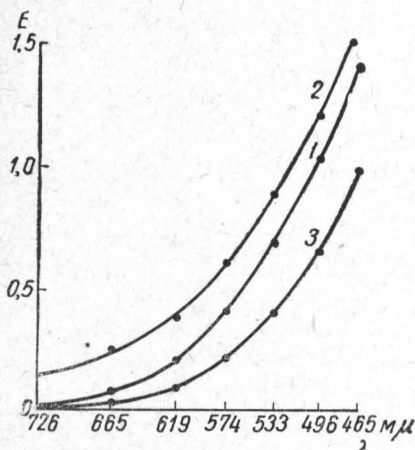


Рис. 37. Коэффициент ослабления света E гуминовыми кислотами древесины 3 и искусственно полученными гуминовыми кислотами из сахара 1 и фурфурола 2.

Приведенные в настоящем обзоре данные позволяют в целом представить себе огнезащитное действие антипиренов, используемых в способе пропитки, как результат главным образом химического взаимодействия их с целлюлозой, приводящего к резкому снижению количества тепла, выделяемого огнезащищенным материалом в основной, пламенной фазе горения. Это достигается за счет повышенного выхода трудновозгораемого угля, аккумулирующего основную часть тепловой энергии, уменьшенных выходов смолы и небольших скоростей выделения газообразных продуктов¹.

Роль антипиренов, очевидно, в первую очередь сводится к ускорению процесса образования более стойких в условиях высоких температур продуктов. К ним, как указывалось выше, относятся угли, построенные по типу конденсированных кольчатых систем.

Тенденция к образованию углей видна так же из анализа остатков, полученных при термической обработке хлопчатобумажной ткани, огнезащищенной различными веществами. Ана-

¹ Газообразные горючие вещества и смола являются исходными продуктами для основной, пламенной фазы горения материала.

лиз показал (табл. 27), что содержание углерода в остатках увеличивается до 70%, а водорода — уменьшается до 2% по сравнению с содержанием этих элементов в целлюлозе — соответственно 44,4 и 6,2% [14].

Таблица 27

Огнезащитные вещества	% содержания веществ к весу ткани	Температура обработки пропитанной ткани	Анализ остатка в %		Отношение атомов $\frac{C}{H}$
			C	H	
Хлористый литий	9,8	500	64,6	2,05	2,64
Бромполитриаллил фосфат	19,0	500	74,3	1,79	3,48
Фосфорная кислота	19,0	500	75,2	1,43	4,41
Политриаллилфосфат	29,0	500	75,6	1,65	3,84
Бура—борная кислота (6:4)	11,0	500	76,9	2,25	2,80
ГНРС	16,0	500	70,7	2,13	2,78
Диаммонийфосфат	5,8	500	72,3	1,33	4,56
То же	5,5	400	72,1	1,82	3,32
„	6,5	300	62,4	2,88	1,82

Рассматривая образование твердых продуктов разложения целлюлозных материалов с увеличенным содержанием углерода и уменьшенным содержанием водорода как результат главным образом процесса их дегидратации, можно полагать, сопоставляя данные табл. 27 и 28, что в каждом элементарном звене макромолекулы целлюлозы теряется более трех молекул воды (табл. 28).

Таблица 28

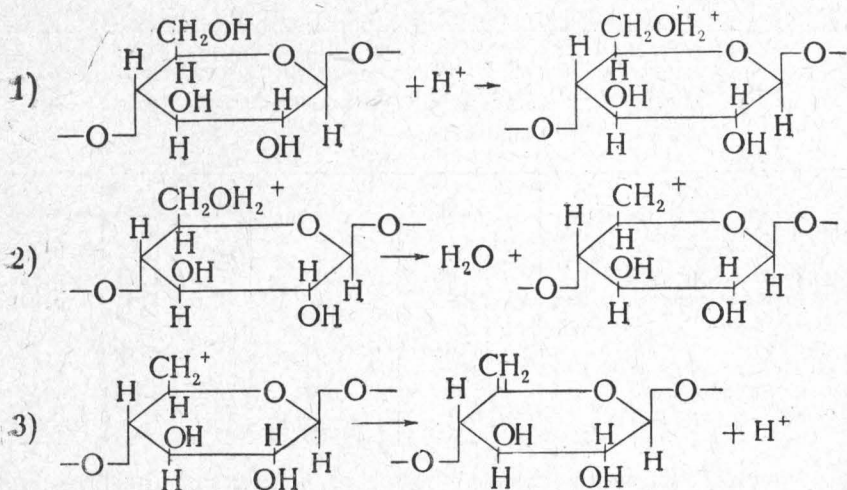
Уравнения реакций теоретической дегидратации	Анализ остатка в %		Отношение атомов $\frac{C}{H}$	Количество молекул воды, теряемых глюкозным остатком
	C	H		
$C_6H_{10}O_5 - H_2O \rightarrow C_6H_8O_4$	50,0	5,55	0,75	1
$C_6H_8O_4 - H_2O \rightarrow C_6H_6O_3$	57,1	4,76	1,00	2
$C_6H_6O_3 - H_2O \rightarrow C_6H_4O_2$	66,7	3,7	1,50	3
$C_6H_4O_2 - H_2O \rightarrow C_6H_2O$	80,0	2,22	3,00	4
$C_6H_2O - H_2O \rightarrow C_6$	100,0	0,00	—	5

Химические изменения в элементарном звене макромолекулы целлюлозы, связанные с дегидратацией, будут происходить наряду с деполимеризацией целлюлозы, причем оба эти процесса активизируются соединениями с кислой и щелочной реакциями.

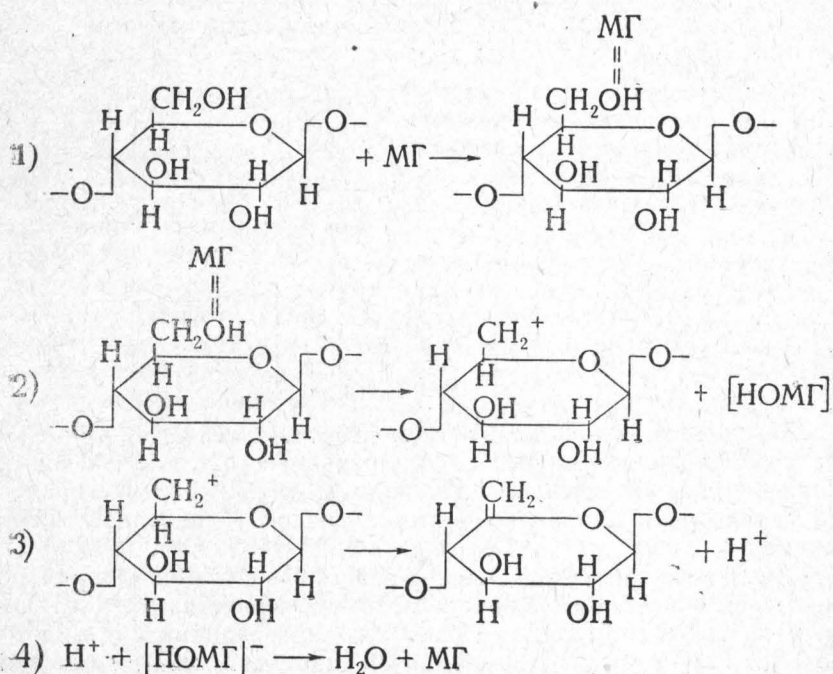
Исходя из протонной теории кислот и оснований (теория основывается на определениях: кислоты — вещества, отщепляющие протоны; основания — вещества, присоединяющие протоны) [22, 23], механизм процесса дегидратации, катализируемый

этими соединениями, может соответствовать предположительно следующим схемам [24]:

Катализ в присутствии кислоты



Катализ в присутствии оснований



Опытом установлено, что вода, содержащаяся в органических соединениях, наиболее легко отщепляется при воздействии кислотных катализаторов.

Приведенные на схемах реакции могут, вероятно, продолжаться до полного участия в них всех гидроксильных групп, причем в результате выделится не менее трех молекул воды на каждый глюкозный остаток.

Исходя из приведенных данных, можно предполагать, что реакции дегидратации наряду с деполимеризацией приведут к образованию фурановых соединений и через их полимеризацию — к углеподобным веществам. Активаторами этого процесса и, следовательно, антипиренами могут быть в первую очередь вещества, способные в условиях повышенных температур, парового гидролиза или в результате другого химического взаимодействия образовывать кислоты или основания. Чем больше сила этих соединений, тем выше, очевидно, эффект огнезащиты. Поэтому в числе наилучших антипиренов будут вещества, образующие также кислоты, как: H_3PO_4 , H_2SO_4 , HI , HBr , HCl и щелочи: KOH , $NaOH$.

Для объяснения происходящих под влиянием термических воздействий изменений целлюлозы в присутствии защитных веществ высказываются предположения, основанные на том, что большинство антипиренов содержит группы, способные образовывать соединения с водородной связью [10].

Под действием источника поджигания имеющиеся в целлюлозе водородные связи, обеспечивающие структурную устойчивость системы, разрушаются. Однако в присутствии нелетучего соединения, обладающего большой силой связывания водорода, эти связи могут не разрушаться более длительное время. В результате наблюдается понижение склонности материала к образованию горючих газообразных и жидких продуктов разложения.

Сильные водородные связи создаются группами: $O=$, $-OH$, $-NH_2$. Эти группы встречаются в таких активных антипиренах, как, например, фосфаты, сульфаты, сульфаматы. Двойные и тройные валентности этих соединений способствуют также образованию поперечных связей, что создает добавочные трудности для расщепления макромолекулы целлюлозы. Эти трудности могут возникнуть дополнительно и вследствие полимеризации или конденсации альдегидных групп, чему будет способствовать сильная кислота или щелочь, образующаяся в процессе термической диссоциации или парового гидролиза введенного огнезащитного вещества.

Многократно наблюдалось, что термостойкость макромолекулы целлюлозы тесно связана с активностью ее спиртовых групп.

Как это видно из сравнения устойчивости производных целлюлозы, расщепление глюкозидных связей гидролизом или

окислением идет гораздо слабее, если гидроксилы инактивированы при помощи реакции замещения. Кислотообразующие вещества могут не только инактивировать боковые группы водородными связями, но действовать также прямым замещением при температуре возгорания.

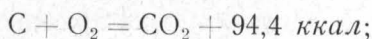
Некоторым косвенным указанием о роли, которую могут играть огнезащитные вещества в образующихся промежуточных соединениях при деструкции целлюлозного материала, служат исследования, связанные с определением температур самовоспламенения горючих газов и паров органических соединений с воздухом [6]. Полученные данные по температурам самовоспламенения: метана — CH_4 , метилового спирта — CH_3OH , сероуглерода — CS_2 , хлороформа — CHCl_3 , также указывают на влияние аддитивных свойств отдельных элементов и их групп на горючесть. Так метан имеет температуру самовоспламенения, лежащую в интервале $650\text{--}750^\circ$. Замещение 1 атома водорода в метане на группу OH вызывает снижение температуры самовоспламенения до 574° . Замещение четырех атомов водорода на серу приводит к дальнейшему снижению температуры самовоспламенения до 149° . Замещение же трех атомов водорода в метане на хлор резко повышает температуру самовоспламенения соединения до 1500° . Негорючесть веществ, аналогичная хлорпроизводным, характерна также и для органических соединений, содержащих кислотные остатки фосфорных кислот (трикрезилфосфат), серной кислоты и др., о чем говорилось выше.

Применяемые для защиты целлюлозных материалов антипирены содержат указанные группы, которые под воздействием высоких температур могут химически связываться с промежуточными продуктами деструкции материалов, образуя тем самым малогорючие соединения. Затруднительность и неполная отмывка некоторых антипиренов из угольного остатка, а также получение ω -галогенметилфурфуролов при действии HCl и HBr на целлюлозу [8, 9, 19] служат известным подтверждением возможности образования таких промежуточных соединений.

Хотя реакции пламенного горения и тления могут происходить одновременно при горении целлюлозных материалов, эти два явления включают в себя совершенно различные реакции окисления и должны рассматриваться независимо друг от друга при изучении функций веществ, тормозящих горение.

Приведенные представления о механизме огнезащиты в той или иной мере объясняют только возможность предотвращения пламенного горения целлюлозных материалов. Процесс тления тесно связан с окислением углерода, являющегося главной составной частью обугленного остатка. Установлено, что многие металлические окислы являются катализаторами окисления углерода. Активизируют процесс тления также вещества, содержащие в своем составе натрий, железо, медь, свинец, цинк и др.

Предполагается, что действие противотлеющих веществ выражается не только в способности образовывать при плавлении пленку, но и в изменении направления окисления в сторону меньшей экзотермичности реакции. Так, например, если окисление направлено в сторону большего образования CO , а не CO_2 , то количество тепла реакции уменьшается с 94,4 до 26,8 ккал на моль:



Первая реакция представляет собой тление, само себя поддерживающее. Вторая же, в которой превращение энергии значительно меньше, характеризует процесс замедленного тления, где освобождаемого тепла недостаточно для распространения окисления после удаления источника огня.

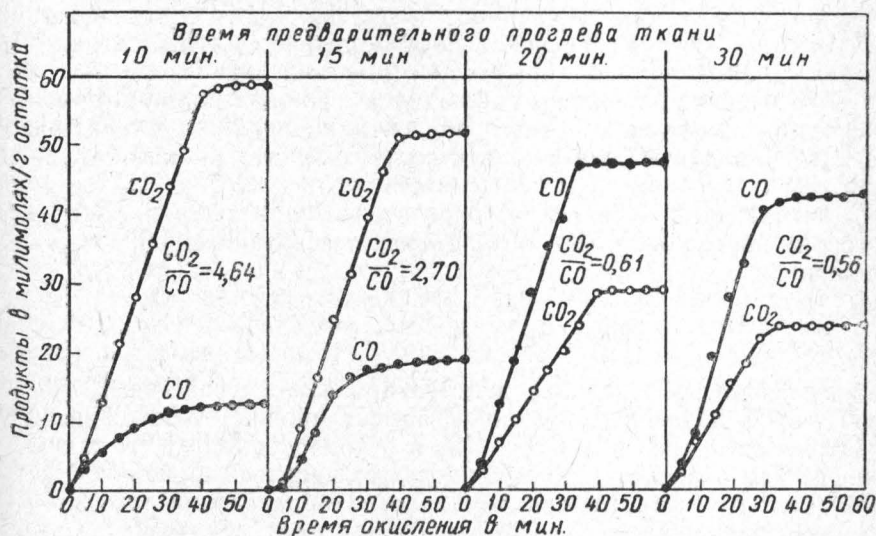


Рис. 38. Действие фосфорнокислого аммония на обугленный остаток хлопчатобумажной ткани при окислении.

На рис. 38 приведены подтверждающие эти соображения данные анализа газов при окислении угольного остатка в присутствии диаммонийфосфата — $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ (4% к весу хлопчатобумажной ткани) [10]. Действие $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, направленное к большему образованию окиси углерода, проявляется особенно заметно после предварительного нагрева пропитанной ткани при температуре 550° без доступа воздуха с целью наиболее полного удаления летучих продуктов.

Представления о тормозящем действии защитных веществ на процесс окисления угольного остатка находят известное под-

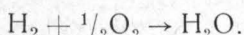
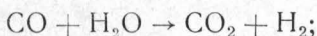
крепление также в исследованиях влияния ингибиторов на окисление угля [25]. Опыты сводились к сжиганию в печи при температуре 850° угольной трубки, помещенной в кварцевую трубку. Угольная трубка доводилась до этой температуры в потоке азота и затем сжигалась в потоке сухого воздуха, к которому добавлялись разные ингибиторы: Cl_2 , CCl_4 , SnCl_4 , SO_3 , POCl_3 и P_2O_5 .

Несмотря на то, что эти вещества вводились в газовую фазу, они представляют интерес и в разбираемом случае, так как большинство из них активно взаимодействует с водой, образуя такие же кислоты, какие получаются при гидролизе антипиренов.

Установлено, что все добавленные вещества увеличивали отношение CO к CO_2 в отходящих горючих газах. Самыми сильными ингибиторами являются фосфорные соединения. Найдено также, что вещества, содержащие H_2O или H_2 , имели тенденцию изменять указанное направление в соотношении CO к CO_2 . Присутствие небольших количеств воды отрицательно сказывалось на тормозящем действии ингибитора.

Это явление, очевидно, наблюдалось и при неполном термическом разложении образцов обработанной ткани (оставались летучие продукты, содержащие воду), как это показано на рис. 38.

Активизация процесса горения угля в присутствии воды в сторону образования CO_2 обуславливается возникающей цепной реакцией:



Вещества, обладающие дегидратирующими свойствами, могут влиять на цепную реакцию, тормозя процесс окисления и увеличивая отношение CO к CO_2 в отходящих газах. К таким веществам относятся, например, фосфорнокислый аммоний, борная кислота, которые при температуре образования угольного остатка превращаются в HPO_3 и B_2O_3 , особенно активно соединяющихся с водой.

Относительно малое значение имеет замедление реакции $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ в фазе пламенного горения в связи с присутствием больших количеств воды при разложении целлюлозного материала.

Роль физического фактора в огнезащитном действии веществ

Отмеченная выше несостоятельность объяснения механизма огнезащитного действия веществ при способе пропитки только влиянием физических факторов не исключает, однако, их известной роли в этом процессе.

Разбавление органической массы материала сравнительно

большим количеством малоактивных минеральных веществ (больше 50% от веса материала) способствует уменьшению пламенной стадии горения за счет снижения концентрации горючих продуктов, приходящихся на единицу массы материала, и лучшего теплоотвода. Повышенная теплопроводность снижает температуру материала в месте действия источника поджигания. Меньшие температуры обуславливают и более слабое разложение материала, вследствие чего концентрация образующихся газов оказывается недостаточной для их воспламенения. Переугливание, происходящее без пламенного горения, способствует большему выходу угольного остатка (см. данные для нейтральных солей в табл. 22).

Активное тление при этом можно понизить за счет повышения объемного веса материала или введения минеральных наполнителей, обладающих противотлеющими свойствами. Так применение в количестве 100% от веса материала магнийаммонийфосфата — $MgNH_4PO_4$ —вещества, не образующего минеральной кислоты и не обладающего щелочными свойствами, способствует огнезащите, например, сухой органической штукатурки [26]. Наряду с разбавлением в этом случае органической массы материала сравнительно большим количеством минерального вещества в огнезащитном действии магнийаммонийфосфата играют роль, очевидно, аммиак, выделяемый при температурах, соответствующих активному разложению целлюлозных материалов, и группа PO_4^{--} —препятствующая каталитическому процессу тления угольного остатка.

Опытными данными установлено, что наиболее эффективная защита от огня достигается при сочетании действия химических и физических факторов. Особенно наглядно это видно на примере испытаний огнезащитных опилок. Варианты огнезащитной обработки опилок и результаты их испытаний приведены в табл. 29 (опытные данные Н. С. Никитиной и А. Г. Исправниковой).

Из табл. 29 видно, что опилки, сосредоточенные в большой массе в деревянном конструктивном элементе и огнезащищенные наилучшими антипиренами — смесью фосфорнокислого и сернокислого аммония, горят.

Горение опилок объясняется их высокоразвитой внутренней поверхностью и малой теплопроводностью. Вследствие этого создаются благоприятные условия для хорошего контакта угля, образующегося под влиянием активных веществ в увеличенных количествах, с кислородом воздуха, накопления в материале тепла и достижения температур, при которых уголь начинает гореть.

Зависимость эффективности огнезащиты от степени отдачи тепла материалом видна также на примере огневого испытания свернутой в трубочку ткани, пропитанной наилучшим антипиреном — фосфорнокислым аммонием. При действии с одного

Состав веществ для обработки опилок	Количество бензина для поджигания в л	Продолжительность горения и тления макета	Потеря веса макета в %	Характеристика горения и тления макета
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — 6 кг/м ³ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 14 " " NaF — 1,5 " " H ₂ O — 50 " "	0,5	35 час. 30 мин.	80,6	Интенсивное тление и горение начинаются через сутки с момента поджога макета
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — 6 кг/м ³ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 14 " " H ₂ O — 50 " " CaSO ₄ · 2H ₂ O — 105 " "	0,5 1,0	2 час. 20 мин. 4 час. 30 мин.	11,8 17,4	В течение всего времени горения наблюдалось небольшое коптящее пламя в окошке макета, через которое заливается бензин
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — 6 кг/м ³ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 14 " " H ₂ O — 50 " " Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O — 105 " "	0,5	37 час. 40 мин.	> 90	Интенсивное тление и горение начинаются через сутки с момента поджога макета

Примечание. Огневые испытания обработанных опилок производились в соответствии с приведенной на стр. 324 методикой.

конца на вертикально расположенную трубочку пламени газовой горелки она полностью истлевает.

Добавка гипса в количестве 105 кг/м³ к опилкам предотвращает их горение. Аналогичное поведение наблюдается не у всех кристаллогидратов.

В частности, применение сернокислого натрия не оказывает влияния на горючесть опилок. Неэффективность сернокислого натрия, несмотря на содержание в нем большого количества кристаллизационной воды, можно объяснить тем, что в интервале температур 100—400° количество поглощаемого тепла 1 кг этой соли составляет 34 ккал, а для гипса — 177,7 ккал (см. рис. 30).

Если добавка гипса к опилкам, предварительно обработанным смесью антипиренов, способствует их огнезащите, то при самостоятельном введении гипса в материал даже в количестве 200% от его веса не исключается активное тление материала.

Многие вещества со щелочными свойствами, как, например, бура, углекислый и уксуснокислый натрий, не защищают хлоп

чатобумажные ткани от горения в связи с активизацией процессов тления материала. В противоположность этим веществам, углекислый калий (также относится к веществам, обладающим щелочными свойствами) защищает ткани при местном воздействии источника поджигания. Эта защита обуславливается тем, что в результате химического взаимодействия соли с целлюлозой образуется (в месте огневого воздействия) сильно вспученный уголь, который служит барьером, затрудняющим за счет теплоизоляции подготовку к горению близлежащих к очагу участков материала.

В приведенном примере также сказывается благоприятное влияние на огнезащиту комбинированного действия химического и физического факторов.

Это действие имеет место и при защите материала от тления, так как нет оснований отрицать значение свойств пленки расплавленного вещества изолировать материал от кислорода воздуха.

Огнезащитные свойства веществ

Водорастворимые антипирены. Как установлено выше, к антипиренам относятся в первую очередь вещества, образующие в процессе нагрева или парового гидролиза сильные кислоты.

Исследование характера разложения ряда веществ при температуре 450° показало, что указанными свойствами обладают, например, следующие водорастворимые вещества: CaCl_2 , MgCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (табл. 30).

Наличие у всех этих веществ огнезащитных свойств указывает на существование связи между характером разложения индивидуальных веществ в условиях нагрева и их способностью защищать материалы от огня.

Из табл. 22 и 30 видно, что в сравнении с другими кислотообразующими веществами наихудшие показатели по огнезащите хлопчатобумажной ткани получаются для борной кислоты. Это можно объяснить тем, что борная кислота вызывает очень слабую деполимеризацию целлюлозы (см. рис. 2).

Применение, однако, борной кислоты для понижения горючести нитроцеллюлозы, а также в смеси с бурой для огнезащитной пропитки материалов (хлопчатобумажные ткани, древесина) позволяет предположить, что в этих случаях борная кислота действует как вещество, способствующее процессу дегидратации. Об этом свидетельствуют также данные опытов, приведенные в табл. 31.

Защитные свойства борной кислоты проверялись нами методом термолиза при температуре 900° на хлопчатобумажной ткани, представляющей собой почти чистую целлюлозу, на древесине, содержащей до 12% гемицеллюлоз, и глюкозе.

Таблица 30

Вещество	Уравнения возможных реакций термического разложения вещества	% улетучившегося вещества по расчету	% улетучившегося вещества на основе данных опыта	pH 0,5 молярного раствора вещества до нагрева при 20°	pH раствора остатка вещества после его нагрева при $t = 450^\circ$ в течение 1 часа	Предполагаемое направление реакции разложения	Лорючесть пропитанного вещества образца хлопчатобумажной ткани
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + \uparrow 6\text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} + \uparrow \text{HCl} + \uparrow 5\text{H}_2\text{O}$	49,2 57,6	24,7	7,4	8,7	Изменение pH указывает на реакцию гидролитического распада с образованием HCl	Не горит пламенем, слегка тлеет
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2 + \uparrow 6\text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \uparrow \text{HCl} + \uparrow 5\text{H}_2\text{O}$	53 62,2	61,8	7,0	9,0	Реакция происходит по уравнению (2)	Не горит
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{BaCl}_2 + \uparrow 2\text{H}_2\text{O}$	14,8	15,2	7,0	7,4	Улетучивается кристаллизационная вода	Горит пламенем и тлеет
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \uparrow \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ 2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \uparrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \uparrow 2\text{NH}_3 + \uparrow \text{H}_2\text{O} + \uparrow \text{SO}_3$	12,9 25,7 100	27,6	6,5	<1	Реакция по уравнению (2) с частичным разложением H_2SO_4 до SO_3	Не горит

Вещество	Уравнения возможных реакций термического разложения вещества	% улетучивается вещества по рас- чету	% улетучивается вещества на основе данных опыта	pH 0,5 молярного раствора вещества до нагрева при 20°	pH раствора остат- ка вещества после его нагрева при $t = 450^\circ$ в течение 1 часа	Предполагаемое направление ре- акции разложе- ния	Горючесть пропи- танного веществом образца хлопчато- бумажной ткани
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$	48,6	44	1,3	2,6	Несмотря на то, что при $t = 450^\circ$ полностью удаляется кристаллизационная вода, имеет место разложение соли с образованием SO_3 . Основанием к этому служит увеличение pH раствора	Не горит
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	51,1	50,9	7,0	7,4	Улетучивается кристаллизационная вода	Горит пла- менем и тлеет
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	43,8	44,0	6,6	6,6	Улетучивается кристаллизационная вода	Замедленно горит пла- менем и тлеет

Вещество	Уравнения возможных реакций термического разложения вещества	% улетучившегося вещества по рас- чету	% улетучившегося вещества на основе данных опыта	pH 0,5 мольного раствора вещества до нагрева при 20°	pH раствора остат- ка вещества после его нагрева при $t=450^\circ$ в течение 1 часа	Предполагаемое направление ре- акции разложе- ния	Горючесть пропи- танного веществом образца хлопчато- бумажной ткани
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + \uparrow 2\text{H}_2\text{O}$	20,9	21,1	7,0	7,0	Улетучивается кристаллизацион- ная вода	Горит пла- менем и тлеет
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = \uparrow 2\text{NH}_3 +$ $+ \uparrow \text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_3$	39,5	33,9	8,3	<1	Реакция прохо- дит в направле- нии образования метафосфорной кислоты	Не горит
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot$ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} =$ $= \text{CH}_3\text{COONa} + \uparrow 3\text{H}_2\text{O}$	39,7	54,6	7,8	12	Имеет место разложение CH_3COONa	Замедлен- но горит пламенем и тлеет

Вещество	Уравнения возможных реакций термического разложения вещества	% улетучившегося вещества по расчету	% улетучившегося вещества на основе данных опыта	pH 0,5 молярного раствора вещества до нагрева при 20°	pH раствора остатка вещества после его нагрева при $t = 450^\circ$ в течение 1 часа	Предполагаемое направление реакции разложения	Горючесть пропитанного вещества образца хлопчатобумажной ткани¹
H_3BO_3	$2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + \uparrow 3\text{H}_2\text{O}$	43,7	46,4	3,7	4,8	Имеет место образование B_2O_3 и сублимация H_3BO_3 , на что указывает увеличение pH раствора	Горит пламенем. Не тлеет
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \uparrow 10\text{H}_2\text{O}$	47,3	46,3	9,7	9,7	Улетучивается кристаллизационная вода	Замедленно горит пламенем. Тлеет
NH_4Cl	$\text{NH}_4\text{Cl} = \uparrow \text{NH}_3 + \uparrow \text{HCl}$	100	100	6,5	—	Диссоциация и улетучивание соли	Сильная пробжека пламени

¹ Привес вещества 15% (от веса ткани). Испытания на горючесть проводились по методу горелки.

Таблица 31

Характеристика материала	% содержания борной кислоты к весу абсолютно сухого материала	Сравнительное количество теплоты q кал/мин, выделяемой 1 г незащищенного материала	Соотношение между показателями q , полученными для защищенного и незащищенного материала, в %
Хлопчатобумажная ткань . . .	—	356	} 58,2
Хлопчатобумажная ткань, пропитанная H_3BO_3 . . .	11,9	207	
Древесина—сосна	—	348,5	} 55,5
Древесина, пропитанная H_3BO_3	14,0	193,8	
Глюкоза	—	282	} 38,7
Глюкоза, смешанная с H_3BO_3	13,0	139,7	

Сопоставление данных, приведенных в табл. 31, показывает, что защитные свойства борной кислоты проявлялись наилучшим образом там, где изменение вещества наиболее легко происходило под влиянием дегидратации (наибольшее снижение тепловыделения q наблюдалось для глюкозы).

Свойства хороших антипиренов проявляются в их способности при нагреве содействовать деполимеризации и дегидратации целлюлозы в направлении образования наиболее устойчивых при высоких температурах продуктов и защите их от тления. Борную кислоту, удовлетворяющую как антипирен в части дегидратационных и противотлеющих свойств, можно усилить и в части деполимеризационных свойств путем добавки специальных веществ. К таким веществам относится бора.

Как видно из табл. 30, хлористый аммоний при нагревании в присутствии влаги возгоняется и распадается на аммиак и хлористый водород. Температура его разложения под обычным давлением равна 332° . Несмотря на образование свободной минеральной кислоты, хлористый аммоний не обеспечивает эффективной огнезащиты тканей.

Причиной этому является сравнительно легкая улетучиваемость образующегося хлористого водорода из сферы возможной реакции.

В целлюлозных материалах, в частности в древесине имеющих большую толщину и менее развитую активную поверхность, защитная способность хлористого аммония резко повышается за счет оказываемого материалом сопротивления улетучиванию кислоты. Примером огнезащитных свойств хлористого аммония служат показатели по огнезащите, полученные для древесины и приведенные в табл. 24.

Улетучиваемость активного для огнезащиты вещества—минеральной кислоты—может быть предотвращена путем добавки веществ, быстро взаимодействующих с ней и медленно выделяющих затем кислоту в процессе последующего парового гидролиза. На этом принципе основано огнезащитное действие смеси хлорпарафина с трехокисью сурьмы, о которой будет сказано в разделе водоустойчивых огнезащитных пропиток. Медленность выделения хлористого водорода наблюдается при нагреве хлоридов магния и кальция, образующих наряду с летучей кислотой нелетучие остатки со щелочными свойствами (см. табл. 30). Замедленное выделение указанными веществами кислоты позволяет, в отличие от хлористого аммония, обеспечить защиту ткани от огня. Степень летучести образующихся в процессе нагрева минеральных кислот влияет на огнезащитную эффективность различных кислотообразующих веществ. Несмотря на то, что фосфорные кислоты уступают по силе соляной и серной кислотам, меньшая летучесть фосфорных кислот обеспечивает в условиях высоких температур лучшее взаимодействие их с целлюлозой.

В результате образуются в большем количестве термически стойкие продукты, дополнительно защищаемые от окисления пленкой расплава этих кислот.

Приведенными соображениями объясняются более высокие огнезащитные свойства фосфорнокислого аммония по сравнению с сернокислым и хлористым аммонием (см. табл. 22 и рис. 36).

Существенным недостатком веществ, обладающих щелочными свойствами (бура, уксуснокислый натрий и др.) является, как указывалось выше, активизация процессов тления защищаемого материала. Этим объясняется резкое понижение их огнезащитной эффективности, особенно сильно проявляющееся на материалах с развитой поверхностью (ткани, термоизоляционные материалы и др.). Образование вспученного угля, обеспечивающего более высокие огнезащитные свойства углекислого калия K_2CO_3 , находит свое объяснение в следующем.

Известно, что концентрированный раствор углекислого калия K_2CO_3 хорошо поглощает углекислоту и вновь ее выделяет при нагревании в отличие от натриевых солей [22].

Способствуя быстрому образованию угольного остатка при более низких температурах и замедляя выделение углекислоты в связи с предварительным ее поглощением, углекислый калий может содействовать сближению этих процессов (образованию угольного остатка и выделению углекислоты) и получению вспененных угольных слоев. Последние создают хорошую теплоизоляцию участков материала, не подвергавшихся огневому воздействию, и в целом его огнезащиту.

Соединения, остающиеся в условиях нагрева нейтральными, что видно из табл. 30, не могут рассматриваться при самостоя-

тельном применении их для пропитки материалов как огнезащитные вещества. К числу таких соединений относятся, например: BaCl_2 , Mg SO_4 , CaSO_4 и др.

Водонерастворимые антипирены. Хорошая растворимость антипиренов в воде, столь необходимая для упрощения пропитки, является причиной сравнительно легкого выщелачивания вещества из пропитанного материала.

Работы [27], проведенные в направлении использования водонерастворимых неорганических соединений в качестве антипиренов (метод минерализации), не дали положительного результата. Работы эти не наметили и не могли наметить конкретных путей для дальнейшего исследования в области получения водонерастворимых антипиренов.

Исходя из рассмотренных выше теоретических положений о существе огнезащиты, надо полагать, что основная причина неудачи заключается в сравнительной химической устойчивости проверявшихся этими работами водонерастворимых соединений типа CaSO_4 , BaSO_4 , AlPO_4 и других подобных веществ. Более благоприятными свойствами с точки зрения возможности образования кислых и основных веществ обладают органические соединения. Водонерастворимые вещества, полученные путем взаимодействия органических оснований с минеральными кислотами, могут при разложении проявлять кислотные свойства, подобно неорганическим антипиренам. К числу таких веществ относится, например, метафосфорнокислый меламина. Этими же свойствами обладают эфиры, образованные из спиртов и минеральных кислот.

Исследованиями [14] установлено, что даже более устойчивые термически фосфоброморганические полимерные соединения выделяют в условиях нагрева кислоты. Эти соединения используются в качестве антипиренов, устойчивых при многократной стирке.

Для получения водонерастворимых огнезащитных веществ рекомендуются также смеси фосфорной кислоты или фосфатов с производными цианамида (мочевина, дициандиамида и др.) [10, 28, 29, 30].

Приводимый в разделе «Огнезащита тканей» анализ возможных реакций, способствующих образованию из указанных смесей водонерастворимых огнезащитных веществ, показывает, что они сводятся в основном к этерификации целлюлозы и взаимодействию органического основания с кислотой.

Возможность получения огнезащищенной ткани путем непосредственной ее этерификации раствором POCl_3 в пиридине показана в ряде работ, о которых сообщается в главе VII.

При подборе огнезащитных веществ следует учитывать, что эффективность органического антипирена в значительной мере зависит от входящего в его состав органического радикала.

Чем более горючим является этот радикал, тем ниже будут огнезащитные свойства антипирена.

Использование производных цианамида в сочетании с фосфорной кислотой позволяет получить весьма эффективный антипирен вследствие сравнительно трудной возгораемости мочевины, дициандиамида и им подобных соединений.

Известные возможности для сочетания нерастворимых свойств с огнезащитой имеются при применении некоторых гидроокисей металлов, которые оказывают каталитическое действие на тепловое разложение целлюлозы.

К таким веществам относят, например, оловянные, титановые, сурьмяные и другие гидроокиси [10, 31].

Для фиксирования этих веществ на защищаемом материале требуется многократный процесс пропитки.

В связи с этим в большинстве случаев остается неизвестным химический состав веществ, которые осаждаются на материале из сложных растворов.

Изучение огнезащитной эффективности некоторых нерастворимых веществ, полученных из хлоридов олова, смеси хлоридов титана и сурьмы, приводит к заключению, что огнезащита материала обуславливается главным образом поглощением осажденными частицами растворимых солей, не вполне вымывающихся при воздействии воды. Этому способствует коллоидный характер выпадающих гидроокисей [22].

Как показывают приводимые ниже данные, особенностью смеси окислов титана и сурьмы, образующихся на ткани при ее огнезащитной обработке, является также способность выделять из нейтральных солей, например NaCl , при нагреве кислоты. В связи с этим можно полагать, что приведенные выше представления о механизме огнезащитного действия антипиренов распространяются в известной мере и на указанные вещества.

Этот вывод подтверждается также данными табл. 32 по продуктам термического разложения, образующимся при сравнительных испытаниях тканей, пропитанных огнезащитными веществами [31].

Из данных табл. 32 видно, что состав на основе титана и сурьмы оказывает химическое воздействие на целлюлозу подобно рассмотренным выше антипиренам.

Стремясь устранить недостатки метода огнезащиты на основе металлических окисей, предлагают различные комбинации их с другими веществами. В качестве таковых рекомендуются хлорированные органические продукты — хлорированный парафин, поливинилхлорид, сополимер винилхлорида и винилацетата, хлорированные дифенилы, нафталины. Практически было установлено, что, хотя отдельные ингредиенты не эффективны, некоторые их сочетания, и в особенности окиси сурьмы с хлори-

рованными парафином, солянокислым анилином, являются эффективными огнезащитными средствами (табл. 33) [10].

Таблица 32

Пропиточные вещества	Привес вещества на ткани в %	Температура термоллиза	Угольный остаток в %	Смола в %	Вода в %	CO ₂ в %
(NH ₄) ₂ HPO ₄	14	500	36	12	39	5
(NH ₄) ₂ HPO ₄	14	350	45	7	47	4
Бура—борная кислота	13	500	41	5	40	9
То же	13	350	57	1	33	8
Ti/Sb	10	500	37	12	35	6
Ti/Sb	10	350	49	5	37	7
Непропитанная ткань	—	500	8	54	29	6
То же	—	350	12	42	33	6

Примечание. Испытание образцов тканей производилось в приборе (см. рис. 33).

Таблица 33

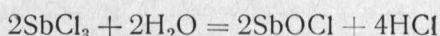
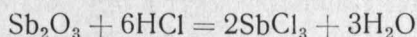
Вещества, нанесенные на ткань	Содержание хлора в %	Состав вещества	Горение в сек.			Скорость горения в см/сек (испытание под углом 45°)
			вертикальное	под углом 45°	горизонтальное	
Нет	—	—	30	>60	>60	2,2
Окись сурьмы	0	Одна	—	40	>60	1,4
Пентахлордифенил	54	Один	35	>60	>60	0,9
То же	54	Комбинир. с Sb ₂ O ₃	0	9	>60	0
Неопрен	40	Один	35	45	59	1,4
То же	40	Комбинир. с Sb ₂ O ₃	0	1	0	0
Хлорированный парафин	42	Один	60	>60	>60	2,1
То же	42	Комбинир. с Sb ₂ O ₃	0	0	21	0
„	70	Один	42	>60	>60	2,1
„	70	Комбинир. с Sb ₂ O ₃	0	0	0	0
Солянокислый анилин	27	Один	38	>60	>60	0,8
То же	27	Комбинир. с Sb ₂ O ₃	0	0	0	0

Примечание. Привес веществ на ткани около 40 %; весовое соотношение веществ 1:1.

Способность хлорированных соединений выделять хлористый водород является для этих веществ наиболее характерной. Их склонность к этому зависит от разных факторов: от начального содержания хлора, от летучести соединения при температуре горения и от характера связи C—Cl (соединяется хлор с ароматическим или алифатическим углеродом).

Можно полагать, что механизм огнезащитного действия состава, содержащего окись сурьмы и хлорированный продукт, сводится в первую очередь к реакции взаимодействия окиси сурьмы с соляной кислотой при высокой температуре, с образованием хлорокиси сурьмы (SbOCl).

Реакция предположительно может протекать по следующей схеме:



Присутствие окиси сурьмы замедляет выделение хлористого водорода и его улетучивание, что способствует в свою очередь более полному взаимодействию хлористого водорода с целлюлозой. На возможность именно такого механизма действия указывают свойство Sb_2O_3 легко реагировать с HCl и зависимость огнезащиты от количества освобождаемого хлорированным веществом свободного хлористого водорода при разложении его на ткани (табл. 34) [10].

Таблица 34

Хлорированное вещество	Содержание хлора	Привес на ткани в %	Образование кислоты мл/см ² ткани	Необходимый % окиси сурьмы в составе для придания негорючести образцу ткани		
				вертикальное положение	положение под $\angle 45^\circ$	горизонтальное положение
Парафин	42	10,8	0,6	14,2	26,0	>54
Винилит	50	13,7	2,1	8,6	8,6	12,4
Парафин	70	15,1	3,0	7,4	12,5	7,4

Следует учитывать, что применение одного хлорированного соединения, без трехокиси сурьмы, не обеспечивает огнезащиты материала. Это может быть объяснено по аналогии с действием хлористого аммония легкостью улетучивания выделяющегося хлористого водорода.

Наряду с химическими и физическими особенностями веществ существенную роль для огнезащиты играют характер и вес защищаемого материала и степень равномерности распределения в нем антипирена.

Водорастворимые вещества дают максимум защиты при небольших количествах антипирена.

Наименование групп веществ

Классы	бораты	фосфаты	галондосодержащие вещества	сульфаты	сульфаматы	кислоты и щелочи	карбонаты	вольфраматы	молибдаты
I Под-класс А	—	Фосфорнокислый аммоний, фосфорнокислый дициандиамин, фосфорнокислый этиламмоний, однозамещенный фосфорнокислый натрий Мочевина + фосфорнокислый аммоний (состав ДИМ)	Хлористый, бромистый, йодистый аммоний Хлористый кальций и магниевый	Серно-кислый аммоний	Сульфаминный	Серная кислота, фосфорная кислота, сульфаминовая кислота	—	—	Молибденово-кислый аммоний
Под-класс Б	—	Фосфорнокислый дициандиамин (состав ОП) Метафосфорнокислый меламин (состав ФМ)	Четыреххлористый титан + трехокись сурьмы + хлорид натрия (состав ТС) Хлористый паразин + трехокись сурьмы (состав ХП)	—	—	—	—	—	—
II	Бура + борная кислота (1:1)	—	Тетраоксиметилфосфонийхлорид + метидол меламин (состав ТНРС) Бромформ + триаллилфосфат + тетраоксиметилфосфонийхлорид + метилдолмеламин (состав ТНРС-ВАР)	—	—	Едкий натрий, едкий калий	Углекислый калий, мовокислый калий	Вольфрамовокислый натрий	—

Примечание. В таблице проводится классификация веществ независимо от их прикладного значения. Вопросы, связанные с использованием антипиренов на практике, рассматриваются в специальной части книги.

Это объясняется также высокой дисперсностью вещества, способствующей равномерному его распределению и более тесному контакту с материалом.

В случае нерастворимых антипиренов большая величина их частиц служит препятствием к равномерной пропитке. В связи с этим для получения равной эффективности требуется введение значительно больших количеств реагента.

Классификация антипиренов и характеризующие их свойства

Как отмечалось выше, между химическими свойствами веществ и их огнезащитной эффективностью существует определенная связь. В соответствии с этим антипирены могут быть подразделены на следующие два класса:

I класс. Подкласс А. Антипирены состоят из сильных кислот, кислых солей или других водорастворимых веществ, обеспечивающих огнезащиту в результате проявляющихся при нагреве сильно кислых свойств. Огнезащита материала достигается при содержании состава (к весу материала) не более 20%.

Подкласс Б. Антипирены состоят или образуют в процессе обработки водонерастворимые вещества, обеспечивающие огнезащиту в результате проявляющихся при нагреве сильно кислых свойств. Огнезащита материала достигается при содержании состава до 50—60% от веса материала.

II класс. Антипирены состоят из веществ, обладающих щелочными свойствами. Привес состава, обеспечивающий огнезащиту, не превышает 20%.

К антипиренам двух классов относятся только те вещества, которые в сравнительных условиях испытаний предохраняют тот или иной защищаемый материал от распространения пламени и тления за пределы обугленной источником поджигания поверхности.

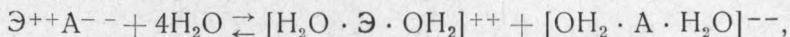
Примерная классификация некоторых огнезащитных веществ и составов приводится в табл. 35.

Склонность вещества к гидролизу с образованием сильной кислоты или щелочи может служить одним из показателей наличия у него благоприятных для огнезащиты свойств.

Гидролизу подвергаются вещества, молекулы которых имеют полярную связь. К ним относятся, например, соли, образованные слабыми основаниями или слабыми кислотами.

В свете поляризационных взаимодействий гидролиз солей, состоящих из двухвалентных ионов, может быть представлен в виде следующих двух схем [22].

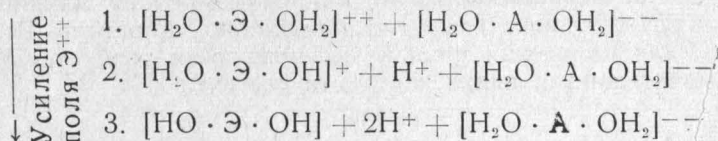
Для упрощения представлений принято, что каждый ион гидратирован двумя молекулами воды по следующему уравнению:



где: Э^{++} — двухвалентный катион;

А^{-} — анион.

I схема — гидролиз солей слабых оснований:



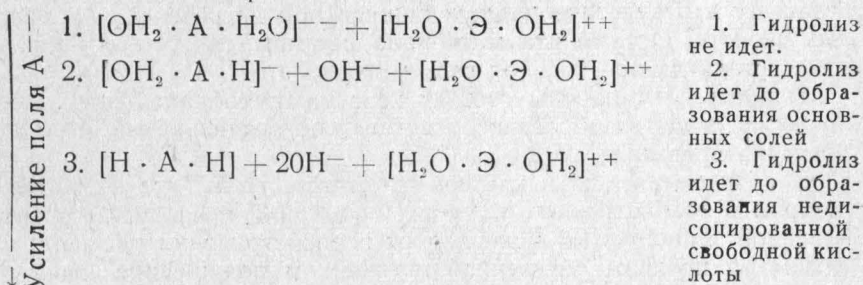
Объяснения к схеме:

Первая стадия схемы характеризуется отсутствием гидролиза. Поляризующее действие обоих ионов Э^{++} и А^{--} невелико, в связи с чем никаких изменений в притянутых ими молекулах воды не происходит.

Вторая стадия схемы — гидролиз идет до образования основных солей. Усиливается поляризующее действие катиона, вызывающее деформацию молекул воды с расщеплением ее на составные части.

Третья стадия — гидролиз идет до образования недиссоциированного свободного основания.

II схема — гидролиз солей слабых кислот:



Из приведенных схем видно, что усилению поляризующего поля одного из ионов соответствует наиболее полное прохождение гидролитического расщепления вещества.

Сила поля иона определяется в основном зарядом, радиусом и структурой электронных оболочек, причем поляризующее действие катиона усиливается:

а) с увеличением, при равных условиях, заряда;

б) с уменьшением радиуса;

в) с переходом от 8-электронной внешней оболочки к 18-электронной. Сюда относятся также ионы гелийного типа.

Большая склонность к гидролизу, например, хлористого магния по сравнению с хлористым кальцием и барием объясняется меньшей величиной радиуса иона магния при одинаковом анионе и заряде катиона

	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
радиус (А°)	0,78	1,06	1,27	1,43.

Следует отметить, что MgCl_2 обладает лучшими огнезащитными свойствами по сравнению с CaCl_2 , при отсутствии таковых у BaCl_2 .

Нижеприводимые температуры [32], при которых гидролиз солей паром делается заметным, подтверждают значение уменьшения радиуса катиона или увеличения радиуса аниона в гидролизе:

CaCl_2 — 425° ; SrCl_2 — 640° ; BaCl_2 — 970° .

CaBr_2 — 348° ; SrBr_2 — 443° ; BaBr_2 — 640° ;

радиус (\AA)	Cl^-	Br^-
аниона	1,81	1,96.

При равном заряде, близком радиусе и одинаковом анионе гидролиз солей катионов с 18-электронными и незаконченными оболочками должен быть значительно больше, чем катионов с 8-электронным внешним слоем.

Роль внешней оболочки видна на примере с Zn^{++} (радиус $0,83 \text{ \AA}$, 18 электронов) и Mg^{++} (радиус $0,78 \text{ \AA}$, 8 электронов). Наблюдающиеся более сильные поляризующие свойства у Zn^{++} обуславливают и лучшую гидролизуемость его солей. По огнезащите ZnCl_2 также дает несколько лучшие результаты, чем MgCl_2 (см. рис. 36).

Влияние заряда при других равных условиях на гидролизуемость солей видна на примере с Ca^{++} (радиус $1,06 \text{ \AA}$, 8 электронов) и Na^+ (радиус $0,98 \text{ \AA}$, 8 электронов).

В противоположность хлористому кальцию, хлористый натрий не гидролизует и не обладает огнезащитными свойствами.

Эффективность какого-либо соединения или смеси как огнезащитного средства основана на их способности делать защищаемый материал стойким против пламенного горения и тления. Многие хорошие огнезащитные средства, не допускающие пламенного горения, оказываются неэффективными в части предупреждения тления материала, и наоборот.

Поляризующие свойства иона являются лишь одним из критериев, при помощи которого можно получить предварительное представление только о склонности веществ к защите от пламенного горения. Это видно на примере с ионом Fe^{+++} (радиус $0,83 \text{ \AA}$, 14 электронов). Имея больший заряд, чем, например, у Mg^{++} , и более благоприятную для поляризующего действия внешнюю электронную оболочку, он способствует тому, что соли Fe^{+++} подвергаются сильному гидролизу и, образуя свободную минеральную кислоту, могут предотвращать пламенное горение материала. Присущая, однако, катиону Fe^{+++} способность активизировать процесс тления не позволяет в целом классифицировать соли железа как огнезащитные.

Увеличение заряда катиона и уменьшение его радиуса сказываются на теплотах образования, выраженных в $\text{ккал/г} \cdot \text{экв}^1$, в сторону их уменьшения (табл. 36) [22]. В связи с этим теплоты образования, хотя бы для каждой группы полных аналогов, могут в весьма грубой форме также характеризовать, склонность соединений к гидролизу и разложению.

Таблица 36

$\begin{array}{c} \Gamma \\ \backslash \\ \text{Э} \end{array}$		F	Cl	Br	J
Li+	0,78 A°	145	96	87	71
Mg ⁺⁺	0,78 A°	132	76	61	43
Cs+	1,65 A°	132	106	101	90

Примечание: Э—элемент; Г—галлоид.

Наличие того или иного типа химической связи (ионной, полярной или неполярной) сказывается на физических свойствах рассматриваемых соединений, в частности на их плавкости и летучести. Если для веществ, построенных из отдельных ионов, характерны высокие температуры плавления и кипения, то переход к полярной связи вызывает резкое их понижение, что также может служить одним из указаний наличия у вещества благоприятных для огнезащиты свойств.

В табл. 37 приведены данные для некоторых хлористых солей, сопоставление которых позволяет характеризовать в известной мере склонность веществ к гидролизу.

Таблица 37

Формула соли	Заряд катиона	Радиус катиона в A°	Характер внешней электронной оболочки	Теплота образования в $\text{ккал/г} \cdot \text{экв}$	Температура плавления
LiCl	Li ⁺	0,78	2 электрона	96	606
NaCl	Na ⁺	0,98	8 электронов	98	800
MgCl ₂	Mg ⁺⁺	0,78	То же	76	718
CaCl ₂	Ca ⁺⁺	1,06	.	96	782
BaCl ₂	Ba ⁺⁺	1,43	.	102	965
ZnCl ₂	Zn ⁺⁺	0,83	18 электронов	49	313

¹ Так как формулы соединений различны, данные для них непосредственно сопоставляться не могут и должны быть предварительно приведены к сравнимому виду; для этого теплоты образования грамм-молекул делят на число имеющихся в соединении валентных связей и получают таким образом величины, отнесенные к одному грамм-эквиваленту (так называемые теплоты образования «на связь»). Последние могут быть непосредственно сопоставлены друг с другом.

Сопоставление, например, данных для NaCl и LiCl, приведенных в табл. 37, позволяет сделать вывод, что большей склонностью к гидролизу, а тем самым и более благоприятными свойствами для огнезащиты, обладает хлористый литий.

Это подтверждают результаты специальных исследований, проведенных с образцами хлопчатобумажной ткани, обработанными LiCl, NaCl и, для сравнения, бромполитриаллилфосфатом [14]. Образцы подвергались разложению на горячей поверхности плиты с температурой 500° для определения обугленного остатка и огневым испытаниям. Исследования показали лучшую сравнительно огнезащиту (табл. 38) и большие выходы

Таблица 38

Состав для пропитки ткани	% состава к весу ткани	Обугленный остаток при 500° в % (от первоначального веса образца)	Длина обугленной части ткани после огневого испытания в мм	Примечание
Хлористый литий	21	35	81	1. Длина образца 305 мм 2. Образцы с NaCl сгорают
	17	32	84	
	10	24	127	
	6	16	Сгорает	
Бромполитриаллилфосфат	24	28	114	
	21	27	117	
	16	26	132	
	11	22	Сгорает	

угольных остатков в случае применения хлористого лития.

Из приведенных в табл. 37 данных следует, что наименьшую склонность к гидролизу имеют хлористые соли натрия и бария. Эти соединения являются самыми полярными из всех рассмотренных выше, так как химическая связь в их молекулах наиболее близко соответствует ионному типу.

Уменьшение полярности связи в молекулах веществ приводит к их меньшей химической устойчивости и

большой подверженности гидролизу. На это указывают полу-

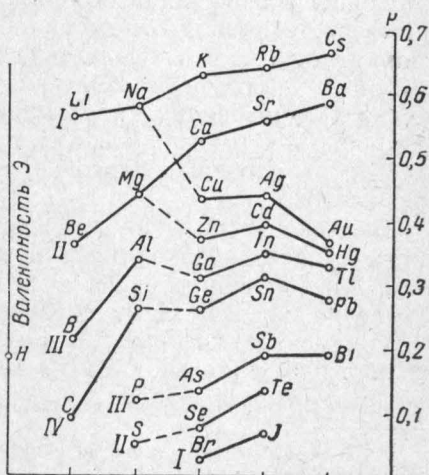


Рис. 39. Зависимость полярности связи Э—Cl от природы элемента (Э).

ченные Б. В. Некрасовым [22] данные о полярности связи¹ для хлористых соединений, приведенные на рис. 39.

Из сопоставления данных рис. 39 с ранее приведенными сведениями следует также, что уменьшение полярности связи до определенного предела способствует увеличению огнезащитных свойств веществ.

На основе анализа поляризационных взаимодействий можно оценивать наличие благоприятных для огнезащиты свойств не только у рассмотренных выше галоидных соединений, но и у более сложных веществ. При недостаточности в этом случае данных могут быть использованы в качестве ориентиров, как видно на примере рассмотренных сульфатов (табл. 39) [33, 34], такие характеристики степени полярности связи в молекулах, как теплоты образования и температуры плавления.

Таблица 39

Формула сульфата	Теплота образования в ккал/г-экв	Температура плавления в °С
BaSO ₄	170	1580
Na ₂ SO ₄	165	884
NaHSO ₄	135	> 315
(NH ₄) ₂ SO ₄	140	100 разлагается
NH ₄ HSO ₄	120	146,9
MgSO ₄	150	1124 разлагается
ZnSO ₄	115	740 разлагается
CaSO ₄	165	1450

Сопоставление данных таблицы позволяет сделать вывод, подтверждающийся огневыми испытаниями, что наиболее благоприятными для огнезащиты свойствами обладают сульфат аммония, бисульфаты аммония и натрия, имеющие небольшие теплоты образования и температуры плавления. Меньшую склонность к огнезащите имеет сернистый оксид, характеризующийся небольшой теплотой образования, но высокой температурой плавления.

При оценке наличия у веществ благоприятных для огнезащиты свойств необходимо учитывать, что основным показателем, определяющим целесообразность более детального ознакомления со свойствами соединения, является присутствие в нем элементов, которые при разложении или гидролизе вещества образуют сильные кислоты (не обладающие окислительными свойствами) или щелочи.

¹ Полярность (р) строго неполярной связи принята за нуль, а чисто ионной за единицу.

Глава V

МЕТОДЫ ОГНЕВЫХ ИСПЫТАНИЙ

Известно, что любое явление не может быть хорошо изучено, если нет способа его измерения.

Поэтому прежде чем перейти к разбору существующих способов и средств огнезащиты целлюлозных материалов необходимо познакомиться с имеющимися методами испытаний эффективности огнезащитных составов и оценки степени пожароопасности материалов, подвергнутых огнезащитной обработке.

1. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ

Общие сведения

Методы испытаний эффективности огнезащитных составов носят сравнительный характер. Они обычно основываются на том факте, что если необработанный материал воспламеняется в условиях испытаний, то имеют место распространение по его поверхности пламени, повышение температуры отходящих газов и достижение стадии разрушения материала. Огнезащищенный эффективными составами материал, хотя и может воспламениться, но горение его и разрушение ограничены площадью действия источника поджигания.

Не наблюдается в этом случае также повышения температуры отходящих газов в сравнении с холостым опытом¹.

При определении огнезащитных свойств составов методом испытаний стремятся создать такие условия, чтобы имелась возможность сравнить между собой полученные результаты с результатами испытаний огнезащитных веществ, проводимых в другое время.

От степени воспроизводимости результатов испытаний зависит качество определения эффективности огнезащитных средств.

¹ В холостом опыте (без образца) определяется только температура отходящих газов от источника поджигания.

Примером одного из наиболее ранних способов сравнительного испытания эффективности огнезащитных составов может служить способ, применявшийся П. Лохтиным в 1893 г [1]. Он сводится к испытанию одинаковых по качеству и по размерам (длина — 50 см, ширина — 5 см) образцов различных материалов (дерево, ткань, бумага), подвешенных вертикально по длине, с подведением определенного источника поджигания (газовая горелка, спиртовка).

Применяя этот способ, П. Лохтин сделал первую попытку систематического изучения огнезащитных веществ.

Несмотря на сравнительную давность возникновения первых методов испытаний эффективности огнезащитных веществ, до настоящего времени нет еще общепринятой методики, основанной на учитываемой все факторы, от которых зависит процесс горения материала.

Учет лишь отдельных факторов, влияющих на процесс горения, способствовал появлению множества методов испытаний, различающихся между собой характером, интенсивностью и продолжительностью действия источника поджигания, размерами и формой испытываемого образца материала, положением образца по отношению к источнику зажигания, критерием оценки огнезащитных свойств состава.

Общее представление об имеющихся методах испытаний можно составить на основе данных, приведенных в табл. 40 и 41.

Как видно из табл. 40 и 41, в приведенных методах испытаний форма и размеры применяемых образцов довольно разнообразны. При испытании огнезащищенной древесины применяются стружки, разных размеров бруски, доски, штабельки, сдвоенные панели, трубы. Размеры брусков, например, колеблются от $10 \times 20 \times 400 \div 1000$ мм до $124 \times 125 \times 1500$ мм. При испытании огнезащищенных тканей применяются образцы гладкие и со складками. Величина образцов варьирует от $3,20$ см² до 270 см².

Испытываемые образцы древесины и тканей занимают по отношению к источнику поджигания следующие положения: вертикальное, горизонтальное или под углом в 45° .

Продолжительность воздействия источника поджигания меняется от 12 сек. до 80 мин. Источниками поджигания являются: пламя спички, свечи, газовых горелок, ацетона, спирта и теплота электрических нагревательных приборов.

Способами количественной оценки результатов служат: длина или площадь обугливания; потеря веса; время, необходимое для вспышки, воспламенения образца или его сквозного прогорания; размер прогоревшего отверстия или толщина обуглившегося слоя; длительность самостоятельного горения и тления; температура отходящих газов; скорость горения; высота пламени горящего образца.

Т а б л и ц а 40

Методы испытаний эффективности огнезащитных составов, применяемых для обработки древесины

№ п/п.	Наименование метода	Форма и размер образца	Положение образца	Источник поджигания	Продолжительность воздействия источника поджигания	Критерий для оценки эффективности огнезащиты	Примечание
1	Испытание на воспламеняемость	Деревянная досочка $152,4 \times 152,4 \times 12,7$ мм	Под углом 45°	Пламя спирта	Длительность выгорания 3,0 мин спирта, равная 30 сек.	Размер обуглившейся площади образца	В графе 2 в скобках приводятся ссылки на литературу
2	Испытание деревянных брусев и балок [2]	Брус от 50×50 мм до 200×200 мм, длина 900 мм	Вертикальное	Пламя газовой горелки	20 мин.	% потери веса	
3	То же	Балка с сечением от 60×80 мм до 124×125 мм	Горизонтальное	То же	То же	Несущая способность балки	
4	Испытание бруска [3]	Брусок $10 \times 20 \times 400$ мм	Вертикальное	.	До 2 мин.	% потери веса	
5	Метод дымовой трубы [4]	Деревянная труба, квадрат. поперечного сечения со стороной 150 мм в свету и длиной 1000 мм, толщина досок 17 мм	Под углом 45°	Древесное топливо	До выгорания навески топлива	Период от начала опыта до воспламенения материала трубы	

№ п/п.	Наименование метода	Форма и размер образца	Положение образца	Источник поджигания	Продолжитель- ность воздей- ствия источника поджигания	Критерий для оценки эффек- тивности огнезащиты	Примечание
6	Испытание раскаленными газами [4]	Образец доски $220 \times 135 \times 18$ мм	Горизон- тальное	Нагретые газы от пла- мени горелки, действующие с одной стороны образца	80 мин.	1. Период от начала опыта до воспламе- нения образца материала или его сквозного прогорания. 2. Размер про- горевшего отверстия или толщина обуглившего- ся слоя. 3. % потери веса	
7	Испытание коротким замыканием [4]	Два обрезка доски разме- рами $220 \times$ $\times 110 \times 19$ мм	Горизон- тальное	Дуга, обра- зованная между двумя концами про- водов, зажа- тых обрез- ками досок	До воспламе- нения	Размеры выгоревших участков на досках	

№ п/п.	Наименование метода	Форма и размер образца	Положение образца	Источник поджигания	Продолжительность воздействия источника поджигания	Критерий для оценки эффективности огнезащиты	Примечание
8	Испытание сдвоенных панелей	Сдвоенные деревянные панели 800×300 мм. Панели составлены из трех воздушных досок шириной 100 мм и толщиной 25 мм. Расстояние между панелями 5 см. Одна панель устанавливается выше другой на 10 см	Вертикальное	1. Пламя газовой горелки. 2. Древесные стружки, помещаемые между панелями	1. 15 мин. 2. До выгорания навески древесных стружек	1. Период до воспламенения одной и другой панелей. 2. Момент прекращения горения панелей после удаления горелки	
9	Испытание брусков [5]	Два бруска 300×38×19 мм	Горизонтальное	Пламя газовой тигельной печи $t=996^{\circ}$	2 мин.	1. Длительность горения и тления. 2. Величина сохранившейся части площади сечения 3. % потери веса	

№ п/п.	Наименование метода	Форма и размер образца	Положение образца	Источник поджигания	Продолжительность воздействия источника поджигания	Критерий для оценки эффективности огнезащиты	Примечание
10	Испытание модели строительных лесов — штабеля [5]	Штабелек из 20 образцов (применяется и по 12 образ.) размером $12 \times 12 \times 150$ мм	По четыре горизонтально расположенных образца в каждом ряду. По вертикали — 5 рядов.	Пламя газовой горелки	1—2 мин.	Длительность горения и тления	
11	Испытание пламенем ацетона [6]	Образец размером $254 \times 67 \times 6,3$ мм	Вертикальное	Пламя ацетона (13 мл)	4,5 мин.	% потери веса	
12	Испытание закрытого штабеля [7]	Штабелек из 24 образцов размером $12,7 \times 12,7 \times 76,2$ мм закрывается специальной трубой $\varnothing 203$ мм и высотой 305 мм	По два горизонтально расположенных образца в ряду. Штабелек по вертикали имеет 12 рядов	Пламя горелки Мекера	3 мин.	1. % потери веса. 2. Температура отходящих газов. 3. Продолжительность горения и тления	
13	Испытание на воспламеняемость [8]	Деревянная доска $20 \times 80 \times 12$ мм	Вертикальное	Силиконовый стержень, нагретый током до $t = 850^\circ$	30 мин.	Период до воспламенения	

№ п/п.	Наименование метода	Форма и размер образца	Положение образца	Источник поджигания	Продолжительность воздействия источника поджигания	Критерий для оценки эффективности огнезащиты	Примечание
14	Испытание на плитке	Образец $100 \times 100 \times 20$ мм	Горизонтальное	Тепло от электрической плитки $t = 400^\circ$	6 мин.	1. Момент вспыхки. 2. Интенсивность горения 3. Начало и характер образования трещины на огнезащитном покрытии. 4. % потери веса	
15	Испытание стружек [9]	Древесные стружки, укладываемые слоем толщиной 50 мм		Пламя газовой горелки	25 сек.	1. Высота пламени горящих стружек над сосудом. 2. Продолжительность самотельного горения стружек	
16	Метод большой огневой трубы [5] [10]	Деревянная рейка $10 \times 20 \times 1000$ мм	Вертикальное	Пламя газовой горелки	4 мин.	% потери веса	

№ п/п.	Наименование метода	Форма и раз- мер образца	Положение образца	Источник поджигания	Продолжитель- ность воздейст- вия источника поджигания	Критерий для оценки эффек- тивности огнезащиты	Примечание
17	Испытание в печи по Вейсу [11]	Деревянный цилиндрик $\varnothing 20$ мм, вы- сотой 30 мм	Вертикальное	Нагрев в печи при $t=300-450^\circ$	До воспламе- нения	1. Момент вспышки газов. 2. Моменты загорания и яркого горе- ния цилинд- рика. 3. Продолжи- тельность горения	
18	Испытание на распространение пламени [12]	Деревянная дощечка 200×200 мм	Горизон- тальное	Пламя газо- вой горелки, регулируемое таким обра- зом, чтобы в центре образ- ца была тем- пература 500°	То же	Площадь обугливания	
19	Испытание машинно- строительного завода [13]	Деревянная дощечка $355 \times 133 \times$ $\times 11$ мм	То же	Стальной лист, нагретый до светло- красного каления	"	Момент вспышки газов	

Методы испытаний эффективности огнезащитных средств, применяемых для обработки тканей

Методы	Размер образца в мм	Положение образца	Источник поджигания	Продолжи- тельность воздействия источника поджигания	Критерий для оценки эффек- тивности огнезащиты	Примечание
№ 1 [14, 15, 16, 17, 18, 19]	317×51	Вертикальное	Светящееся пламя горелки Бунзена; высота пламени 38 мм	12 сек.	1. Скорость и продолжитель- ность горения. 2. Длина обуг- ленного участка	В графе 1 в скобках при- водится сред- няя на дли- телу
№ 2 [20]	456×25	То же	То же	До воспламе- нения	Скорость горения	
№ 3 [21, 22]	1000×51	"	"	"	Длина обугливания	
№ 4 [19, 22, 23]	305×380 (сложен с образованием пяти складок ткани шириной по 76 мм)	"	"	2 мин.	1. Продолжи- тельность тления 2. Потери в весе	
№ 5 [19, 22, 23]	2140×127	"	Пламя горел- ки Флетчера. Высота пла- мени—279,0 мм	2 мин.	1. Период до вос- пламенения. 2. Длительность горения до прек- ращения тления. 3. Длина обуглив- шегося участка	

Методы	Размер образца в мм	Положение образца	Источник поджигания	Продолжи- тельность воздействия источника поджигания	Критерий для оценки эффективности огнезащиты	Примечание
№ 6 [22, 23]	610×76	Вертикальное	Пламя горелки флегчера. Высота пламени — 279,0 мм	15 сек.	Потеря в весе	
№ 7 [22, 24]	200×50 (сложен 4 раза)	То же	Пламя горелки Бунзена	5 мин.	Длина сгоревшей части	
№ 8 [24]	200×50 (свернут в трубочку в 4 слоя)	"	Электродпеч	До воспламе- нения	1. Период до воспламенения. 2. Температура вспышки	
№ 9 [15]	178×152 Образец зажат в рамке Воздействием огня подвер- гается площадь 127×178	"	Пламя свечи	12 сек.	1. Продолжи- тельность само- стоятельного горения. 2. Длина обуг- лившейся части	
№ 10 [14]	Ширина 51 мм	"	Пламя спички		Образец не дол- жен воспламе- няться	
№ 11 [14]	380—760×70	Горизонталь- ное	Пламя горелки Бунзена	До воспла- менения	Скорость горения	

Методы	Размер образца в мм	Положение образца	Источник поджигания	Продолжи- тельность воздействия источника поджигания	Критерии для оценки эффек- тивности огнезащиты	Примечание
№ 12 [23]	380×102	Горизон- тальное	45-ваттная наг- ревательная спираль	До воспламе- нения	1. Время воспла- менения. 2. Продолжи- тельность само- стоятельного горения	
№ 13 [22]	Ø 102	Под углом 45°	Пламя спиртовки	2,5 мин.	Площадь и форма обуглен- ной части	
№ 14 [19, 22, 23]	152×152	То же	То же	45 сек.	1. Площадь обу- гивания 2. Продолжитель- ность самостоя- тельного горе- ния пламенем и тления	
№ 15 [22, 25]	152×152	"	Пламя горелки Мекера	60 сек.	Продолжитель- ность самостоя- тельного горения пламенем	

Затруднительность воспроизведения в лаборатории в комплексе всех условий пожара определяет необходимость испытания огнезащитных свойств составов в условиях, наименее способствующих их огнезащитному действию.

При этом, однако, следует избегать также чрезмерного ожесточения условий испытаний, так как можно вызвать сгорание образцов материалов, даже защищенных лучшими огнезащитными составами. Для выявления наиболее подходящих методов испытаний необходимо учитывать факторы, оказывающие влияние на горючесть материалов.

Как указывалось в главе III к числу этих факторов относятся: объемный вес материала; его влажность; соотношение между реагирующей поверхностью и объемом образца; положение образца в тепловом потоке; скорость воздушного потока или тяга; степень аккумуляции тепла при горении.

С точки зрения удовлетворения указанного выше требования наиболее подходящими по простоте методами для случая оценки эффективности огнезащитной пропитки древесины являются испытания стружек и штабелька (п. 15 и 10, табл. 40).

Применение одиночных деревянных брусков и досок толщиной больше 10 мм создает значительные затруднения при испытаниях, так как требует для их возгорания большого теплового импульса. Используемые в лабораторных условиях источники поджигания подчас не обеспечивают такого импульса, и поэтому результаты испытаний образцов большей толщины показывают незначительное различие между огнезащищенными и незащищенными материалами. Так, например, при испытании необработанных огнезащитными веществами брусьев сечением $15 \times 15 \text{ см}^2$ по методу № 2 (табл. 40) были получены следующие потери веса в %: для ели — 16,2; сосны — 16,3, дуба — 14,7 [2].

Приведенные данные показывают, что незащищенные образцы почти совсем не горели. Не наблюдалось в испытаниях также заметного различия между образцами дуба и сосны, имеющих различную плотность.

Малая чувствительность метода не позволила получить отличающихся показателей и для защищенных брусьев того же сечения. Не исключается возможность в связи с этим, что если бы удалось добиться активного горения незащищенных брусьев, то требующийся в этом случае тепловой импульс мог бы превысить также защитные свойства составов, наносимых, например, методом покрытий.

К недостатку образцов большого сечения относится также некачественность их огнезащитной пропитки (разные глубина и степень равномерности пропитки), что сказывается в свою очередь на оценке огнезащитной эффективности составов. В этом случае имеет влияние и природа материала, применяемого для изготовления образцов.

Древесина, например, является очень неоднородным материалом. Широко поставленные исследования физико-механических свойств древесины показали, что одна и та же древесная порода в зависимости от условий лесопроизрастания, особенностей роста и прочих факторов имеет различные показатели. В разных районах Советского Союза у сосны, например, при 15% влажности наблюдаются колебания по объемному весу до 15%, по сопротивлению на сжатие — до 25% и по сопротивлению статическому изгибу и твердости — до 52%.

Исследованиями доказано, что химический состав древесины может колебаться даже в пределах одного ствола как по высоте его, так и по диаметру [26].

Из-за неоднородности древесины трудно изготовить стандартные образцы для испытаний. Кроме того, свойства древесины могут в некоторых испытаниях (например, на прогорание) оказывать большее влияние, чем содержание огнезащитных веществ. О влиянии природы материала можно судить, например, по данным испытаний деревянных образцов [7], проведенных по четырем методам (табл. 40); штабелька (п. 10); испытания брусков (п. 9); большой огневой трубы (п. 16) и закрытого штабелька (п. 12). Во всех методах испытаний определялись потеря веса в % и продолжительность самостоятельного горения.

В целях сравнения чувствительности указанных способов испытаний использовались три породы древесины:

сосна объемного веса $0,56—0,60 \text{ г/см}^3$,
тополь объемного веса $0,463—0,548 \text{ г/см}^3$,
дуб объемного веса $0,685—0,809 \text{ г/см}^3$.

Их огнезащитная пропитка проводилась раствором, содержащим сернокислый аммоний — 80% и моноаммонийфосфат — 20%.

Результаты испытаний по указанным способам оказались в сильной степени зависящими от породы древесины. Сказалась в основном разная степень восприимчивости указанных пород древесины к огнезащитной пропитке. Дуб, хуже всего пропитывающийся, оказался и наиболее горючим по трем видам испытаний (методы штабелька, закрытого штабелька, огневой трубы) (рис. 40). Чрезвычайно слабая горючесть как необработанных, так и обработанных образцов дуба по методу испытания брусков показывает низкую чувствительность метода и малую его пригодность.

Применение в качестве образцов для испытаний сдвоенных деревянных панелей или труб благоприятно с точки зрения горения образцов, однако создает известные трудности в части определения эффективности огнезащитных составов, ибо результаты количественно почти не могут быть оценены.

В связи с малой толщиной тканей, применяемых в качестве образцов, они являются наиболее пригодными по чувствитель-

ности для определения эффективности огнезащитных составов. Требуется очень небольшой тепловой импульс для возгорания гладкого образца необработанной ткани. Вследствие меньшего влияния свойств материала не вуалируется эффективность его обработки огнезащитными составами.

При испытании образцов тканей со складками или в виде свернутой трубочки создаются за счет аккумуляции тепла благоприятные условия для горения даже хорошо огнезащищенной ткани, ибо образующийся уголь начинает тлеть. Тление наблюдается в этом случае и при пропитке одним фосфатом аммония. Поэтому для сравнительной оценки эффективности огнезащитных составов форма образца в виде трубочки подчас является малопригодной.

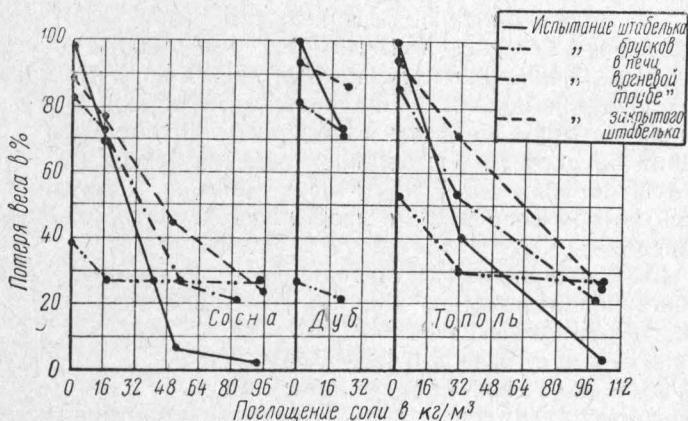


Рис. 40. Сравнительные огневые испытания образцов древесины разных пород.

При сравнительных испытаниях принимают, что если тление не распространяется за пределы поверхности, подвергавшейся действию источника поджигания, то ему не придают серьезного значения, даже несмотря на длительность тления.

Следует, однако, отметить, что при других равных условиях, предпочтение отдается все же тому огнезащитному составу, который имеет наименьшую длительность тления.

Существенное влияние на горючесть образцов при испытании оказывает их положение по отношению к источнику поджигания. Наиболее наглядно об этом можно судить по испытаниям хлопчатобумажной ткани на скорость возгорания в вертикальном, горизонтальном положении и под углом в 45° [27].

Испытания показали, что наибольшая подверженность горению наблюдается у образцов в вертикальном положении (см. рис. 41, кривая 1) и наименьшая — в горизонтальном (кривая 3). Это объясняется тем, что в вертикальном положении

создаются благоприятные условия для охвата тепловым потоком наибольшей площади образца и его поджигания.

В большинстве методов испытаний в качестве источника поджигания применяется открытое пламя. Образующиеся при нагревании материала газы могут быстро воспламениться от открытого источника огня, что ожесточает условия испытаний, ибо подводится дополнительное тепло от горящих газов и интенсифицируется процесс нагрева.

В связи с изменчивостью теплового импульса нежелательно использование в качестве источника поджигания пламени древесной стружки и других подобных материалов, горючесть которых зависит от формы, плотности укладки и состава материала.

Применение для поджигания образцов только теплоты электрических нагревательных приборов создает в ряде случаев (методы №№ 13 и 14, табл. 40) условия испытаний материалов на прогрев, а не на распространение пламени. Имеющее место обугливание образцов сопровождается

выпшкой выделяющихся горючих газов, но самостоятельного горения образца за зоной действия источника поджигания в большинстве случаев наблюдать не удастся.

В зависимости от условий испытаний должен подбираться по мощности источник поджигания.

Так, например, для испытания деревянных брусков размером $10 \times 10 \times 150$ мм мало пригодным источником поджигания является пламя спички, от воздействия которого с трудом загорается необработанный образец.

На характер испытаний влияет соотношение между теплом, выделяемым источником поджигания, и самим образцом. В случаях испытаний в огневой трубе и в виде штабелька применяемый тепловой импульс сравнительно мал. Поэтому резко снижается горючесть материала при повышении концентрации защитного вещества, так как выделяемой образцом теплоты оказывается недостаточно для его горения. Необработанный и слабообработанный материал в этих условиях горит.

В противоположном случае, когда тепловой импульс велик, горение или разложение может наблюдаться и для хорошо об-

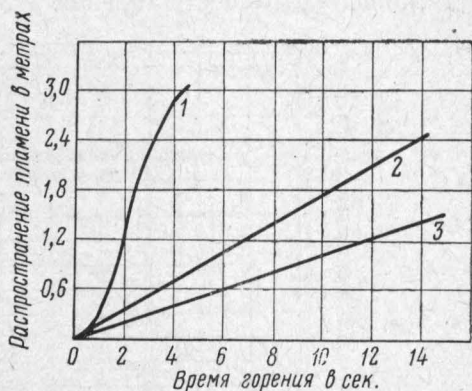


Рис. 41. Влияние положения образцов хлопчатобумажной ткани по отношению к источнику поджигания на их горючесть.

работанных образцов. По этим причинам затруднительно оценивать, например, перечисленными в табл. 40 показателями эффективность огнезащитных пропиточных средств при испытании по методу, который сводится к выдерживанию образца размером $50,8 \times 38,1 \times 38,1$ мм в электрической печи, нагреваемой со скоростью 500° в час до температуры 750° [28].

Существенное влияние на качество метода испытания оказывает используемый в нем критерий для оценки огнезащитных свойств.

В методе стружек (п. 15, табл. 40) применяются два показателя: продолжительность горения и высота пламени.

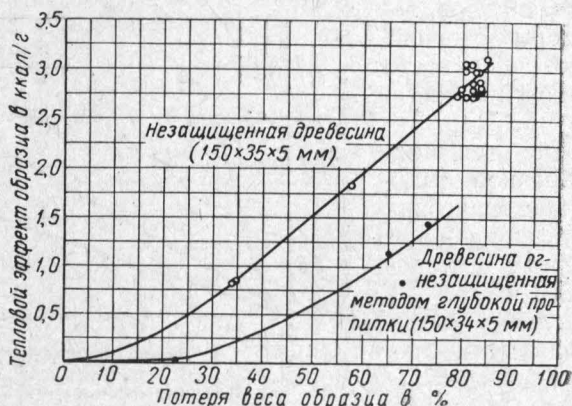


Рис. 42. Зависимость между теплотой, выделяемой образцом при горении, и потерей веса.

При испытаниях не удалось обнаружить зависимость продолжительности горения от количества введенного огнезащитного вещества. На определение высоты пламени оказывают значительное влияние толщина и форма стружек, а также плотность укладки.

Эти недостатки метода, не позволяющие выявить различия между огнезащитными составами, определили малую целесообразность его практического использования.

В испытании по методу штабелька, как указывалось выше, затруднительно обнаружить разницу в степени огнезащиты древесины, непропитанной и пропитанной небольшими количествами антипиренов, хотя с увеличением содержания огнезащитных веществ продолжительность пламенного горения обычно уменьшается.

Значительно улучшаются возможности метода штабелька при использовании в качестве критерия для оценки наряду с продолжительностью горения потери веса в процентах. Следует отметить, однако, что этот показатель характеризует в большей степени газифицируемость материала, нежели его горючесть.

Особенно наглядно видно отсутствие прямой зависимости между горючестью образца и потерей веса из графика рис. 42 (опытные данные Н. С. Никитиной и Я. В. Сухова). Согласно рис. 42, образец древесины, защищенной по методу глубокой пропитки, теряя в весе, например, 35%, выделяет при горении всего лишь 0,25 ккал/г.

При сравнительных испытаниях огнезащитных составов на эффективность, проводимых с использованием одного и того же материала, потеря веса все же является довольно объективным и точным мерилем его огнезащитности.

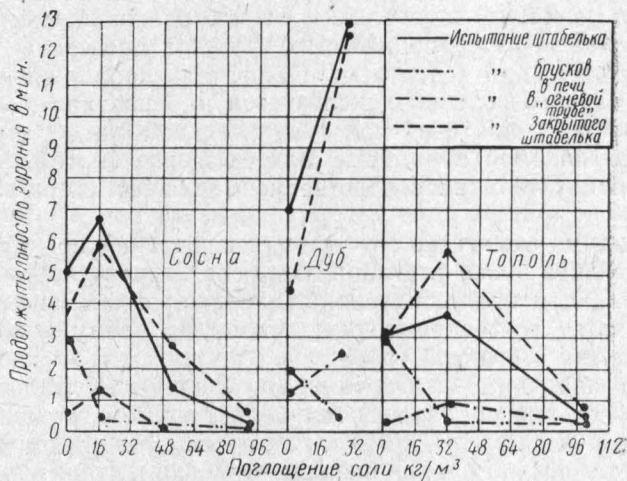


Рис. 43. Сравнительные испытания по четырем методам с использованием в качестве критерия продолжительности горения образцов в мин.

Из результатов исследований [7], проведенных с целью сопоставления данных по четырем методам, видна роль потери веса и продолжительности горения в оценке качества огнезащиты древесины (см. рис. 40 и 43).

Испытания по методам огневой трубы, штабеля и закрытого штабеля показали, что потеря веса отражает изменение содержания огнезащитных веществ в материале. Небольшое различие в потере веса при изменяющемся поглощении солей наблюдалось лишь в случае испытания по методу брусков.

Согласно рис. 40, кривые, полученные при испытаниях по методам огневой трубы и штабеля, имеют склонность выравниваться при большом содержании соли, тогда как в случае испытания по методу закрытого штабеля скорость изменения результатов остается одинаковой. Значительно большая горючесть образцов пропитанной древесины в этом случае объясняется более жесткими условиями испытаний по методу закрытого шта-

белька: мощным тепловым импульсом, создаваемым горелкой Мекера, положением образцов в штабелке, способствующим взаимному обогреву, наличием трубы, создающей тягу. Показатель — продолжительность горения образцов, — наблюдаемый после удаления пламени горелки или после переноса образцов из печи (в испытании брусков) является менее точной величиной (см. рис. 43). Этот показатель не характеризует интенсивности горения и определяется визуально, в связи с чем возможны различные его толкования.

Продолжительность самостоятельного горения зависит от многих условий проведения опыта и, в частности (например, при испытании по методу штабелка), от месторасположения образцов, вырезанных из непропитанных участков древесины.

Несмотря на эти недостатки, показатель продолжительности самостоятельного горения используется на практике в качестве дополнительного критерия при сравнительной оценке эффективности огнезащитной обработки. Это объясняется тем, что указанный показатель непосредственно отражает горючесть образца.

Необходимо отметить, что условия испытаний по двум методам штабелков более благоприятны вследствие лучшей аккумуляции тепла для продолжительного горения и тем самым — получения более достоверных результатов по этому показателю, чем испытания в огневой трубе.

Использование показателей — % несгоревшей площади поперечного сечения образца и, тем более, времени его сквозного прогорания, как это предлагается в методах №№ 3, 6 и 9 (табл. 40), является мало целесообразным. Основанием для такого вывода служит тот факт, что скорость термического разложения по толщине материала при огнезащитной его пропитке или окраске почти не изменяется в сравнении с непропитанным образцом.

При нагреве материала выделяются (в месте нагрева) газообразные продукты разложения, которые вспыхивают при достижении определенной температуры.

В ряде методов момент вспышки или воспламенения, характеризующий временем от начала нагрева или величиной теплового импульса, используется в качестве единственного критерия эффективности составов. Указанный показатель, будучи зависимым от многих факторов, также имеет сомнительную ценность как точный измеритель эффективности огнезащиты. Основным его недостаток заключается в том, что момент вспышки не характеризует степени сопротивляемости материала к распространению пламени и самостоятельному горению.

Непоказательность определения момента вспышки для характеристики горения окрашенных и пропитанных образцов видна, например, из данных табл. 42 (опытные данные Чернова и Медведской).

Рецептура окрасочного состава		Момент вспышки при огневом испы- тании	Потеря ве- са образца в %	Примечание
связующее	наполнитель			
15-процентный раствор столяр- ного клея	Сланец 1 ч., микроасбест 2,5 ч.	48 сек.	14,9	Привес сухих составов на об- разцах одинако- вый
10-процентный раствор столяр- ного клея	То же	4 мин. 7 сек.	15,0	

Несмотря на одинаковую потерю веса образцами при испытаниях покрытий, практически мало отличающихся между собой, моменты вспышки получились значительно разнящимися друг от друга, что указывает на случайность этих показаний.

Более важным критерием качества огнезащиты является склонность к распространению пламени по поверхности материала. Силикатные покрытия, например, обладающие огнезащитными свойствами, в условиях нагрева быстро образуют трещины и пропускают продукты перегонки древесины, которые в месте действия источника поджигания воспламеняются. Однако вследствие хорошей адгезии силикатного покрытия и его негорючести распространение пламени по поверхности не наблюдается в противоположность, например, поведению масляной краски.

Огнезащитные свойства состава основываются как раз на его способности локализовать очаги горения, а не на отсутствии изменяемости защищенного материала в месте действия источника поджигания.

Исходя из наблюдающегося при всяком горении обугливания, делаются в ряде методик попытки его использования в качестве критерия распространения пламени. Объясняется это тем, что величину обугливания можно определять после опыта, в то время, как скорость распространения пламени по образцу необходимо измерять непосредственно в процессе опыта, причем это распространение подчас трудно наблюдать, так как оно происходит в ряде случаев скрытно или при видимом процессе довольно неравномерно. Оценку склонности к распространению пламени при помощи замера величины обугливания предлагается производить, например, согласно методике № 18 (см. табл. 40).

На неокрашенном испытуемой краской и окрашенном образцах определяются соответственно диаметры d_1 и D_1 площади

обугливания за время T_0 до воспламенения образцов и диаметры d_2 и D_2 через 10 сек. после их воспламенения (рис. 44).

Скорости распространения пламени для указанных образцов рассчитываются по формулам:

$$v_0 = \frac{d_2 - d_1}{20} \text{ и } v = \frac{D_2 - D_1}{20} \text{ см/сек.}$$

Из отношения $C_p = \frac{v}{v_0}$ определяется коэффициент распространения пламени на окрашенном образце.

Использование в качестве критерия распространения пламени величины обугливания является одним из способов весьма приближенного определения указанного показателя, ибо не всякий процесс обугливания приводит к горению. Активному обуг-

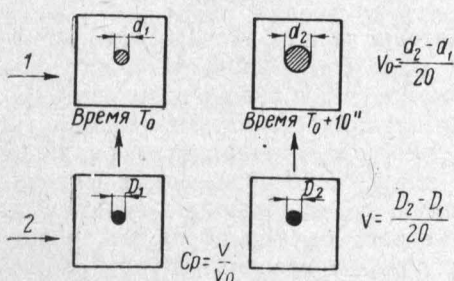


Рис. 44. Оценка эффективности огнезащитного состава по скорости распространения пламени по материалу:

1 — незащищенный образец; 2 — огнезащищенный образец.

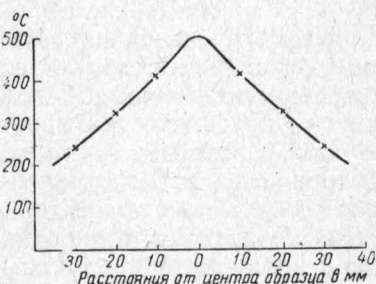


Рис. 45. Распределение температур на образце при испытании по методу № 18 (см. табл. 40).

ливанию подвергаются, например, хорошо огнезащищенные методом глубокой пропитки материалы, однако самостоятельно они не горят.

Трудно производить также измерение места обугливания на деревянном образце, так как не известно, что брать за основу измерения — поверхность или объем обугленной части, является ли поврежденное место сгоревшим или изменившим только цвет.

Неравномерность распределения температур на образце древесины при испытаниях (рис. 45) подтверждает всю сложность указанных измерений.

Более просто определять длину или площадь обугливания на тканях, где переугливание происходит на всю толщю материала. Под длиной обугленного участка ткани понимается наибольшее расстояние от конца образца, подверженного действию пламени, до конца поврежденной зоны, легко отделимой от образца.

Площадью обугливания является участок ткани, легко удаляемый без какого-либо физического усилия с образца.

Для оценки эффективности огнезащитных составов на тканях указанные критерии оказались более пригодными, чем в случае деревянных образцов.

Сравнительно неплохая фиксация различия в огнезащитных свойствах химических веществ и изменения этих свойств в зависимости от количеств вводимых антипиренов определили наибольшее на практике применение методов огневой трубы и штабелька для оценки эффективности огнезащитных составов по отношению к древесине. Необходимо отметить, что метод огневой трубы более чувствителен, чем метод штабелька.

С помощью первого метода можно со значительно меньшим количеством образцов установить различие в способности к воспламенению и горению непропитанной древесины разных пород или одной и той же породы, но с различной влажностью; различие в эффективности разнообразных химических веществ; степень изменения огнезащитной эффективности при изменении количества антипирена.

В пределах одной породы древесины, для отдельных досок, обработанных примерно равным количеством огнезащитного средства, можно получить при испытании по методу огневая труба примерно равные проценты потери веса. В методе штабелька испытывается не один, а несколько образцов, выложенных в виде подобия конструкции. В результате пламя от горения одного элемента воздействует на соседний и вызывает его горение. Увеличение факторов, влияющих на процесс горения (концентрация защитных веществ, неоднородность образца древесины и качества ее пропитки, местоположение недостаточно пропитанных образцов в штабельке, условия аккумуляции тепла и др.) вызывает значительное колебание результатов испытаний по сравнению с методом огневой трубы. Наряду с использованием методов огневой трубы и штабелька для испытаний пропитанной разными веществами древесины первый метод успешно применяется также для сравнительной оценки огнезащитных свойств покрытий. Более жесткие условия испытаний по методу огневой трубы (образец находится в вертикальном положении, и источник поджигания действует одновременно на всю небольшую торцовую его поверхность) способствуют получению правильной в большинстве случаев оценки огнезащитных свойств красок и обмазок.

Недостатком этого вида испытаний покрытий является небольшая поверхность образца, имеющего размер $10 \times 10 \times 150$ мм (выбор этого размера обусловлен легкостью поджигания образца). Мало развитая поверхность образца, равная 62 см^2 (удельная поверхность $4,1 \text{ см}^2$ на 1 мл объема), может способствовать проявлению огнезащитных свойств тем покрытием, у которого адгезия с древесиной меньше, чем когезия частиц состава. В результате образующийся из покрытия панцырь в условиях испытаний может противостоять действию источника

поджигания. В действительности же, как отмечалось выше, огнезащитные свойства покрытия зависят в значительной мере от степени его сцепления с защищаемым материалом. Учитывая указанный недостаток, наряду с методом огневой трубы для испытания огнезащитных свойств покрытий необходимо применять дополняющий его метод — метод фанерных образцов. В этом случае используются расположенные под углом 35° фанерные образцы размером $70 \times 150 \times 4$ мм, имеющие общую поверхность 228 см^2 и удельную поверхность $5,4 \text{ см}^2$ на 1 мл объема.

Вследствие более развитой поверхности образца легче проявляются недостаточные адгезионные свойства покрытия. Его отставанию от поверхности древесины и разрушению способствуют выделяющиеся газообразные продукты разложения материала и повышенные температуры.

Применение одного метода фанерных образцов для оценки огнезащитных свойств красок и обмазок также недостаточно. Это объясняется наличием покрытий, у которых адгезионные свойства выше, чем когезионные. В более жестких условиях испытаний по методу огневой трубы такие покрытия (например, глино-битумные) могут показать отрицательные результаты по огнезащите в противоположность получаемым положительным данным испытаний по методу фанерных образцов.

Простота двух дополняющих друг друга методов огневых испытаний, отсутствие расхождений получаемых данных с результатами полигонных испытаний, где применяются опытные макеты с более развитой поверхностью, известная универсальность этих методов, позволяющих испытывать образцы, защищенные способом пропитки и окраски, определили успешное их применение в практической работе. Ниже приводится подробное описание этих методов, а также ряда других, которые наиболее часто упоминаются в тексте книги и используются в работе ЦНИИПО.

Методы огневой трубы и фанерных образцов

В табл. 40 упоминается метод большой огневой трубы (см. п. 16), где испытываемый деревянный образец имеет размеры $10 \times 20 \times 1000$ мм. Неудобство работы с таким большим образцом в лабораторных условиях, а также известная его неоднородность способствовали более широкому применению метода малой огневой трубы, страдающего в меньшей мере отмеченным недостатком, так как размеры образца равны $10 \times 10 \times 150$ мм.

В качестве основного критерия в методе огневой трубы используется потеря веса образцом. Она определяется во времени, характеризуя динамику горения образца, а также как средняя величина за время опыта.

Показателем, наиболее простым в определении и поэтому наиболее широко используемым в методике, является средняя потеря веса в % за время опыта.

Необходимо отметить, что потеря веса, выраженная в % (% потери веса определяется из соотношения абсолютной потери веса образцом после испытаний к его первоначальному весу), является более чувствительной мерой оценки степени огнезащиты материала, чем абсолютная потеря веса. Это следует, например, из результатов испытаний в огневой трубе пропитанных деревянных образцов, где получаемые абсолютные потери их веса меньше разнятся в зависимости от породы древесины, нежели относительные потери веса [5].

Для оценки огнезащитной эффективности красок и обмазок по указанным методам [29]готавливаются фанерные образцы размером $70 \times 140 \times 4$ мм и сосновые образцы размером $10 \times 10 \times 150$ мм. Фанерные образцы вырезаются из листов березовой фанеры, не имеющей сучков и трещин; сосновые образцы — из древесины с влажностью 7—9% (вырезаются вдоль волокон)¹.

Для проверки огнезащитных свойств пропиточных составов используется заболонная часть древесины². Для проверки огнезащитных свойств красок и обмазок могут применяться образцы из заболони и ядра.

Образцы не должны быть смолистыми и иметь торцовые и боковые трещины.

На подготовленные и взвешенные образцы наносят со всех сторон согласно рекомендуемой технологии испытуемый состав. Привес сырого покрытия на каждый образец должен соответствовать предусмотренному технологией расходу покрытия на 1 м^2 .

Образцы, окрашенные покрытием, не содержащим органических растворителей, до испытаний выдерживаются в комнатных условиях (при температуре не ниже 18—20° и относительной влажности воздуха не выше 70%) в течение двух недель, а образцы, окрашенные покрытием, содержащим органические растворители, — в течение трех недель. В процессе выдержки образцов их периодически взвешивают. Образцы считаются пригодными для испытаний при условии выдержки их в течение положенного срока и колебания веса не более 0,5% при интервале между взвешиваниями не менее двух суток.

Необходимость длительной сушки образцов, окрашенных покрытием, содержащим органические растворители, обуславливается тем, что они в отличие от воды прочно удерживаются целлюлозными материалами [30].

¹ Стандартизация исследований при влажности древесины 7—9% устанавливает условия испытаний более суровые, чем это имеет место в большинстве случаев практического использования древесины.

² Ядровая древесина значительно хуже пропитывается.

Для огневых испытаний берут 12 фанерных и 12 сосновых образцов.

В качестве огневого импульса используется пламя газовой или спиртовой горелки.

Газовая горелка применяется с диаметром верхнего отверстия 7 мм. Высота пламени должна быть 40 мм, температура 1000—1100°.

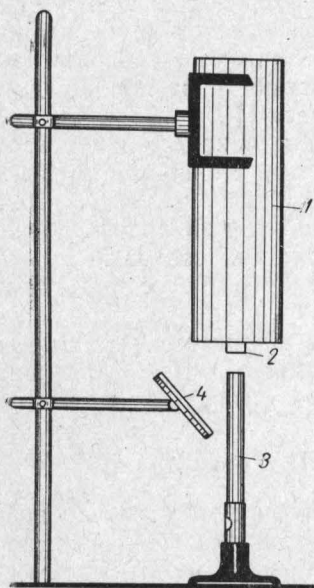


Рис. 46. Испытание образцов методом огневой трубы:

1 — труба; 2 — образец; 3 — горелка; 4 — зеркало.

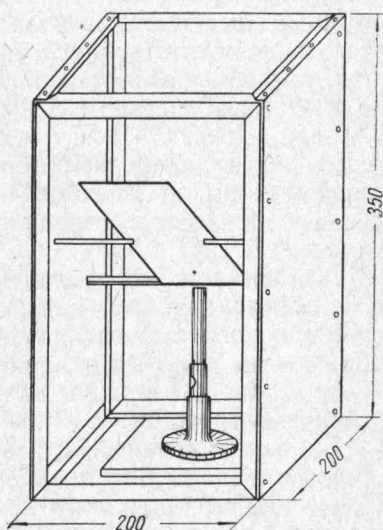


Рис. 47. Испытание методом фанерных образцов.

Спиртовая горелка применяется следующих размеров: диаметр горелки — 70 мм, высота — 30 мм, диаметр верхнего отверстия горелки — 5 мм. Высота пламени должна быть 55 мм, температура 900—950°.

Для сжигания 12 образцов в спиртовую горелку заливают 30 г спирта.

При огневом испытании по методу огневой трубы испытуемый сосновый образец подвешивают вертикально в трубе из черной жести длиной 165 мм и диаметром 50 мм (рис. 46). Под образец, выдвигающийся из трубы на 5 мм, подводят пламя газовой или спиртовой горелки.

Расстояние от верхней кромки горелки до образца составляет 10 мм.

Время выдержки образца в пламени газовой горелки равно 1 мин., а в пламени спиртовой горелки — 1 мин. 30 сек.

По удалении горелки фиксируют продолжительность самостоятельного горения и тления образца.

При огневом испытании по методу фанерных образцов испытуемый фанерный образец устанавливают в наклонном положении, под углом 35° к горизонтальной поверхности между двумя параллельными железными стенками (рис. 47). Под образец на расстоянии 20 мм от нижнего торца подводят пламя газовой или спиртовой горелки. Расстояние от верхней кромки горелки до образца составляет 10 мм. Время выдержки образца в пламени газовой горелки равно 2 мин., а в пламени спиртовой горелки — 2 мин. 30 сек.

По удалении горелки фиксируют продолжительность самостоятельного горения и тления образца.

Оценка огнезащитных свойств покрытия производится по проценту потери веса образцом при огневом испытании, определяемому взвешиванием образца до и после испытания. Расчет потери веса производится по формуле:

$$П = \frac{H - O}{H} \cdot 100, \quad (1)$$

где: $П$ — потеря веса при горении в %;

H — вес образца до испытания в г;

O — вес образца после испытания в г.

Покрытие считается удовлетворяющим требованиям по огнезащите, если потеря веса для каждого образца при испытании по методу огневой трубы и фанерных образцов не превышает 20%¹.

Допускается по одному выпад в потере веса для каждого метода.

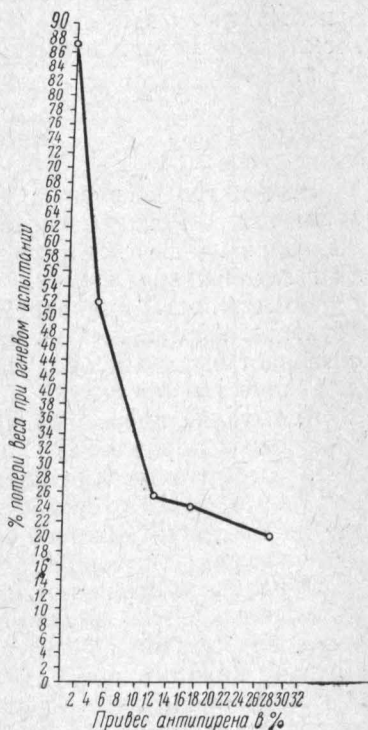


Рис. 48. Кривая зависимости потери веса от содержания диамонийфосфата в образцах древесины (испытание по методу огневой трубы).

¹ Потеря веса не более 20% принимается потому, что наблюдающееся в этом случае обгорание образца ограничивается главным образом областью непосредственного действия на него источника поджигания.

При оценке по методу огневой трубы эффективности составов, применяемых для огнезащитной пропитки древесины, образцы готовят и испытывают указанным выше способом. Разница заключается лишь в продолжительности действия источника поджигания, которая в данном случае равняется 3 мин.

Получаемая зависимость между потерей веса и количеством огнезащитного вещества $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, содержащегося в древесине, для метода испытания в малой огневой трубе показана на рис. 48.

Метод штабелька

Этот метод в связи с его меньшей чувствительностью по сравнению с методом огневой трубы находит применение главным образом для контроля качества пропитки материала в заводских условиях.

Возможность одновременного испытания в штабельке 20 образцов, вырезанных из разных мест пропитанного материала, позволяет быстро проводить испытание средней пробы и оценивать качество пропитки.

Испытание древесины на огнезащищенность производится следующим образом [29].

Из отобранных для испытания деталей вырезают 40 образцов размером $10 \times 10 \times 150$ мм с таким расчетом, чтобы не менее одной грани каждого образца в продольном его направлении являлось наружной гранью детали.

Образцы высушивают до влажности не выше 13—15% и укладывают по 20 образцов в виде штабеля на лабораторный кольцевой штатив по четыре в ряд, с таким расчетом, чтобы образцы каждого последующего ряда были перпендикулярны образцам предыдущего ряда. Расстояние между наружными сторонами крайних образцов должно составлять 150 мм, а между образцами — около 37 мм.

В лабораторную выпаривательную чашку с внутренним диаметром 93 мм наливают 10 см³ бензина и устанавливают ее под середину испытуемого штабеля. Расстояние от верхних краев чашки до низа штабеля должно быть равно 50 мм.

По окончании всех подготовительных операций бензин в чашке поджигают. С момента полного сгорания бензина по секундомеру отмечают время самостоятельного пламенного горения штабеля, а также время тления после исчезновения пламени.

Потеря веса штабеля определяется в % по формуле (1).

Огнезащитная пропитка древесины считается удовлетворительной при двукратном испытании, если продолжительность отдельно самостоятельного пламенного горения и тления не превышает 30 сек. и потеря веса получается не более 20%.

Метод горелки

Для огневого испытания ткани, пропитанной разными веществами, применяется в основном метод горелки. Качественное определение по этому методу заключается в воздействии пламени газовой горелки указанной ниже характеристики на угловую часть вертикально расположенного (по длине) образца ткани размером 150×30 мм в течение 30 сек. По удалении из пламени горелки наблюдается склонность образца к самостоятельному пламенному горению и тлению.

При отсутствии распространяющегося пламенного горения и наличия тления производится количественное определение склонности образца к тлению.

Это определение сводится к следующему: сухой, пропитанный испытываемым составом образец ткани размером 155×45 мм выдерживается перед испытанием в течение 24 час. в помещении с относительной влажностью воздуха 65% и температурой 20° . Эта выдержка вызвана необходимостью исключить различия во влагосодержании образцов, обусловленные меняющейся влажностью воздуха.

Искусственная сушка оказалась непрактичной, так как ткань быстро поглощает влагу.

Перед испытанием образец закрепляется в П-образной рамке (рис. 49), состоящей из двух металлических створок, подвешивается вертикально, и с нижнего торца к нему подводится пламя высотой 40 мм с температурой $1000-1100^\circ$ от газовой горелки (внутренний диаметр верхнего среза горелки 7 мм).

Расстояние от верхней кромки горелки до нижнего края образца равняется 30 мм.

Время выдерживания образца в пламени составляет 30 сек.

По удалении горелки фиксируется продолжительность самостоятельного пламенного горения и тления образца.

Показателями при оценке степени эффективности огнезащиты ткани служат также процент потери веса образца при огневом испытании, определяемый взвешиванием образца до и пос-

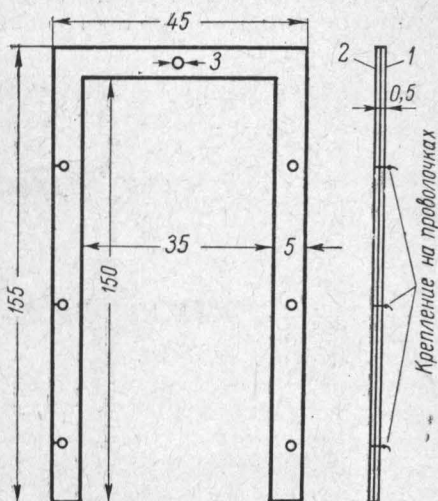


Рис. 49. Металлическая рамка для огневых испытаний ткани, состоящая из двух створок (1—2), между которыми крепится ткань.

ле испытания, и площадь вытлевания образца, измеряемая планиметром.

Метод фильтров

При разработке и апробировании различных комбинаций огнезащитных пропиточных средств необходим такой лабораторный метод, который позволил бы быстро, при воспроизводимости условий опыта и однородности исходного материала получать необходимые сравнительные данные.

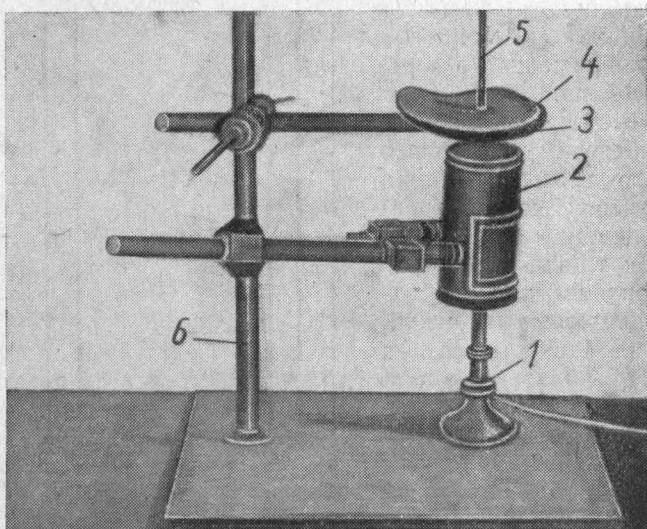


Рис. 50. Прибор для огневых испытаний по экспресс-методу:

1 — горелка; 2 — железная трубка; 3 — кольцо штатива; 4 — бумажный фильтр; 5 — платиновая проволока; 6 — штатив.

С этой целью предложен следующий экспресс-метод [31]. Сухие обеззоленные бумажные фильтры $\varnothing 9$ см и весом около 0,5 г пропитываются путем погружения раствором испытуемых веществ. Пропитка считается законченной, как только вся поверхность фильтра смачивается раствором, на что требуется около 2—3 сек. После просушки фильтры поджигаются пламенем газовой горелки.

Для предохранения пламени от действия токов воздуха выше отверстия горелки устанавливается на штативе железная трубка $\varnothing 35$ мм, высотой 95 мм (рис. 50). Над трубкой укрепляется кольцо штатива, на которое кладутся испытываемые фильтры, предварительно надетые на платиновую проволоку, свернутую на одном конце в виде восьмерки. Кольцо штатива передвигается вверх или вниз и устанавливается на такой вы-

соте от трубки, где обеспечивается температура 650°. При этой температуре фильтр выдерживается 5 сек. Затем наблюдается склонность фильтра к самостоятельному пламенному горению и тлению и определяется потеря веса.

Достоинствами метода является возможность быстрой оценки наличия огнезащитных свойств у различных веществ.

Следует учитывать, однако, что оценка эта не окончательная, так как сравнительно низкая температура при испытаниях и горизонтальное расположение образца приводят к тому, что эффективные огнезащитные вещества, как, например $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, обеспечивают огнезащиту при концентрациях солей, явно недостаточных (5% от веса фильтра). При вертикальном расположении фильтров, имеющих указанный привес соли, наблюдается их самостоятельное горение.

Вещества, отобранные как огнезащитные по экспресс-методу, подлежат дальнейшей проверке по методам огневой трубы, горелки, термоллиза.

Метод термоллиза

Для количественной оценки эффективности огнезащитных пропиточных веществ предложен автором метод термоллиза. Этот метод основан на том, что в одинаковых условиях испытаний более легко воспламеняемые и горючие целлюлозные материалы должны легче газифицироваться и образовывать большее количество углекислоты.

Рекомендации по использованию углекислоты в качестве мерила горючести топлива приводятся в ряде статей [32, 33].

Метод термоллиза заключается в испытании образцов пропитанного материала в электрической муфельной печи 1 (рис. 51), в условиях одновременного действия на всю его поверхность высоких температур.

На основании анализа выделяемых газообразных продуктов разложения образцов на углекислоту, пересчитываемого с учетом данных по газификации на тепловой показатель, устанавливается эффективность огнезащиты материала тем или другим веществом или степень его горючести. Камера сжигания печи 2, сделанная из керамики, представляет по форме параллелепипед с размерами 100×180×280 мм и внутренним объемом 5 л. Камера помещается в асбестовой изоляции, причем температура внутри камеры обеспечивается электроподогревом ее наружных стенок, на которые намотана проволока из специального сплава 3.

Для обеспечения отвода газов в центре задней стенки камеры сделано отверстие, через которое проходит фарфоровая трубка 4 $\varnothing_{\text{сн}}$ 15 мм и длиной 1000 мм. Эта трубка на 210 мм вдавливается внутрь камеры.

Для обеспечения более полного сгорания продуктов разло-

жения и увеличенного выхода углекислоты в фарфоровую трубку с конца, выдающегося в камеру сжигания, вводится свернутая в трубку медная сетка 5, которая подвергается предварительному окислению. Печь соединена с системой фильтров и шестью аспирационными бутылками 6. В аспирационных бутылках находится подкисленная на метилоранж вода, содержащая 0,5% фенола.

Перед каждым опытом вся система проверяется на герметичность.

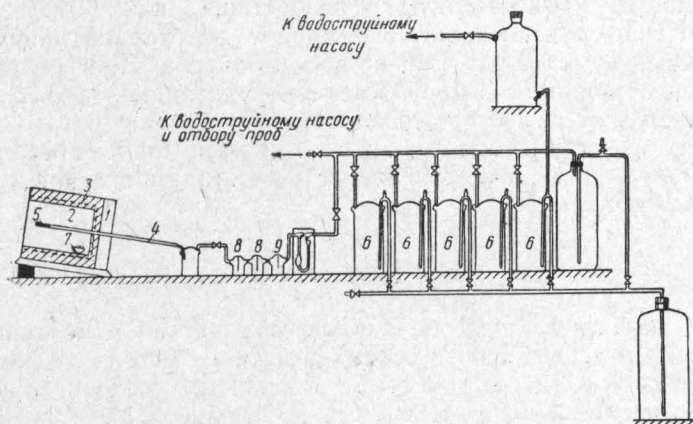


Рис. 51. Установка для испытания материалов на огнезащиту по методу термоллиза:

1 — муфельная печь; 2 — камера для сжигания из керамики; 3 — электронагреватели; 4 — фарфоровая газоотводящая трубка; 5 — окисленная медная сетка; 6 — аспирационные бутылки; 7 — фарфоровая чашка с образцом; 8, 9 — система фильтров для газов.

Испытуемый образец размером $10 \times 30 \times T$ мм (T — толщина образца), весом не более 1,5 г подвешивается в центре полусферического каркаса, сделанного из нихромовой проволоки $\varnothing 1$ мм. Каркас с образцом помещается в фарфоровую чашку 7 и вместе с ней при помощи специального приспособления вносится в камеру печи с заданной температурой, где устанавливается в строго фиксированном месте.

Образующиеся при сжигании газы отсасываются со скоростью примерно 1 л/мин через фильтры¹ последовательно в аспирационные бутылки.

Длительность нахождения образца в печи равняется 30 мин.

Определение углекислоты в аспирационных бутылках производится абсорциометрическим методом.

¹ Фильтры применяются для исключения возможности попадания газообразных продуктов разложения антипиренов в аспирационные бутылки, что может затруднить в ряде случаев анализ на содержание в них углекислоты.

Расчет производится согласно следующей формуле:

$$q = Q \frac{a \cdot 30}{H \cdot U \cdot T \cdot G}, \quad (2)$$

где: q — сравнительное количество теплоты¹ в кал/мин, выделяющееся в условиях опыта из 1 г материала;

Q — теплотворная способность материала в кал/г;

a — содержание CO_2 в г в аспирационной бутылке;

H — навеска образца в г;

U — максимальное количество CO_2 в г, образующееся из 1 г испытуемого материала при полном сгорании;

T — продолжительность аспирации газа в бутылку в мин.;

G — продолжительность газификации материала (время горения) в мин. при данных условиях опыта.

Величина Q определяется методом сжигания в калориметрической бомбе. Величина U определяется также путем сжигания материала в калориметрической бомбе с последующим переводом газа в аспирационную бутылку и анализом его на углекислоту абсорбциометрическим методом.

Величина G определяется следующим образом. Образец материала, подготовленный так же, как и в основном опыте, вносится в печь и выдерживается там разные промежутки времени при определенной температуре. Время, в течение которого происходит выгорание всей органической части материала, принимается за период газификации.

Эффективность огнезащиты и горючесть материала оцениваются в этой методике по среднеарифметической величине q , рассчитанной для фазы активного развития реакции горения, наиболее полно характеризующей данными анализа газов, собираемых в течение 5 мин. в первых трех аспирационных бутылках.

Чем меньше получаемая величина q , тем более высокими огнезащитными свойствами обладает исследуемое вещество и менее горючим является защищаемый материал.

2. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОЖАРООПАСНОСТИ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методы испытаний на макетах

В разделе III показано, что условием возникновения любого пожара является возгорание или самовозгорание отдельных материалов.

Загораясь и распространяя огонь, горючие материалы способствуют переходу пожара в следующую стадию, где существ-

¹ Термин «сравнительное количество теплоты» употребляется с целью подчеркнуть, что в опыте определялось не все количество выделяемой материалом теплоты, а только часть его, используемая для сравнения.

венное влияние на его развитие оказывает степень огнестойкости несущих и ограждающих конструктивных элементов.

Одним из условий снижения горючести применяемых материалов является их огнезащитная обработка.

Приведенные выше лабораторные методы испытаний позволяют в сравнительных условиях выявить наиболее эффективные огнезащитные составы. Однако для инженерно-технических работников часто остается неясным, где на практике можно применять обработанные указанными составами материалы.

В соответствии с этим считалось необходимым установить связь полученных результатов при лабораторных испытаниях с характером защиты в условиях пожара в здании.

Высокая стоимость огневых опытов в зданиях значительно сужала возможность их проведения. Поэтому в большинстве случаев полигонные испытания проводятся на различных макетах. В качестве источника поджигания используются главным образом керосин и дрова. Горение дров обеспечивает менее воспроизводимые результаты опытов вследствие влияния на этот процесс влажности, плотности, размеров, формы укладки, калорийности, которая меняется в зависимости от содержания, например, смолы в дровах (табл. 43) [34] и т. п.

Таблица 43

Порода древесины	Смолистость в %	Высшая теплотворная способность абсолютно сухого материала в ккал/кг	Разница в %
Сосна	2,4	4872	—
	13,5	5323	9,26
	20,0	5645	15,8
	45,3	6253	28,4

К факторам, оказывающим влияние на скорость и интенсивность горения при лабораторных испытаниях, добавляются в условиях полигонных испытаний метеорологические факторы — условия погоды, которые могут изменяться даже в течение одного испытания.

Несмотря на указанные недостатки, сравнительные макетные испытания все же в большей степени, чем лабораторные, воспроизводят условия, возникающие в комплексе на пожаре, и позволяют наряду с оценкой в лаборатории более правильно судить о поведении огнезащищенного материала, представляющего в этом случае сочетание конструктивных элементов, а не отдельно взятый образец.

При испытании конструктивных элементов имеется возможность учесть также влияние на огнезащиту деформации собственно материала; внутренних напряжений, возникающих в элементе в результате разницы между термическими свойствами

отдельных его узлов, а также между материалом и, например, защищающим покрытием; отсутствия защиты элемента со стороны, не подвергаемой действию источника поджигания; характера распространения пламени и других моментов.

Из методов, применяемых в качестве полигонных, укажем для примера следующие.

Метод макета клетки

Изготавливают из несмолистой сосновой древесины с влажностью не более 10% шесть макетов клеток. Устройство и размеры макета клетки показаны на рис. 52.

В случае испытания огнезащитного покрытия два макета окрашивают испытуемым составом согласно рекомендуемой технологии. Привес сырой краски на макет должен соответствовать предусмотренному технологией расходу покрытия на 1 м^2 .

Макеты, окрашенные неатмосфероустойчивыми покрытиями, выдерживают в комнатных условиях (температура $18-20^\circ$, относительная влажность воздуха — не выше 70%) в течение двух недель, а макеты, окрашенные атмосфероустойчивыми покрытиями, — в течение месяца, после чего их взвешивают и подвергают огневым испытаниям.

Подбор оптимального заряда поджигающего средства производят на четырех контрольных неокрашенных макетах следующим образом: во внутренний угол макета устанавливают противень размером $180 \times 200 \times 50 \text{ мм}$, в который заливают керосин. Макеты последовательно поджигают различными количествами керосина, переходя от большего заряда к меньшему. Наименьшее количество керосина, которое еще обеспечивает полное сгорание контрольного макета, принимается за оптимальный заряд.

Необходимость подбора оптимального заряда поджигающего средства обуславливается зависимостью полигонных испытаний*

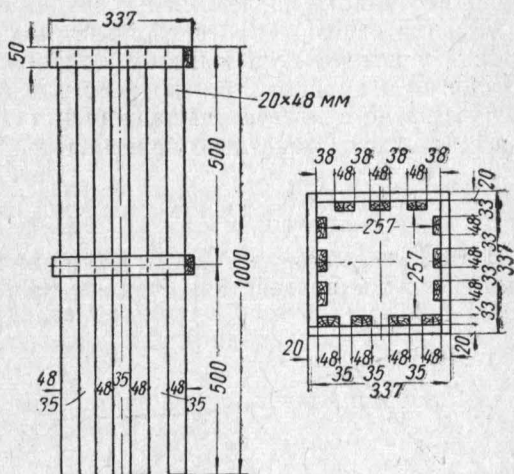


Рис. 52. Макет клетки из несмолистых досок для полигонных огневых испытаний.

ний, как указывалось выше, от метеорологических факторов. Применение одного и того же заряда для всех испытаний без учета этих факторов может привести к диаметрально противоположным явлениям; к сохранности всех испытываемых макетов или к их сгоранию.

Два макета, окрашенные испытываемым покрытием, поджигают по способу, указанному выше, оптимальным количеством керосина, фиксируя:

- 1) продолжительность горения керосина;
- 2) момент загорания макета;
- 3) момент интенсивного горения макета;
- 4) момент разрушения макета;
- 5) прекращение горения макета;
- 6) состояние макета после прекращения горения;
- 7) вес макета после огневых испытаний.

Оценка огнезащитного свойства покрытия производится по проценту потери веса макетом при огневом испытании. Расчет потери веса производится по формуле (1).

Покрытие считается выдержавшим испытание, если потеря в весе каждого макета не превышает 30%.

Метод макета домика

Испытание проводят на деревянном макете—подобии строения, а огневое воздействие создают при помощи поджигающих средств (зажигательные термитные бомбы, термитные шашки, жидкое или отвержденное горючее и т. п.).

Для полигонных испытаний изготавливают шесть макетов, из которых два имеют испытываемый состав; остальные четыре макета — контрольные — их используют для подбора оптимального заряда. Устройство и размеры макета показаны на рис. 53. Материал — несмолистая сосновая древесина,

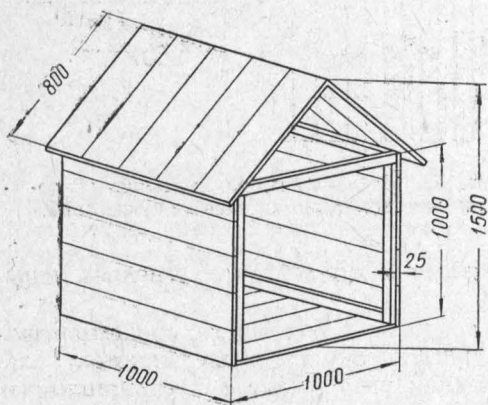


Рис. 53. Эскиз макета домика для полигонных огневых испытаний.

влажность которой не должна превышать 10%.

В случае испытания покрытия его наносят со всех сторон на макет по принятой технологии, причем предварительно зашпаклевают тщательно все щели. Оптимальный заряд под-

жигающего средства подбирают, последовательно поджигая контрольные макеты различными количествами зажигательных бомб, термитных шашек, жидкого или отвержденного горючего и т. п., переходя от большего заряда к меньшему. Наименьшее количество поджигающего средства, которое еще обеспечивает полное сгорание контрольного макета, принимают за оптимальный заряд для испытания. При поджигании макетов с испытуемым покрытием отмечают (во времени от начала огневого воздействия) горение поджигающего средства; возгорание макета, интенсивное горение и разрушение его; прекращение горения.

Кроме того, при испытании отмечают состояние макета после прекращения горения и прочие явления.

Покрытие считается выдержавшим испытание, если при горении поджигающих веществ не наблюдалось распространения пламени по поверхности макета и если через 10 мин. после сгорания поджигающего средства пламя исчезало.

Аналогичным путем определяют эффективность пропиточных составов, но в качестве источника поджигания используется при этом такое количество керосина или других зажигательных веществ, при котором сгорает макет, защищенный методом окраски.

Опытами установлено, например, что если предельной силой огневого воздействия, которому способен сопротивляться защищенный наиболее эффективными красками или обмазками деревянный макет размером $1 \times 1 \times 1,5$ м, являются 5 кг термита, то для аналогичного макета из огнезащищенной методом глубокой пропитки древесины эта цифра возрастает до 15 кг.

Общие методы испытаний твердых материалов на пожароопасность

Приведенные методы полигонных испытаний, несмотря на их укрупненный масштаб, все же носят сравнительный характер, и данные таких опытов затруднительно непосредственно использовать на практике для определения областей применения огнезащищенных целлюлозных материалов.

В целях облегчения решения поставленной задачи следует исходить из того факта, что огнезащищенные целлюлозные материалы применяются в практических условиях наряду с другими материалами и часто служат в качестве их замены. При наличии общих методов испытаний всех твердых материалов на пожароопасность получаемые в этом случае единые критерии для оценки дадут возможность разработать нормативные требования и на огнезащищенные целлюлозные материалы.

¹ Способ получения отвержденного горючего. К 1 л керосина при постоянном перемешивании приливают 150 мл 20-процентного раствора канифоли в бензине. В полученный раствор небольшими порциями добавляют аммиак до полного отверждения керосина.

Попытки использования указанных выше методов сравнительного определения огнезащитных свойств составов (по отношению к древесине и ткани) для оценки пожароопасности разных твердых материалов не дали в целом положительного результата в силу присущих этим методам недостатков.

К числу основных недостатков относится оценка испытаний по результатам визуальных наблюдений и количественным показателям, связанным с определениями продолжительности процесса во времени и процента потери веса. Визуальные наблюдения и фиксирование времени не позволяют оценить интенсивность горения разных материалов в условиях испытаний.

Процент потери веса также не является характерным показателем в случае испытания минерализованных органических материалов, материалов, газифицирующихся без видимого горения, и других материалов, которые в лабораторных условиях самостоятельно не горят.

Ограниченная применимость приведенных выше методов для оценки горючести материалов видна на примере испытания по методу огневой трубы изоляционной древесноволокнистой плиты, огнезащитной покрытием БХЗМ, древесины, огнезащитной составом МС 1 : 1 по способу глубокой пропитки, и минеральной пробки.

В условиях испытаний по методу огневой трубы образцы указанных материалов ведут себя примерно одинаково.

При более мощных тепловых воздействиях, встречающихся на практике, изоляционная плита и минеральная пробка сгорают, а древесина не горит, а только обугливается. Учесть же по характеру обугливания степень горючести, как указывалось выше, не представляется возможным. Очевидно, требуется более объективный показатель для измерения горючести материалов.

Одним из таких показателей является количество теплоты, выделяемое испытываемым образцом (стр. 42).

Для оценки пожароопасности материалов недостаточно, однако, знания только одного показателя горючести материалов. Для составления такой характеристики требуется определить целый ряд параметров, к которым относятся:

- 1) склонность к возгоранию¹;
- 2) температурные показатели пожароопасности материалов (температуры воспламенения, самовоспламенения, тления при самовозгорании, температуры самонагревания);
- 3) склонность к самовозгоранию.

Зависимость характера протекания процесса горения твердых тел от целого ряда факторов не позволяет ограничиться одним или двумя параметрами при изучении пожароопасности

¹ Термины «возгорание» и «возгораемость» употребляются для того, чтобы подчеркнуть, что горение материала возникает под влиянием внешнего источника поджигания с $t_n^0 > t_c^0$ (см. рис. 7).

материалов. Для полной их характеристики необходимо иметь данные по всем параметрам. Однако в конкретных практических условиях использования материалов степень пожароопасности может характеризоваться каким-то одним, преобладающим по значению в данных условиях показателем.

Так, например, каменный уголь при непосредственном действии источника поджигания является по сравнению с древесиной менее пожароопасным материалом. При хранении же в условиях комнатной температуры уголь способен в отличие от древесины самовозгораться и поэтому более пожароопасен.

Если в какой-то степени сравнительные методы по оценке эффективности огнезащитных составов могли бы быть использованы для определения склонности материалов к возгоранию, то для определения остальных параметров они оказались во все непригодными. В связи с этим разработаны специальные методы по оценке пожароопасности материалов, описание которых приводится ниже.

Полученные по этим методам результаты не расходятся с имеющимися данными о поведении материалов в условиях реальных пожаров.

Методы определения возгораемости материалов

Для определения возгораемости относительно однородных материалов¹ (к ним относятся также целлюлозные материалы, защищенные по методу пропитки) применяются методы калориметрии и огневой трубы. Оценка возгораемости материалов не во всех случаях является самоцелью. Она производится также для определения степени сопротивляемости поджиганию конструкций, изготовленных из этих материалов.

В тех случаях, когда конструкции изготавливаются из относительно однородных материалов одной группы возгораемости, можно считать с известной степенью приближения группу возгораемости конструкций соответствующей группе возгораемости материалов.

Например, конструкции, изготовленные из негорючих или трудногорючих материалов, являются, соответственно, негорючими или трудногорючими.

Приводимые ниже лабораторные методы определения возгораемости материалов позволяют в разобранных выше случаях оценивать также и возгораемость конструкций.

При изготовлении конструкций с сочетанием материалов разных групп возгораемости (например, древесина, огнезащи-

¹ Под относительно однородными материалами понимаются материалы, образцы которых, вырезанные или отобранные из любой части материала, практически не отличаются или мало отличаются по горючести между собой.

щенная малярными покрытиями, и др.) такая возможность оценки при помощи указанных методов в основном исключается.

В этих случаях рекомендуется проведение испытаний конструктивных элементов по специальной методике (стр. 156).

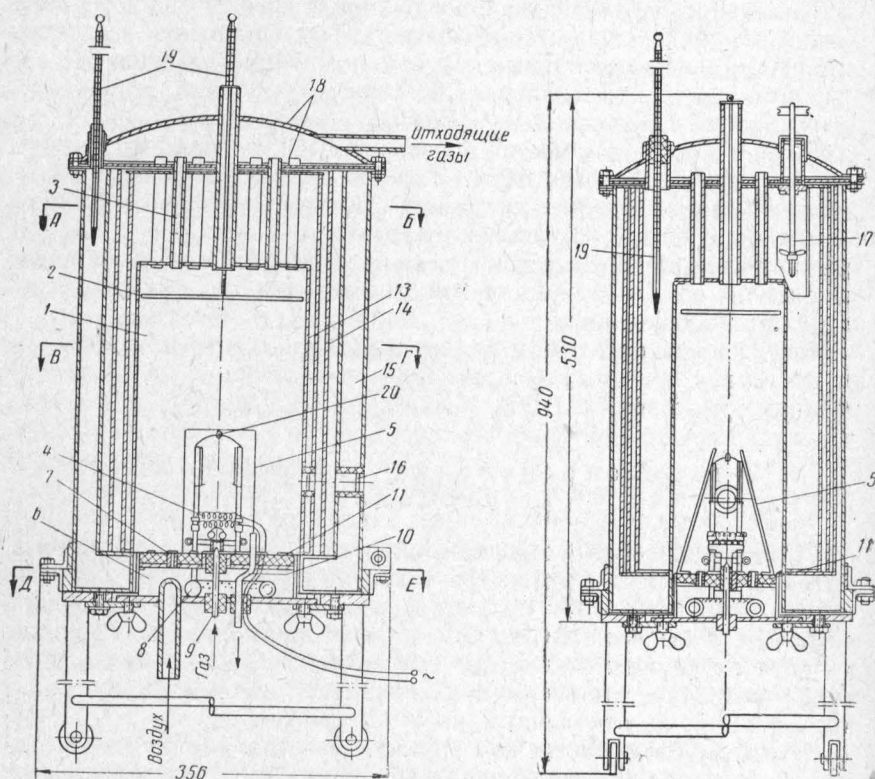


Рис. 54. Разрез прибора (калориметра) для определения возгораемости материалов:

1 — огневая камера; 2 — отбойная перегородка; 3 — газоотводящие трубки; 4 — электронагреватель; 5 — отражательные пластинки; 6 — нижняя крышка калориметра; 7 — воздухопроводящие трубки; 8 — воздушный барботер; 9 — газовая горелка; 10 — трубка для присоединения к манометру; 11 — изоляция; 12 — каучуковые пробки; 13 — внутренняя водяная рубашка; 14 — экран; 15 — наружная водяная рубашка; 16 — смотровое стекло; 17 — мешалка; 18 — верхние крышки; 19 — термометры; 20 — место для подвески образца.

Метод калориметрии. Сущность методики, которая может применяться и для определения эффективности огнезащитных веществ, заключается в местном воздействии источника поджигания (пламя газовой горелки и электронагреватель) на образец, подвешенный вертикально в специальном калориметре (рис. 54).

При этом определяется в условиях, способствующих нор-

мальному горению, зависимость между тепловым импульсом¹ $q_{\text{и}}$ и количеством выделяемого образцом тепла $q_{\text{тэо}}$.

Схема установки по определению возгораемости материалов методом калориметрии приведена на рис. 55.

Подготовка к испытаниям: из испытываемого материала вырезаются образцы размером 35×75 мм в количестве 12 шт. Толщина образцов берется равная толщине материала, но не более 10 мм.

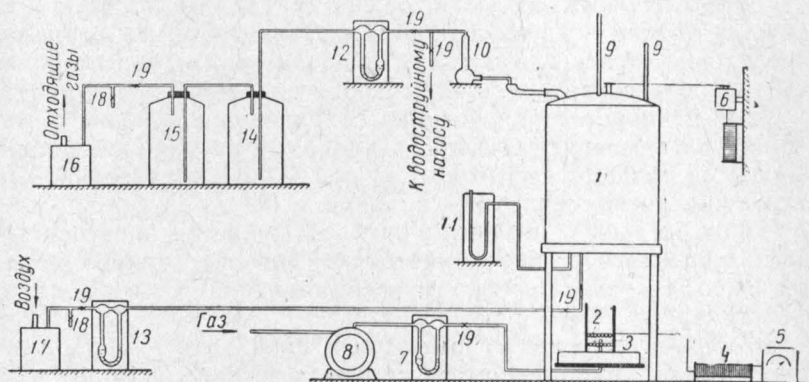


Рис. 55. Установка для определения возгораемости материалов по методу калориметрии:

1 — калориметр; 2 — электронагреватель; 3 — газовая горелка для зажигания образца; 4 — реостат; 5 — ваттметр; 6 — электромотор к мешалке калориметра; 7 — реометр для газа, поступающего в горелку; 8 — газовые часы; 9 — термометры; 10 — фильтр отходящих газов; 11 — манометр для контроля за давлением в калориметре; 12 — реометр для отсасываемых газов; 13 — реометр для подаваемого воздуха; 14, 15 — промывная и буферная бутыли для отходящих газов; 16 — вакуум-насос; 17 — воздушодувка; 18 — регулировочные краны на воздушной и вакуумной линиях; 19 — перекрывающие краны.

Для тонких листовых материалов (пленки, ткань и др.), вес которых, при соответствии указанным выше размерам, получается меньше 1,5 г, допускается испытывать сразу несколько образцов, сложенных вместе и закрепленных в П-образной рамке. Ее форма и размеры, за исключением длины, равной 80 мм, соответствуют рамке, изображенной на рис. 49.

Отбор образцов для испытаний производится обязательно из разных мест испытываемого материала, имеющего влажность не более 10%.

Перед испытанием каждый образец материала, непосредственно или будучи помещенным в П-образную рамку (для тонких и свертывающихся материалов), подвешивается в вертикальном положении в центре электронагревателя 4 (см. рис. 54)

¹ Под тепловым импульсом понимается величина произведения мощности источника поджигания, выраженная в ккал/мин, на продолжительность его действия в мин.

мощностью 450 в. Расстояние нижнего торца образца от кромки горелки 9 должно равняться 8 мм.

В калориметр заливается дистиллированная вода, устанавливается термометр для замера ее температуры и пускается в ход мешалка. Крышка прибора с электронагревателем и образцом вставляется в нижнюю часть огневой камеры калориметра и закрепляется.

После проверки герметичности установки включаются в работу воздухоподушки и вакуум-насос 16 и 17 (см. рис. 55) и устанавливается подача воздуха в прибор в количестве 30 л/мин при регулировке отсоса газов таким образом, чтобы в огневой камере прибора создавалось разрежение порядка 3 мм вод. ст.

Опыт начинается при условии сохранения в течение 5 мин. постоянной температуры воды в калориметре или постоянной небольшой разницы ее с температурой в наружной водяной рубашке при очень медленном подъеме.

Проведение испытаний. Включается электронагреватель, и через 10 сек. пускается в горелку калориметра 9 (см. рис. 54) газ. Момент его воспламенения отмечается по секундомеру.

Во время опыта снимаются показания: ваттметра 5 (см. рис. 55) термометра для замера температуры воды в калориметре 19 (см. рис. 54) и реометра для замера расхода газа 7 (см. рис. 55).

В течение всего опыта ведется наблюдение за показаниями реометров для воздуха и отсасываемых газов 12 и 13 (см. рис. 55), а также манометра прибора 11 (см. рис. 55). В случаях отклонения давления в огневой камере прибора от установленного до опыта, осуществляется дополнительная регулировка количеств подаваемого воздуха и отсасываемых газов.

Продолжительность опыта определяется периодом с момента включения электронагревателя до установления равномерного спада температуры воды в калориметре в течение 5 мин.

Испытание на возгораемость состоит из ряда опытов, в которых используется каждый раз новый образец и варьируется тепловой импульс.

Опыты проводятся в направлении получения максимальной величины соотношения $\frac{q_{m\text{эо}}}{q_u}$, которое характеризует возгораемость материала. Допускаемые расхождения между параллельными испытаниями в калориметре лежат в пределах $\pm 7,5\%$.

Величина $q_{m\text{эо}}$ вычисляется по следующей формуле:

$$q_{m\text{эо}} = a \Delta t^\circ - q_u, \quad (3)$$

где: a — коэффициент прибора, определяемый в тарировочных опытах (без образца), связанных с установлением зависимости между величиной перепада тем-

температур воды в калориметре и расходом тепла электронагревателем в ккал;
 Δt° — максимальная разность температур воды в калориметре;
 q_u — тепловой импульс, определяемый по следующей формуле:

$$q_u = 861,1 \cdot \frac{W_s \cdot \tau}{1000 \cdot 60} + q_{газа} \cdot L \tau_1, \quad (4)$$

где: W_s — мощность электронагревателя в вт;
 τ — время действия нагревателя в мин.;
 $q_{газа}$ — калорийность газа в ккал/л, определяемая в калориметре;
 L — расход газа в л/мин.;
 τ_1 — время подачи газа в мин. (с момента воспламенения).

Получаемая из испытаний величина соотношения $\frac{q_{тэо}}{q_u}$ позволяет сравнительно просто, как видно из нижеприведенных данных, классифицировать материалы по группам возгораемости применительно к требованиям противопожарных норм.

$\frac{q_{тэо}}{q_u} = 0$ — группа несгораемых материалов;

$\frac{q_{тэо}}{q_u} \leq 0,5$ — группа трудносгораемых материалов;

$\frac{q_{тэо}}{q_u} > 2,1$ — группа сгораемых материалов. В состав этой группы входят все незащищенные целлюлозные материалы.

Наряду с указанными группами методикой предусматриваются также показатели для группы трудновоспламеняемых материалов, характеризующиеся величинами соотношения $\frac{q_{тэо}}{q_u}$ от 0,5 до 2,1 и отсутствием самостоятельного горения при испытании этих материалов по методу огневая труба (см. ниже). Необходимость выделения материалов с такими свойствами в особую группу определяется тем, что примерно 80% пожаров возникают от действия сравнительно малокалорийных источников поджигания, и применение трудновоспламеняемых материалов, к которым относится, например, древесина, огнезащитная специальными красками, может способствовать самолокализации очага горения и предотвращению тем самым возможности возникновения пожара.

Метод огневой трубы. Учитывая необходимость подчас грубой оценки возгораемости и горючести материалов на производственных участках, не приспособленных для более точных испытаний, предусматривается наряду с методом калориметрии про-

стой и быстрый метод огневой трубы. Этот метод позволяет определять только группу сгораемых материалов.

Испытания по методу огневой трубы проводятся аналогично описанию, приведенному на стр. 137—38, с той только разницей, что образцы вырезаются в количестве 6 шт. размером 35×150 мм. Для тканей и листовых материалов, способных свертываться и помещаемых поэтому в П-образную рамку (см. рис. 49), размер образцов установлен 45×155 мм.

Толщина образцов берется равная толщине материала, но не более 10 мм. Для испытания сыпучих материалов применяется корзиночка, сшитая из марли (вес 1 м^2 — 40—60 г) по шаблону размером $35 \times 150 \times 10$ мм¹.

Образец подвергается воздействию пламени газовой горелки в течение 2 мин. Материалы, характеризующиеся наличием самостоятельного горения и тления более 1 мин. и имеющие потерю веса более 20%, относятся к группе сгораемых материалов.

Методика испытания конструктивных элементов на возгораемость

Анализ явлений, происходящих при распространении пламени во время пожара, позволяет считать, что нагревание материалов происходит главным образом путем излучения, а не конвекции. Поэтому в нижеприводимой методике сравнительных испытаний конструктивных элементов на возгораемость, предложенной С. И. Таубкиным и Н. С. Никитиной, используется в качестве источника поджигания наряду с открытым пламенем и энергия тепловой радиации.

Для получения теплового потока применяется чугунный экран 2 размером $1,3 \times 1,3$ м (рис. 56), закрепленный в печи I с нефтяным отоплением и нагреваемый с одной стороны топочными газами до температуры 850° .

По достижении этой температуры экран подготовлен для испытаний.

Перед каждым опытом при помощи тепломера № 1, установленного на том же расстоянии, на котором располагается испытываемый образец (0,3 м), определяются сравнительная мощность источника поджигания и возможные тепловые импульсы.

Тепломер № 1, представляет собой щит размером $2,5 \times 1,5$ м из алюминия. Поверхность щита, обращенная к печи, имеет слой изолирующего материала. В нижней части щита, на площади, соответствующей площади экрана, установлены в пяти вырезах керамические пластинки размером $150 \times 150 \times 6$ мм.

¹ Для исследования сыпучих материалов в методе калориметрии применяется корзиночка размером $35 \times 75 \times 10$ мм.

В каждой пластинке с обеих сторон укреплены заглубленные в ней (до одного уровня с поверхностью пластинки) горячие спай хромель-копелевых термопар, подключенных к гальванометру.

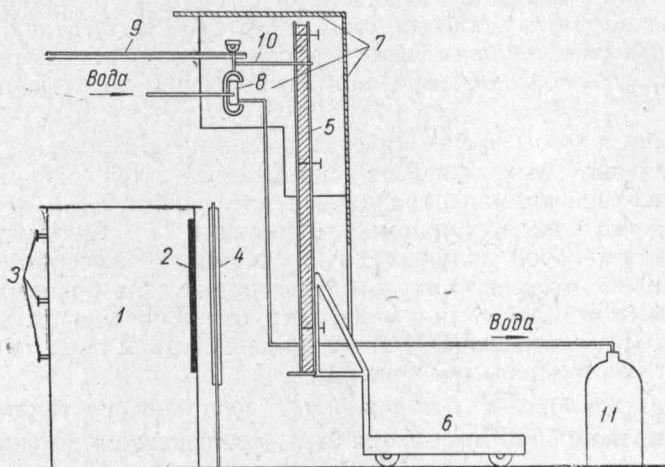


Рис. 56. Установка по определению возгораемости конструктивных элементов:

1 — печь; 2 — чугунный экран; 3 — форсунки; 4 — изолирующий щит; 5 — образец и рама для его крепления; 6 — тележка для передвижки образца; 7 — направляющие щиты (для отходящих газов); 8 — термомер № 2; 9 — направляющие, по которым передвигается термомер № 2; 10 — планка, фиксирующая постоянное расстояние термомера № 2 от образца; 11 — мерная бутылка.

Сравнительная мощность источника поджигания, характеризующаяся количеством тепла в ккал, прошедшего за 1 мин. через керамическую пластинку площадью в 1 м², рассчитывается по следующей формуле:

$$Q = \frac{\lambda \cdot \Delta t}{\delta \cdot 60}, \quad (5)$$

где: Q — количество тепла, прошедшее через пластинку, в ккал/м² мин.;

λ — коэффициент теплопроводности пластинки в ккал/м · час · град;

Δt — средняя разность температур поверхностей пластинки;

δ — толщина пластинки в м.

Тепловой импульс источника поджигания подсчитывается по формуле:

$$q_u' = Q \cdot \tau, \quad (6)$$

где: q_u' — тепловой импульс в ккал/м²;

Q — см. формулу (5);

τ — время действия источника поджигания в мин.

Подготовленный образец 5 конструктивного элемента (например, перегородка), имеющий размеры $1,5 \times 2,5$ м (толщины образца соответствуют размерам, применяемым на практике), устанавливается перед экраном 2, закрытым щитом 4, на предусмотренном для опыта расстоянии от него. Испытание начинается с момента удаления щита; при этом к выделяющимся газообразным продуктам периодически подносится пламя горящего ватного тампона, смоченного в керосине, до их воспламенения.

В процессе опыта фиксируется во времени температура воды, входящей и выходящей из тепломера № 2 (8), расположенного у верхней кромки образца (на расстоянии 0,3 м от него), и количество воды, собираемое в мернике 11. Тепломер № 2 представляет собой полую медную коробку размером $1250 \times 100 \times 30$ мм, имеющую внутри перегородки и на боковых стенках, размером 100×30 мм медные трубки для подвода и отвода воды. Для уменьшения теплового воздействия печи тепломер снабжен алюминиевыми экранами.

Расчет количества тепла в ккал, воспринятого тепломером № 2 от испытываемого образца q'_{mzo} , производится по формуле:

$$q'_{mzo} = G \cdot c \cdot \Delta t' - q_x \cdot \tau', \quad (7)$$

где: G — количество воды, прошедшее через тепломер № 2 в процессе опыта, кг;

c — теплоемкость воды в ккал/град · кг;

$\Delta t'$ — средняя разность температур воды, входящей и выходящей из тепломера;

q_x — количество тепла, воспринимаемое тепломером от печи в единицу времени, в ккал/мин. Устанавливается специальными опытами без образца;

τ' — время действия источника поджигания (печи) при испытании образца в мин.

Испытание на горючесть состоит из нескольких опытов, в которых варьируется тепловой импульс.

В проводимых опытах визуально наблюдается склонность образца распространять пламя и определяется максимальная величина соотношения:

$$\frac{q'_{mzo}}{q_u} \cdot 10.$$

Для классификации конструктивных элементов используют те же показатели для групп возгораемости, какие применяются в лабораторных испытаниях (стр. 155).

Применение в качестве источника поджигания наряду с открытым пламенем и энергии тепловой радиации имеет место в методе отражательной печи, принятом за границей [12]. Этот

метод является стандартным и используется при испытании разных материалов на возгораемость.

Согласно указанному методу, испытание образца материала размером $1 \times 0,36$ м предусматривается в печи, излучающая вертикальная поверхность которой имеет размеры $0,9 \times 0,9$ м и температуру около 900° .

Образец длинной своей частью располагается в горизонтальном положении на таком расстоянии от излучающей поверхности, чтобы температура самой горячей его части составляла 500° , на расстоянии 460 мм от нее — 250° и на расстоянии 915 мм — 130° . Распределение температур в ме-

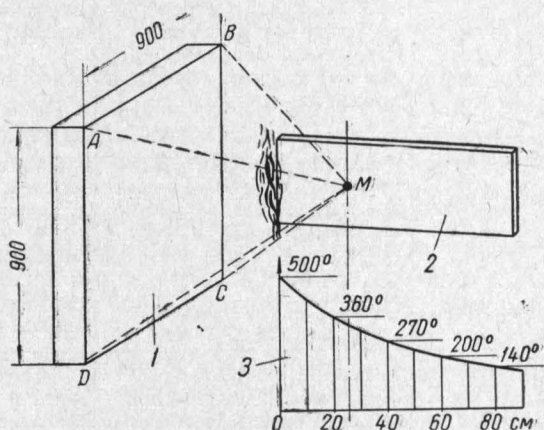


Рис. 57. Распределение температур на образце при испытании по методу отражательной печи: 1 — экран печи; 2 — образец; 3 — кривая распределения температур, действующих на образец.

сте, где ставится образец, производится согласно температурной кривой, показанной на рис. 57, причем эти температуры поддерживаются в процессе испытания постоянными. Выделяющиеся при разложении испытуемого образца газы поджигаются пламенем горелки, после чего наблюдают за скоростью распространения пламени. Указанная скорость и длина распространения пламени являются единственными критериями для отнесения материалов по горючести к одному из четырех классов (табл. 44).

Судя по приведенным данным [12], достоинствами метода отражательной печи являются:

- 1) сравнительная простота испытания и легкость наблюдения явлений горения;
- 2) одинаковость условий испытаний относительно однородных материалов и конструктивных элементов;
- 3) возможность испытания горючести собственно покрытий.

Классификация относительно однородных и конструктивных материалов по горючести

Классы	Длина распространения пламени	Допустимая скорость распространения пламени	Примерный перечень материалов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям	Область применения материалов
I	<150 мм	—	Асбест; доски, покрытые толстым слоем гипса или силиката; агломераты из древесных опилок и цемента; огнезащитная по методу глубокой пропитки древесина	Для лестниц, узких проходов. Могут применяться повсюду
II	<460 мм	<380 мм за 1,5 мин.	Дерево или фанера, покрытая огнезащитными красками; фенольные смолы, нанесенные на бумагу	Конструкции чердачных помещений и внутренних перегородок жилых помещений. Примечание. Не допускается для лестниц
III	<840 мм	<380 мм за 1,5 мин.	Фанера, покрытая обычной краской, неспособствующей распространению пламени; строевой лес, толстая фанера	Внутренняя обшивка и перегородки жилых помещений. Примечание. Не допускается для чердачных помещений
IV	>840 мм	>380 мм за 1,5 мин.	Тонкие фанеры, различная древесина, покрытая целлюлозными красками, просмоленный войлок	Материалы запрещены для применения во всех заданных

Недостатками метода являются:

- 1) визуальность наблюдений и оценки;
- 2) трудность определения момента воспламенения древесины.

Иногда незначительные блуждающие огни предшествуют воспламенению, иногда происходит зажигание у пламени горелки и затухание при ее удалении. Этому благоприятствует также горизонтальное расположение длинной части образца;

3) интенсивность горения образца может быть разная при одной и той же длине распространения пламени. Различие в интенсивности горения ничем не фиксируется;

4) на защитные свойства покрытий существенное влияние оказывает степень их деформации в условиях нагрева. Усилия, создающиеся на поверхности образца размером $0,36 \times 1$ м (разных толщин), могут не соответствовать усилиям, вызывающим в практических условиях деформацию покрытия.

Оценку возгораемости конструктивных элементов пытаются подчас производить одновременно при их испытании на огнестойкость. Такой способ не дает достаточных оснований для классификации материалов по группам возгораемости, так как оценка ее производится главным образом по наличию горения образца в месте действия источника поджигания (до наступления предела огнестойкости)¹ или с диаметрально противоположной его стороны (после наступления предела огнестойкости).

До наступления предела огнестойкости сгораемых конструктивных элементов их сторона, не подвергающаяся действию источника поджигания, может полностью сохраняться (например, в случае испытания конструктивных элементов типа перегородок), а сторона, на которую воздействует пламя испытательной печи, сильно обугливается. Поскольку вся поверхность этой стороны подвергается единовременному воздействию источника поджигания, не представляется возможным судить по остаточному, подчас быстро потухающему, локальному горению о склонности материала распространять этот процесс на неповрежденные участки испытываемого образца, что является важным при визуальной оценке возгораемости материалов.

При наступлении предела огнестойкости конструкции, например, для оштукатуренных деревянных перегородок наблюдается загорание незащищенной их стороны.

Такое поведение оштукатуренной перегородки может служить основанием для отнесения ее к группе сгораемых, что является также неправильным.

Использование для оценки возгораемости материалов — основного показателя, получаемого при испытаниях конструктивных элементов на огнестойкость, — их предела огнестойкости также не дает положительных результатов, так как сгораемые элементы могут иметь предел огнестойкости больший, чем некоторые несгораемые элементы.

Из приведенных в табл. 45 данных испытаний огнезащищенных и не защищенных деревянных перегородок [35] достаточно наглядно видно, что на предел огнестойкости влияют главным образом конструкция и толщина перегородок, а не степень их возгораемости.

¹ Пределом огнестойкости, определяемым в часах, называется сопротивление строительных конструкций воздействию огня до потери ими несущей способности и устойчивости, или до образования сквозных трещин, или до достижения температуры на противоположной от огня поверхности до 150° .

Тип перегородки	Толщина в мм	Привес ог- незащитно- го состава в %	Предел ог- нестойко- сти в мин.
Однослойная	19	8,2	9,4
Двухслойная	19	0	8,9
„	38	8,2	28,3
„	38	15,9	31,5
„	38	15,9	34,5
„	38	0	29,4
„	38	0	32,3
Дощатая основа, фанерная обшив- ка	54	17	62,9
То же	54	17,2	72,1
„	54	0	67,0

Методики определения температурных показателей пожароопасности материалов

Методика определения температур воспламенения, самовоспламенения и тления при самовозгорании. Принципы методики, применяемой для определения температур воспламенения и самовоспламенения, приведены в главе III.

Общий вид печи, на которой проводятся соответствующие испытания, и ее разрез показаны на рис. 58 и 59.

Методика испытаний сводится к следующему.

В реакционной камере печи обеспечивается оптимальная скорость подаваемого воздуха и создается постоянный температурный режим, при котором предполагается провести опыт. Постоянство режима обеспечивается контактным гальванометром и контролируется показаниями трех термопар №№ 2, 3, 5 (см. рис. 59).

Оптимальная скорость подаваемого в камеру воздуха устанавливается предварительными опытами, основанными на определении при разных скоростях воздуха минимальной температуры, при которой происходит воспламенение испытываемого материала, и наименьшей длительности этого процесса.

Подготовленный для испытаний образец помещается в корзиночку диаметром 35 мм и высотой 50 мм, сделанную из медной сетки. В момент отсоединения корпуса прибора 1 (см. рис. 58) от крышки 2 путем опускания его с помощью специального противовеса 3 корзиночка с образцом 4 подвешивается на крючок, закрепленный в крышке прибора.

Затем корпус прибора поднимается, образец вводится тем самым в реакционную камеру печи и начинается запись показаний термопар через 1 мин. При этом ведется визуальное на-

блюдение за поведением образца в реакционной камере через смотровое отверстие в крышке прибора, а также за выделением продуктов разложения материала на выходе из отводящего патрубка.

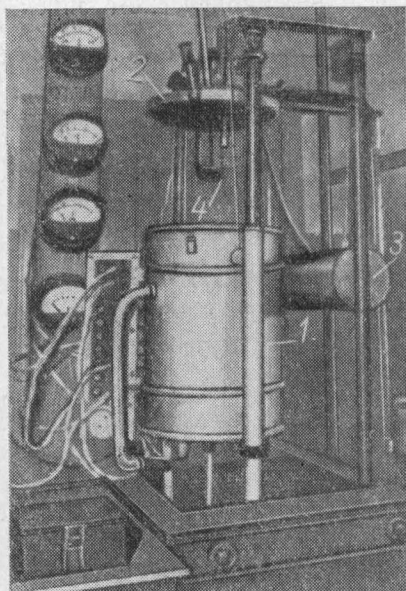


Рис. 58. Общий вид установки для определения температурных показателей пожароопасности материалов: 1 — корпус прибора; 2 — крышка прибора; 3 — противовес; 4 — корзиночка с образцом.

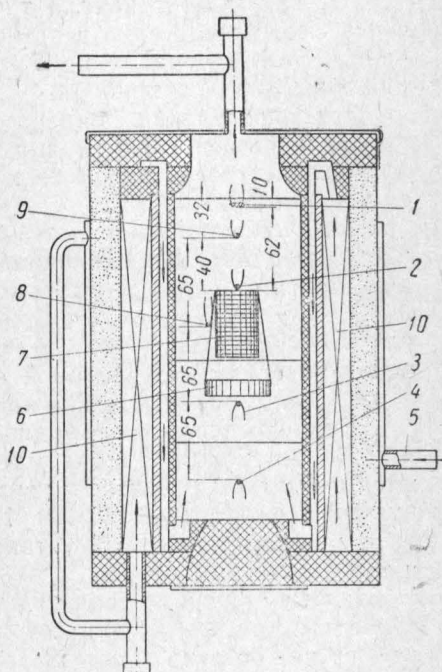


Рис. 59. Разрез печи для определения температурных показателей пожароопасности материалов:

1 — спираль мощностью 50 вт; 2 — термопара № 5 над образцом; 3 — термопара № 3; 4 — термопара № 4; 5 — штуцер для введения воздуха; 6 — противовес; 7 — образец; 8 — термопара № 2 (у боковой поверхности образца); 9 — термопара № 1; 10 — нагревательные спирали.

Фиксируется время начала появления интенсивного выделения дыма. В случае определения температуры воспламенения поджигание продуктов разложения испытываемого образца материала производится электроспиралью 1 (см. рис. 59), мощностью 50 в, включаемой и выключаемой через каждые 5 сек. Электроспираль крепится в камере над образцом, на расстоянии, при котором исключается влияние ее нагрева на показания термопар. Электроспираль готовится из нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм.

При включении и выключении электроспирали запись температур производится через каждые 30 сек., что дает возмож-

ность, кроме визуального наблюдения, отметить момент воспламенения образца по резкому повышению температуры, наблюдаемой по показаниям термопар №№ 5 и 2 (см. 2 и 8 на рис. 59).

Так как момент начала тления материала трудно заметить через смотровое стекло в крышке прибора, наблюдение за началом тления образца проводится при периодическом опускании вниз корпуса прибора.

При определении температур самовозгорания материалов, проявляющегося тлением или пламенным горением (самовоспламенение), проводятся те же наблюдения, только электро-спираль не включается.

Методика определения температуры самонагревания. Сущность методики, предложенной автором, сводится к определению максимального тепловыделения, которое может иметь место в результате реакций, происходящих в материале при той или иной температуре окружающей среды. Самая низкая температура среды, при которой обнаруживается тепловыделение, и является температурой самонагревания.

Методика испытания сводится к следующему.

Навески испытываемых материалов весом 3—4 г помещаются в бюксы и ставятся в термостаты с автоматически регулируемой температурой на 100, 110, 120 и 130°.

В каждом термостате устанавливаются шесть бюкс с одним и тем же материалом.

Нагрев образцов производится непрерывно; причем ежедневно вынимается из термостатов по одному бюксу и определяется вес остатка и его теплотворная способность.

Последнее определение производится в калориметрической бомбе по существующей методике [36].

На основе этих определений рассчитывается по нижеприводимой формуле максимальный тепловой эффект реакций, происходящих в материале при данной температуре:

$$q = \frac{Q_m \cdot G_m - Q_o G_o}{G_m}, \quad (8)$$

где: q — максимальный тепловой эффект в ккал/г;

Q_m — теплотворная способность материала до нагрева в ккал/г;

G_m — вес навески материала в г;

Q_o — теплотворная способность остатка в ккал/г;

G_o — вес остатка в г.

Нагрев образцов материалов в термостатах производится максимум в течение 6 месяцев. Если за это время при $t=130^\circ$ не наблюдается разложение материала с положительным тепловым эффектом или, наоборот, при $t=100^\circ$ имеет место тепловой эффект, дальнейшие опыты проводятся при более высоких или соответственно более низких температурах.

Методика определения склонности материалов к самовозгоранию

Методика основывается на принципах, описанных в главе III. Существо методики, предложенной автором, сводится к установлению зависимости между температурой окружающей среды, размерами образца испытываемого материала и временем до его самовозгорания.

Испытание материалов проводится следующим образом: в корзиночки, изготовленные из медной сетки и имеющие размеры $15 \times 15 \times 15$ мм; $30 \times 30 \times 30$ мм; $50 \times 50 \times 50$ мм; $75 \times 75 \times 75$ мм; $100 \times 100 \times 100$ мм; $125 \times 125 \times 125$ мм; $150 \times 150 \times 150$ мм; $200 \times 200 \times 200$ мм, помещаются образцы одного и того же материала с плотностью упаковки, применяемой на практике.

Для фиксирования продолжительности процесса нагревания образцов материалов до самовозгорания на корзиночки надевается специальный металлический браслет, к которому крепятся шесть хромель-копелевых термопар (рис. 60). Каждая из термопар замеряет температуру одной из стенок корзиночки. Вследствие хорошей теплопроводности ее материала возникающее местное самонагревание фиксируется термопарами и отмечается самопишущим гальванометром. При помощи браслета корзиночка подвешивается в термостате. Поддержание постоянной температуры в термостатах осуществляется при помощи терморегулятора.

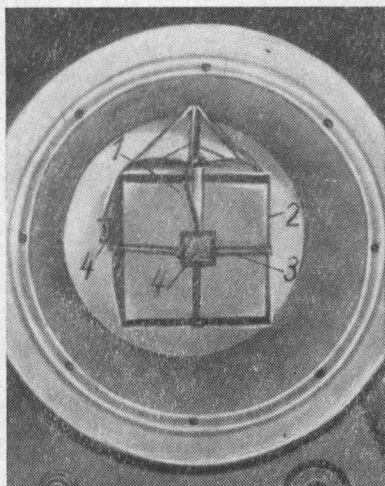


Рис. 60. Корзиночка с образцом в термостате:

1 — образец хлопка; 2 — корзиночка;
3 — браслет; 4 — термопары.

Для каждого размера одного и того же образца материала определяется в процессе испытания минимальная температура окружающей среды, при которой наблюдается в условиях опыта его самовозгорание, характеризующее резким подъемом температуры материала и наличием тления или пламенного горения. Одновременно определяется продолжительность процесса до самовозгорания испытываемого образца материала.

Графики, построенные на основе полученных данных в логарифмических шкалах, имеют вид прямых линий (см. рис. 24, 25) и отвечают уравнению вида $Y = AX^n$.

Приведенные методы испытаний дают возможность оценить в сравнении с другими твердыми материалами пожароопасность целлюлозных материалов, обработанных огнезащитными составами. Такая оценка в свою очередь облегчает разрешение вопроса практического применения огнезащищенных материалов.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава VI

ОГНЕЗАЩИТА ДРЕВЕСИНЫ

1. ДЕРЕВО КАК СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ И ПОВЕДЕНИЕ ЕГО В ОГНЕ

Несмотря на быстрое развитие техники, древесина представляет собой еще распространенный материал, применяемый в строительстве.

Причиной этому являются:

1) малый удельный вес: объемный вес древесины — в среднем $500\text{—}600 \text{ кг/м}^3$; объемный вес кирпича — в среднем 1800 кг/м^3 ; объемный вес железобетона в среднем 2400 кг/м^3 ; объемный вес стали 7800 кг/м^3 ;

2) слабая проводимость тепла;

3) высокая химическая стойкость;

4) хорошее поглощение вибраций и ударов;

5) незначительная изменчивость размеров при переменах температур.

Как видно из табл. 46 [1], коэффициент линейного расширения древесины вдоль волокон значительно меньше, чем у других материалов.

6) легкость обработки простыми инструментами;

7) возможность изготовления на месте строительства всех основных деталей;

8) широкое распространение древесины и возобновляемость ее запасов.

К числу свойств дерева, снижающих его применение в строительстве, относятся легкая воспламеняемость и горючесть.

Тем не менее в условиях развившегося пожара древесина

Таблица 46

Наименование материала	Коэффициент линейного расширения
Дуб красный	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Береза желтая	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Ель	$5,4 \cdot 10^{-6}$
Пихта	$3,7 \cdot 10^{-6}$
Медь красная	$17 \cdot 10^{-6}$
Железо	$11 \cdot 10^{-6}$
Бетон	$14 \cdot 10^{-6}$

меньше подвержена действию огня, чем ряд других строительных материалов; так, например, некоторые камни под действием высокой температуры и воды легко лопаются и рассыпаются, железные и стальные конструкции при температуре около 500° сильно деформируются и утрачивают нормальную прочность. По имеющимся данным [2], деревянные колонны квадратного сечения площадью 818 см^2 под нагрузкой $53,8 \text{ т}$ разрушались в огне через 50 мин.; стальные клепаные колонны из уголков разрушались через 11 мин. 15 сек.; огнестойкость железобетонных и стальных колонн в тех же условиях имела место в течение 6—8 час. только в том случае, если арматура и сталь-

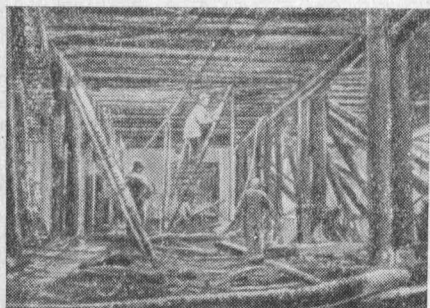


Рис. 61. Деревянные конструкции после пожара.

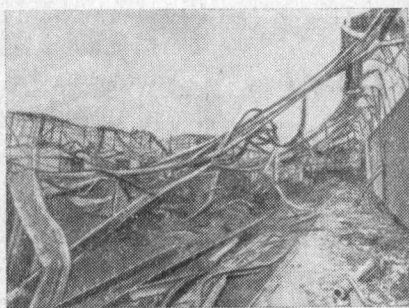


Рис. 62. Металлические конструкции после пожара.

ные профили были укрыты мощным (5—6 см) слоем защитной облицовки; с уменьшением ее толщины огнестойкость этих колонн быстро падала и приближалась к огнестойкости деревянных колонн. Довольно наглядное представление о поведении деревянных и стальных конструкций во время пожара дают рис. 61 и 62.

Деформация металлических конструкций обуславливается расширением материала при нагреве, что приводит при глухой связи концов балки со стенами к обрушению последних.

Уменьшение прочности древесины зависит главным образом от глубины обугливания; замедляющим фактором при этом являются высокие теплоизолирующие свойства образующегося слоя угля, влияющие на процесс дальнейшего переугливания древесины. Помимо этого, общая теплопередача на единицу веса древесины быстро падает с увеличением размеров элемента, что практически снижает возможность его сквозного переугливания с возрастом толщины. В результате несущая способность деревянной конструкции в огне сохраняется иногда очень долго, что облегчает борьбу с огнем внутри строения. При тушении водой не приходится опасаться деформаций деревянных конструкций. Обрызгивание водой, вызывающее в рас-

каленном железе внутренние напряжения, не изменяет или лишь незначительно изменяет свойства горящих деревянных элементов. Сравнительная огнестойкость некоторых деревянных элементов в условиях развившегося пожара и высоких температур не уменьшает значения недостатка, связанного со способностью дерева быть активным проводником пожара.

Частичное или полное устранение этого дефекта может быть достигнуто лишь огнезащитой древесины. Сущность задачи огнезащиты заключается в повышении сопротивляемости дерева огню путем ограничения возможности его самостоятельного горения и способности распространять пламя.

2. СПОСОБЫ ОГНЕЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ

В результате проводившихся исследований, связанных с огнезащитой древесины, был разработан ряд способов, которые в основном могут быть сведены к трем группам:

- 1) термоизолирующие одежды;
- 2) огнезащитные обмазки и краски;
- 3) огнезащитная пропитка (химический метод огнезащиты).

Термоизолирующие одежды

Если древесина не подвергается нагреву, то тем самым исключаются ее разложение с образованием горючих газов и горение. На этом принципе базируется применение термоизолирующих одежд, наносимых мокрым (штукатурка) и сухим (гипсовые плиты, асбест) способами.

Существенная защита дерева достигается уже сравнительно тонким слоем штукатурки. Результаты испытаний Американского бюро стандартов показывают, что деревянные колонны с поперечным сечением около 30×30 см, нагруженные сжимающим усилием 53,8 т, разрушались в печи через 35—50 мин., если на них не был нанесен защитный слой; защищенные же слоем цементного раствора толщиной $\delta = 25$ мм по металлической сетке и с зазором между штукатуркой и деревом в 20 мм разрушались лишь через 2 час. 15 мин., а защищенные слоем гипса толщиной 10 мм непосредственно по колонне — через 1 час. 13 мин.

В качестве более эффективной тепловой защиты, нежели обычная штукатурка, могут быть использованы термоодежды, предложенные проф. Некрасовым, и теплые штукатурки, предложенные проф. Костырко.

Как те, так и другие представляют собой штукатурные растворы, в которых песок заменен теплоизоляционным материалом, в качестве которого используются асбест и минеральные вещества неволокнистого строения — котельные и доменные гранулированные шлаки, кирпичная щебенка, щебенка

диатомитового кирпича и подобные им материалы. Качество и род вяжущего вещества (начиная от цемента и кончая глиной с добавкой известкового молока или теста) выбираются в зависимости от условий службы, влажности, требующейся прочности слоя и т. п.

Толщина слоев термоодежды и тепловой штукатурки обычно колеблется в пределах $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ см для первой и 3—7 см для второй.

Достоинствами термоизолирующих одежд типа штукатурки является предохранение дерева от непосредственного действия огня и защита его от нагревания внешним источником тепла.

Серьезными недостатками, существенно снижающими высокую огнезащитную эффективность штукатурки, являются: возможность ее преждевременного отслаивания и, в случае проникновения огня под штукатурку и термоодежду, создание благоприятных условий для возгорания древесины.

Первый недостаток может быть устранен увеличением связи штукатурки с защищаемым материалом. Лучшие результаты в этом отношении дает нанесение штукатурки по металлической сетке.

Второй недостаток можно устранить, практикуя применение термоизолирующих одежд в местах, доступных для наблюдения за ними. Это важно, потому что процесс обугливания, идущий под термоизолирующей одеждой, может оставаться незамеченным, пока через неплотности штукатурки не произойдут соединения с кислородом воздуха и загорание продуктов разложения.

Согласно существующей классификации конструктивных элементов по группам возгораемости [3], оштукатуренные или облицованные с двух сторон гипсовой сухой штукатуркой стены и перегородки относятся к группе трудносгораемых конструкций.

Такая классификация является правильной, в частности при облицовке гипсовыми плитами, только в случае беспустотных перегородок и прочного крепления с ними плит. При пустотелых перегородках они фактически оказываются защищенными лишь с одной стороны.

Испытания на возгораемость, проведенные Н. С. Никитиной на радиационной печи (стр. 156), показали, что деревянные перегородки, обшитые с одной стороны гипсовой сухой штукатуркой (толщина 10 мм), относятся к группе трудновоспламеняемых конструкций.

Огнезащитные краски и обмазки

Обмазка и покраска готовых конструкций специальными составами являются наиболее доступными средствами огнезащиты древесины.

В соответствии с условиями возможного применения огнезащитных красок или обмазок последние подразделяются на две основные группы: атмосфероустойчивые и неатмосфероустойчивые огнезащитные составы.

Требования, предъявляемые к покрытиям обеих групп, идентичны по огнезащитному действию и довольно резко различаются по ряду остальных свойств, которые должны обеспечить, независимо от условий работы покрытия, сохранность огнезащиты. Так, например, сохранность качества покрытия по дереву в условиях резкого изменения температур, действия капельно-жидкой влаги, ультрафиолетовых лучей и т. п. имеет первостепенное значение для атмосфероустойчивых огнезащитных составов. Этим объясняются неудачи, которые имели место при использовании составов второй группы в условиях воздействия атмосферных факторов (опыты Бабаева и других с составами на жидком стекле, использованными для огнезащитной окраски мостов).

Менее сложен вопрос разработки рецептуры для неатмосфероустойчивых покрытий, что обусловило большое количество предложенных рецептов.

Составные части огнезащитных красок и обмазок. Как отмечалось выше, качество огнезащитной краски (а также обмазки) обеспечивается прочностью и защитными свойствами пленки, образующейся на поверхности после нанесения одного или нескольких слоев краски. Прочность самой пленки в свою очередь зависит от свойств составных частей покрытия, которыми являются связующее, пигмент и наполнитель.

Назначение связующего вещества — обеспечить самопроизвольное затверждение красочной смеси с образованием негорючей или трудновозгораемой пленки; наполнителя — усилить требуемые свойства этой смеси, повысить огнезащитный эффект, водостойкость, пластичность и т. п.; пигмента — придать смеси определенный цвет.

Под огнезащитной краской понимается такая смесь связующего, пигмента и наполнителя, которая способна к самопроизвольному затвердеванию, причем образующаяся пленка может служить как для огнезащитных, так и для декоративных целей.

Огнезащитная обмазка отличается от краски меньшей прочностью пленки, толщиной наносимого слоя, более грубым размолотом наполнителей и отсутствием подчас пигментов. Обмазка для декоративных целей не используется.

В качестве связующего для огнезащитных красок и обмазок применяются: жидкое стекло; сульфитный щелок; минеральные связующие типа цемента, гипса, извести, глины; олифы; битумы, пеки, дегти в смеси с хлорпроизводными углеводородов; сложные и простые эфиры целлюлозы (нитроцеллюлоза, ацетил-целлюлоза, этил- и бензил-целлюлоза), искусствен-

ные смолы (хлорвиниловые фенол-формальдегидные, глифта-левые, карбамидные).

В качестве наполнителей употребляются: андезит, базальт, молотые доменные и мартеновские шлаки, зола, кокс, кирпич молотый, древесные опилки, гипс, мел, тальк, асбест и т. п.

Среди перечисленных наполнителей особо ценными свойствами обладает асбест, который благодаря своему волокнистому строению служит в пленке армирующим началом, увеличивающим тем самым прочность пленки.

Для улучшения физических свойств пленки на органических связующих и для придания ей пластичности в состав рецепта добавляют пластификаторы или смягчители, которыми являются, например, глицерин, совол (пентахлордифенил), трикрезил-фосфат и др.

Для получения окрашенной пленки, устойчивой при воздействии, например, щелочи, используются в зависимости от цвета следующие пигменты: белый цвет — литопон, цинковые белила; красный — сурик железный, мумия; желтый — охра, барий хромовокислый; зеленый — окись хрома; синий — ультрамарин; коричневый — умбра натуральная, пиролюзит; черный — сажа, графит.

Подавляющее большинство огнезащитных красок при нанесении на древесину закрывает ее текстуру и относится к кроющим покрытиям.

Прозрачное покрытие, не закрывающее, а, наоборот, подчеркивающее текстуру древесины и обладающее огнезащитными свойствами, получается пока на основе хлорсодержащих смол и, в частности, латекса сополимера винилиденхлорида и хлорвинила.

Рецепты огнезащитных красок и обмазок, их свойства и применение

Огнезащитные краски и обмазки объединяются в группы соответственно характеру связующего. К числу изученных в той или иной степени групп огнезащитных покрытий относятся: силикатные, хлоридные, карбамидные, сульфитно-целлюлозные краски, обмазки на основе простейших связующих (известь, суперфосфат), краски на масляной основе и на основе хлорорганических соединений.

Силикатные огнезащитные краски. Для огнезащитных силикатных красок в качестве связующего используется жидкое стекло, которое представляет собой в химическом отношении щелочную соль кремниевой кислоты. Состав жидкого стекла может быть выражен общей формулой:



где: R — калий или натрий;

n — переменная величина, изменяющаяся в пределах от 1 до 5.

Наряду с высокими огнезащитными свойствами силикатные краски обладают следующими существенными недостатками: слабой устойчивостью жидкого стекла к атмосферным факторам (дождь, дымовые газы), хрупкостью пленки, обуславливающей недолговечность покрытия на материалах и конструкциях, способных изменять размеры, вибрировать и т. п.

Вследствие указанных недостатков силикатные краски относятся к группе неатмосфероустойчивых.

Недостаточная водостойкость силикатных красок объясняется растворимостью в воде жидкого стекла. Для устранения этого недостатка к последнему добавляют вещества (например, мел), способствующие образованию водонерастворимых соединений. Таким образом можно получить краски, пленки которых не размываются водой.

Однако свойства таких красок после испытания на водостойкость не удовлетворяют требованиям на огнезащиту, что объясняется вымыванием водой непрореагировавшего жидкого стекла из покрытия.

Опытами установлено, что наилучшими огнезащитными свойствами обладает силикатная краска или обмазка, в которой жидкое стекло присутствует в избыточном количестве; без этого избытка неплавкая пленка покрытия при сильном нагревании дает трещины и обнажает защищаемую поверхность; избыточное же жидкое стекло, плавясь и вспучиваясь при нагревании, мешает образованию трещин.

Неустойчивость жидкого стекла как химического соединения, в результате чего оно разрушается при действии углекислоты воздуха, требует тщательной проверки качества рекомендуемых рецептур силикатных красок даже при применении их в условиях закрытых помещений.

Процесс разложения жидкого стекла представляется следующим образом: влага, оседающая на окрашенной силикатной краской поверхности, вызывает в верхнем слое частичное гидролитическое расщепление жидкого стекла на щелочь и кремниевую кислоту. Щелочь под действием углекислоты превращается в соду, которая белым налетом покрывает слой краски. Этот налет, в зависимости от состава рецепта, может явиться началом разрушения пленки краски. Исследуя причины появления белых пятен на окрашенной силикатной краской поверхности, И. П. Нерославская подтвердила роль углекислоты в этой реакции и сильное влияние на нее влаги. Вывод этот согласовывается с наблюдениями по образованию белых пятен и снижению огнезащитной эффективности жидкого стекла при выдерживании выкрасок силиката натрия в течение месяца при относительной влажности воздуха больше 65%.

Из составов жидкого стекла химически наиболее устойчивым является калийное, а наименее устойчивым — натриевое жидкое стекло; тем не менее последнее в силу экономических соображений широко применяется в рецептурах огнезащитных силикатных красок.

При изготовлении таких красок необходимо учитывать модуль¹ применяемых растворов жидкого стекла. Преимущественно употребляют модульные растворы с показателем не ниже 2,5.

С повышением модуля раствора жидкое стекло становится менее растворимым в воде и более устойчивым к действию углекислоты воздуха.

Для повышения устойчивости силикатных красок к действию влаги и углекислоты многими авторами был рекомендован метод фиксирования (закрепления) красок.

Метод сводится к обработке поверхности краски, после подсыхания растворами солей, взаимодействующих с жидким стеклом с образованием нерастворимых соединений — кремнекислых солей кальция, магния, цинка и др. Недостатком метода фиксирования является разделение пленки краски на два слоя: верхний — каменистый и нижний, содержащий большой избыток жидкого стекла. Коэффициенты теплового расширения и эластичности этих слоев различны. В результате пленка получается неустойчивой к колебаниям температуры; при нагревании такая пленка легко дает трещины. Образование трещин наблюдается и в процессе фиксирования вследствие некоторого сжатия верхнего слоя пленки из-за проходящих химических реакций.

Для улучшения свойств силикатных красок рекомендуются способы, связанные с нанесением на их поверхность бензолного раствора парафина [4] или введением в состав краски веществ, обладающих гидрофобными свойствами (совол, парафин, хлорпарафин и др.).

Как показали исследования С. И. Таубкина и Л. И. Клягиной, наилучшие результаты достигаются при введении в состав силикатной краски эмульсии хлорпарафина с использованием в качестве эмульгатора каолина (краска СК-ХЭМ). Введение неэмульгированного продукта приводит к неравномерному его распределению и нестабильным результатам при испытаниях. Опытами установлено, что для обеспечения хорошей устойчивости силикатного покрытия к действию углекислоты содержание хлорпарафина в краске должно составлять 4% (вес). Увеличение этого количества до 10% приводит к заметному снижению огнезащитных свойств покрытия.

¹ Под модулем жидкого стекла понимается показатель соотношения между числом молекул кремнезема (SiO_2) и основных окислов (Na_2O или K_2O).

Введение хлорпарафина в состав силикатной краски позволяет иметь цветные покрытия, обладающие повышенной стойкостью к действию углекислоты (рис. 63).

Полученные экспериментальные данные не дают основания считать, что защитная роль хлорпарафина заключается в придании покрытию гидрофобных свойств. Так, применение вместо хлорпарафина совола, парафина и их эмульсий (эмульгатор— каолин) не приводит к положительным результатам.

На силикатных покрытиях, содержащих указанные эмульсии, во влажной углекислотной среде образовывается белый налет.

Гигроскопичность силикатной краски с эмульсией хлорпарафина получается примерно такая же, как и для краски без эмульсии (рис. 64).

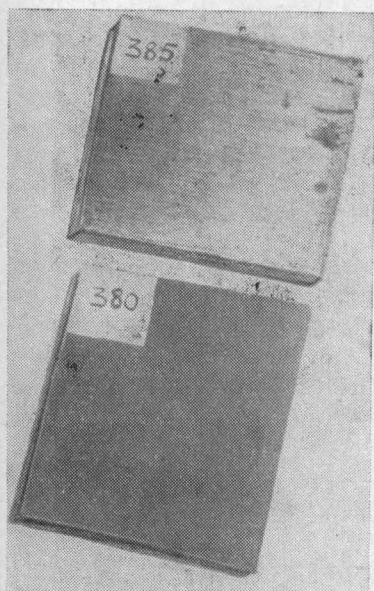


Рис. 63. Деревянные образцы, окрашенные силикатными красками коричневого цвета с добавкой хлорпарафиновой эмульсии (обр. 380) и без нее (обр. 385), после испытаний на ускоренное старение.

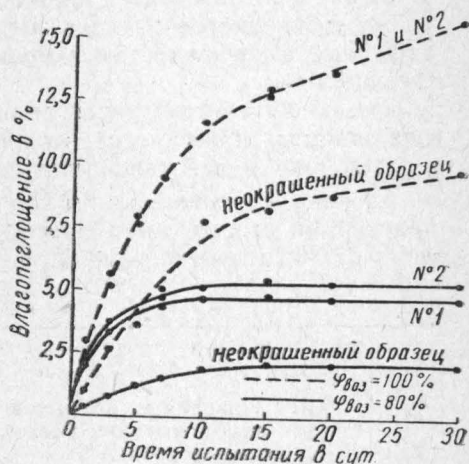


Рис. 64. Кривые влагопоглощения силикатных красок: № 1 — силикатная краска СК-ХЭМ, содержащая хлорпарафиновую эмульсию; № 2 — силикатная краска, не содержащая хлорпарафиновой эмульсии.

Возможность образования свободной соляной кислоты в результате гидролиза хлорпарафина дает основание считать, что в верхнем слое силикатного покрытия, непосредственно контактирующего с атмосферой, создаются условия, способствующие снижению щелочной реакции этого слоя до состояния, при котором не происходит взаимодействия с углекислотой.

Снижение щелочной реакции покрытия наблюдается на практике и качественно устанавливается по отсутствию розо-

вого окрашивания при нанесении на поверхность силикатного покрытия раствора фенолфталеина.

Правильность предположения подтверждается также работой С. И. Таубкина и М. Н. Колгановой по получению устойчивой к действию углекислоты силикатной краски СК-Л, содержащей литопон. Этот пигмент обладает слабо кислыми свойствами (водная вытяжка литопона имеет $\text{pH}=6,2$), что способствует изменению реакции поверхностного слоя покрытия.

Сравнительная легкость выделения кислоты хлорпарафином вызывает некоторое снижение огнезащитных свойств силикатного покрытия СК-ХЭМ в условиях попеременного действия повышенной влажности и температуры воздуха. В связи с этим применение покрытия СК-ХЭМ допустимо лишь в условиях сухих помещений (относительная влажность воздуха не более 70%) и комнатных температур.

Известно, что чем тоньше слой нанесенного покрытия, тем он лучше противостоит действию разрушающих агентов.

Это объясняется лучшим сцеплением такого покрытия с окрашиваемой поверхностью и меньшей подверженностью его растрескиванию.

Уменьшая толщину слоя силикатной краски, наносимого на защищаемую поверхность, можно получить более водостойкое и устойчивое к действию углекислоты покрытие.

Степень влияния толщины слоя покрытия (то же — привес краски) на его водостойкость и огнезащиту приведена в табл. 47 (опытные данные Л. И. Клягиной).

Таблица 47

Привес краски в г/м^2	Процент потери веса при огневом испытании (до испытания на водостойкость)	Поведение покрытия при испытании на водостойкость	Процент потери веса при огневом испытании (после испытания на водостойкость)	Примечание
960	12,7	Разрушается через 10—15 мин. после погружения в воду	Сгорает 40 30,2	Испытывалась силикатная краска состава: жидкое стекло
600	13,0	За трое суток образцы покрылись сеткой мелких трещин		38 вес. ч., уд. вес—1,36, мел—38 вес. ч., вода—
460	22,0	За трое суток незначительные мелкие трещины		22 вес. ч., мыло хозяйст. — 2 вес. ч.

Как видно из данных табл. 47, уменьшение толщины слоя покрытия, повышая водостойкость, ухудшает его огнезащитные свойства.

В связи с этим при отработке оптимальной рецептуры силикатных красок следует исходить из учета влияния толщины слоя на устойчивость покрытия главным образом к действию углекислоты и огнезащиту. Значительную помощь в увязывании этих двух противоположных по производимому на них влиянию толщины слоя свойств оказывает правильный подбор наполнителей и пигментов. Большое значение имеет степень измельчения этих компонентов. Чем лучше измельчены наполнители и пигменты и затерты со связующим, тем более однородную систему образуют они с коллоидным раствором жидкого стекла и вследствие этого тем более прочную пленку дает полученная краска.

Показателями, препятствующими применению веществ в качестве добавок к жидкому стеклу, являются: а) изменчивость цвета под влиянием щелочной реакции; б) способность реагировать с жидким стеклом и образовывать быстро густеющую массу, непригодную для покраски.

Из проверенных силикатных красок для практического использования рекомендуются следующие рецептуры:

Состав компонентов в % (весовых)

Силикатная краска	Жидкое стекло [уд. вес 1,3(20°), модуль не ниже 2,7]	Мел	Глицерин	Цинковые белила	Сурик железный	Литопон	Вермикулит или слюдяная пыль	Вода	Эмульсия хлорпарафина		
									хлорпарафин	каолин	вода
СК-Г	37,1	37,1	1,9	1,9	—	—	—	22	—	—	—
СК-ХЭМ (коричневого цвета):											
а) грунт	37,1	37,1	1,9	1,9	—	—	—	12	4	2	4
б) краска	37,1	36,5	1,9	1,9	0,6	—	—	12	4	2	4
СК-Л	54,0*	—	—	—	—	39	7	—	—	—	—

Описание приготовления и нанесения красок приведено в инструкциях [5, 28].

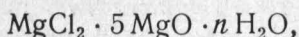
Хлоридные огнезащитные краски. Металлические порошки, а также окиси металлов при обработке их некоторыми растворами хлористых солей могут давать очень прочные покрытия в связи с образованием цементов, обладающие огнезащитными свойствами, а также стойкостью к воде [6, 7].

Из всех цементов наиболее изучены магнезиальные цементы, полученные смешением окиси магния с растворами хлористого

* Уд. вес жидкого стекла 1,2 при 20°.

магния. В отношении их химического состава высказывались самые разнообразные предположения.

Конечными продуктами твердения называли:

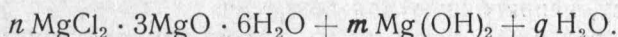


где $n = 13 \div 17$.

Считая, что происходит химическое взаимодействие каустического магнезита с MgCl_2 , этим соединениям дано название оксихлориды магния или основные хлормagneиевые соли.

Однако существует совершенно противоположный взгляд, а именно, что никакого химического взаимодействия между MgCl_2 и MgO не происходит, а наблюдаются лишь гидратация окиси магния: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ и образование твердого раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgCl_2 .

В. В. Шелягиным [8] была предложена суммарная формула для химического состава продуктов твердения:



Формула показывает образование твердых растворов оксихлорида $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и гидрата окиси магния, а также учитывает свободную и адсорбционную воду.

На основании проверки свойств ряда рекомендуемых хлоридных красок Л. И. Клягиной была отработана оптимальная рецептура огнезащитной краски ХЛ-К, которая приводится ниже. Свойства этой краски (см. табл. 50) позволяют ее использовать для огнезащиты деревянных конструктивных элементов в сухих помещениях.

Хлоридная краска ХЛ-К

Литопон сухой	20,0%	(вес)
Окись магния	25,0%	"
Хлористый кальций (раствор уд. веса 1,37) . .	5,0%	"
Хлористый магний (раствор уд. веса 1,27) . .	42,5%	"
Вода	7,5%	"

Итого 100,0%

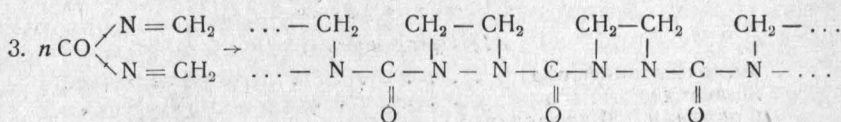
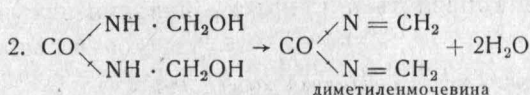
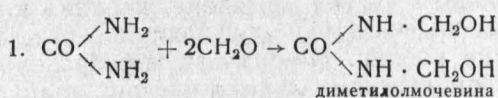
Описание приготовления и нанесения краски приведено в инструкции [5].

Мочевино-формальдегидные огнезащитные краски. Основой

этих красок является мочевина $\left(\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)$, которая путем

конденсации с формальдегидом образует смолы. Реакция смолообразования может протекать на холоду, ускоряясь значительно при добавлении солей с кислыми свойствами: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.

Предполагается, что в образовании мочевино-формальдегидных смол решающую роль играет полимеризация диметиленмочевины [9]. Образование смолы при этом объясняется следующими реакциями:



Способность мочевино-формальдегидной смолы наряду с хорошей адгезией к древесине образовывать при действии высоких температур углистые и пенные слои обусловило ее использование в качестве связующего в огнезащитных красках [5, 10]. Сама мочевино-формальдегидная смола обеспечивает огнезащиту только при нанесении ее на древесину довольно толстым слоем, что сказывается отрицательно на физико-механических свойствах пленки, а также является экономически невыгодным. Огнезащитные свойства смолы повышаются при введении в процессе ее изготовления в качестве катализатора антипиренов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.

При введении, например, диаммонийфосфата в состав смолы более 10% ее образование происходит быстро при обычной температуре. При этом растворение этого вещества в смеси мочевины и формальдегида сопровождается значительным разогревом, нарастанием вязкости и образованием белой, постепенно твердеющей массы.

Неудобство применения готовой огнезащитной мочевино-формальдегидной краски, связанное со склонностью ее к затвердеванию, способствовало разработке составов, состоящих из двух частей (раздельные составы): порошкообразной и жидкой, смешиваемых в определенных соотношениях перед употреблением. Одна из таких рецептур краски (краска МФ-К), разработанная С. И. Таубкиным и М. Н. Колгановой, приводится ниже.

В случае применения раздельных составов к их жидкой части, содержащей мочевины и формалин в молярном соотношении 1:1 ÷ 2, приходится все же добавлять стабилизаторы для сохранности раствора во времени. К числу стабилизирующих веществ, не ухудшающих качества краски, относятся, например,

тиомочевина и дициандиамид. Тиомочевина оказывает положительное влияние и на водостойкость покрытия. В связи с этим применение тиомочевины в указанных красках предпочтительнее, например, дициандиамида.

Рекомендуемые добавки талька, литопона, каолина к мочевино-формальдегидным краскам [11] ухудшают их огнезащитные свойства, особенно каолин. Поэтому целесообразно обходиться без указанных продуктов, и лишь в случаях крайней необходимости могут добавляться к краске наполнители и пигменты.

Мочевино-формальдегидная краска МФ-К

Состав краски

1) Сухая часть

Моноаммонийфосфат	45,8%	(вес)
Мочевина	18,5%	„
Формалин (30-процентный)	35,7%	„
<hr/>		
Итого	100,0%	

2) Жидкая часть

Мочевина	18,1%	(вес)
Тиомочевина	6,1%	„
Формалин (30-процентный)	75,8%	„
<hr/>		
Итого	100,0%	

Примечание. В жидкой части состава тиомочевина может быть заменена на дициандиамид. В этом случае рецептура жидкой части будет иметь следующие соотношения компонентов:

Мочевина	12,1%	(вес)
Дициандиамид	12,1%	„
Формалин (30-процентный)	75,8%	„
<hr/>		
Итого	100,0%	

Приготовление и нанесение краски

Приготовление сухой части краски. В медную емкость, снабженную мешалкой, загружают согласно рецептуре мочевины и формалин. Массу перемешивают до растворения мочевины и затем добавляют при перемешивании моноаммонийфосфат.

Полученную смесь выливают на противни (под вытяжным устройством) и оставляют до полного затвердевания.

Твердая масса подсушивается при температуре 40—60° до состояния, при котором она легко измельчается. Измельченная в порошок масса просеивается через сито № 35 (1225 отв/см²).

Приготовление жидкой части краски. В медную емкость с мешалкой загружают определенное количество

формалина (строго нейтрализованного 25-процентным раствором аммиака до $\text{pH} = 7$) и добавляют при перемешивании мочевины и тиомочевину или дициандиамид (в зависимости от выбранной рецептуры жидкой части) до полного их растворения.

Смешение сухой и жидкой частей краски. Смешение сухой и жидкой частей краски МФ-К производится перед ее употреблением. На 300 г порошка берется 160 г жидкой части и 130—140 г воды.

Нужное количество жидкой части вначале разбавляется водой, а затем полученный раствор постепенно смешивается с порошком до получения однородной массы.

Нанесение краски МФ-К производится кистью за два раза с промежуточной сушкой в течение 72 часов. Кисть должна быть мягкой и иметь длинный волос. Сильный нажим кисти при нанесении не рекомендуется.

Расход готовой краски на 1 м^2 — 600 г.

Сульфитно-целлюлозные огнезащитные краски. Способность образовывать под влиянием зажигательного импульса негорючие, рыхлые, пенистые массы, обладающие высоким огнезащитным эффектом, выгодно отличает сульфитцеллюлозные огнезащитные краски от огнезащитных красок, получаемых на основе простейших связующих (известь суперфосфат и др.). Используемый в качестве связующего сульфитцеллюлозный щелок представляет собой отход производства целлюлозы по сульфитному способу. Выпускают его в продажу в виде темно-коричневой с глянцевым блеском массы, хорошо растворимой в воде (до 70 % при температуре 30—40°).

Основными недостатками сульфитцеллюлозного щелока являются высокая гигроскопичность и низкая температура плавления. На солнечном свете или же при относительной влажности воздуха (выше 80 %) краска на чистом сульфитном щелоке без наполнителей довольно быстро переходит в жидкое состояние и стекает с вертикальных поверхностей, обнажая дерево.

Темный цвет сульфитного щелока также ограничивает область его применения.

Введение некоторых наполнителей или комбинирование сульфитного щелока, вводимого в небольших количествах, с другими связующими позволяет использовать это ценное вещество в огнезащитных составах, предназначенных для внутренних помещений.

Так, при сочетании, например, связующих—сульфитного щелока, суперфосфата и каолина можно получать огнезащитные краски более светлых тонов (краска ССК-К) [5]. Как показали опыты, сульфитно-целлюлозные краски неустойчивы к действию дереворазрушающих грибов. Даже при введении до 3 % антисептика — фтористого натрия в состав, например, сульфитно-глиняной краски (краска СГК), пленка этой краски покрывается грибами.

Для практического использования рекомендуется следующая рецептура краски, содержащей сульфитный шлоко.

Сульфитно-глиняная краска СГ-К

Сульфитный шлоко (70-процент- ный)	25,0% (вес)
Глина жирная	50,0% .
Вода	25,0% .
<hr/>	
Итого	100,0%

Описание приготовления и нанесения краски приведено в инструкции [5].

Обмазки на основе простейших связующих. Большой практический интерес из-за дешевизны и доступности сырья представляют огнезащитные обмазки, готовящиеся на основе простейших связующих — извести и суперфосфата. Как показала практика военных лет, деревянные конструкции, защищенные такими обмазками, стойко сопротивляются загоранию при действии зажигательных авиабомб (ЗАБ) и тем предотвращают быстрое распространение огня [2].

Данные, полученные Н. С. Никитиной при испытаниях на радиационной печи (стр. 156), показывают, что нанесение, например, суперфосфатной обмазки с обеих сторон на образцы деревянной перегородки, состоящей из досок толщиной 22 мм, соединенных в четверть, защищает их от возгорания при действии теплового импульса 495 кал/см^2 . При этом импульсе (время действия источника поджигания 15 мин.) защищенная перегородка в значительной мере сохраняется, в то время как незащищенная перегородка сгорает при тепловом импульсе 370 кал/см^2 (время действия источника поджигания — 10 мин.).

Полученные при испытаниях показатели возгораемости (меньше 2,1) позволяют отнести защищенные этими обмазками деревянные конструкции к группе трудновоспламеняемых.

Известковые обмазки. Известковые обмазки представляют собой покрытие, состоящее из гашеной извести Ca(OH)_2 и наполнителя. В результате карбонизации извести покрытие становится нерастворимым.

Свойства известковых составов зависят от природы применяемой извести, а также от метода ее обработки.

Наиболее высококачественные окраски получаются при применении воздушной извести-кипелки первого сорта и выдержке известкового теста под слоем воды в течение 10—15 дней. Для гашения следует выбирать только комовую известь без пыли и отсортировывать ее от кусков недожога и пережога.

Меление известковой обмазки наиболее часто происходит в случае применения недоброкачественной извести.

Весьма эффективным наполнителем, добавляемым к извести, является поваренная соль (NaCl), о чем указывалось выше (стр. 66).

Содержание поваренной соли в составе известковой обмазки, при котором получается прочное покрытие с величиной адгезии не менее 33 г/см^2 , должно соответствовать 10% (вес).

Некоторое повышение количества соли заметно не отражается на свойствах обмазки и образуемого ею покрытия.

Уменьшение соли в составе обмазки приводит к образованию непрочного покрытия [пробу «решеткой» (см. стр. 200) не выдерживает] с величиной адгезии порядка 10 г/см^2 и менее.

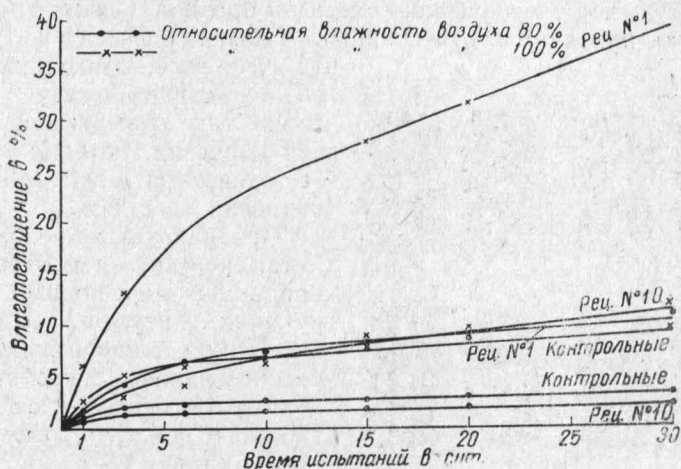


Рис. 65. Кривые влагопоглощения составов на основе извести.

Согласно опытным данным А. А. Соловьева, изменение содержания соли в известковых составах сказывается на их поведении при огневых испытаниях. При малом содержании соли (до 10%) покрытия при огневом воздействии осыпаются или растрескиваются, что ведет к обнажению защищенной поверхности и ее горению.

Наполнителем, несколько улучшающим огнезащитные свойства известково-солевой обмазки, является глина. При содержании ее в пределах 3—5% обмазка обладает хорошими, огнезащитными, а также адгезионными свойствами. Увеличение или уменьшение количества глины в составе приводит к ухудшению этих свойств. Следует отметить, что составы из извести и глины, без добавки соли, дают механически очень слабые покрытия, обладающие низкими как адгезионными (1 г/см^2), так и когезионными свойствами. Такое покрытие легко стирается пальцем с окрашенной поверхности, при легком трении «мелит».

К недостаткам введения поваренной соли в известковый состав относятся: повышение гигроскопичности покрытия и его коррозионные свойства.

На рис. 65 показаны кривые влагопоглощения составов на основе извести. Рецепт № 1 соответствует известково-глино-со-

левой обмазке (ИГС) состава, приведенного ниже. Рецепт № 10 соответствует известковой обмазке без соли, содержащей:

известкового теста 1:1 — 100 весовых частей,

глины — 5 весовых частей,

воды — 5 весовых частей.

При испытании на гигроскопичность заметных изменений внешнего вида покрытий не наблюдалось.

Результаты испытаний на коррозию (см. методику [5]) показали, что по убыли веса образцов покрытие может быть признано неагрессивным (убыль в весе не более

0,1 г/м² · час), однако вид образцов свидетельствует о наличии так называемой точечной коррозии, которая является одним из опасных видов коррозии (рис. 66).

Предварительное покрытие металлических элементов в защищаемых деревянных конструкциях битумом, асфальтовым лаком, олифой является в известной мере способом предохранения металла от коррозионного действия огнезащитного состава.

Суперфосфатные обмазки. Суперфосфат, используемый в качестве связующего в суперфосфатных огнезащитных покрытиях, представляет собой в основном смесь монокальцийфосфата— $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$

и гипса— CaSO_4 в соотношении 3:7. Получается суперфосфат разложением фосфорита серной кислотой. Свежеприготовленный суперфосфат (производственный суперфосфат) содержит свободную фосфорную кислоту (в количестве более 5%) и исходный фосфорит. Только сравнительно длительное хранение суперфосфата приводит к полному практически (на 95—96%) разложению фосфорита.

В связи с этим готовый продукт выдерживается дополнительно на складе в течение 10—20 суток для «дозревания». При разведении суперфосфата водой он образует хорошо наносимые на деревянные поверхности покрытия, высыхающие с образованием прочной, не «мелящей» пленки, обладающей огнезащитными свойствами. Простота приготовления и эффективность такой обмазки являются существенными преимуществами суперфосфата по сравнению с другими простейшими связующими.

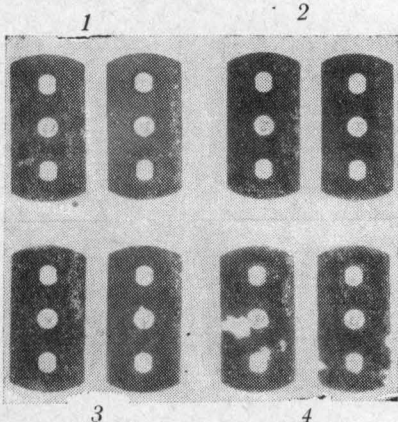


Рис. 66. Вид образцов после испытаний на коррозию при относительной влажности воздуха 100%.

1 — лезвия контрольные; 2 — окрашены битумом; 3 — окрашены рец. 1 по битуму; 4 — окрашены рец. 1.

Добавки к суперфосфату солей (например, сернокислого аммония и др.), глины не оказывают существенного влияния на эффективность обмазки и вызывают лишь некоторое удорожание или усложнение состава.

В отличие от известково-глино-солевой обмазки—ИГС—суперфосфатная обмазка (состав см. ниже), по опытным данным А. А. Соловьева, не обладает столь высокой гигроскопичностью (рис. 67) и не вызывает точечной коррозии. Коррозия в данном случае проявляется в равномерном уменьшении толщины образцов металла.

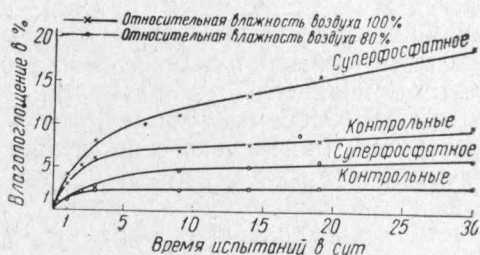


Рис. 67. Кривые влагопоглощения покрытия на основе суперфосфата.

Несмотря на то, что данные по убыли в весе при испытании на коррозию у суперфосфатной обмазки получаются выше, чем у обмазки ИГС (см. табл. 50), можно считать, исходя из указанных особенностей коррозионного действия, что в условиях относительной влажности воздуха до 80% суперфосфатное покрытие не является агрессивным.

Рецептуры простейших обмазок. В качестве примерных рецептов обмазок на основе простейших связующих могут быть рекомендованы для практического использования следующие.

Известково-глино-солевая обмазка ИГС

Состав обмазки

Известковое тесто (1:1)	74% (вес)
Глина жирная	4% "
Соль поваренная	11% "
Вода	11% "

Итого 100%

Примечание. В целях получения желаемой консистенции обмазки количество воды можно изменять с соответственным увеличением или уменьшением расхода обмазки на 1 м², с целью сохранения постоянным сухого привеса покрытия.

Суперфосфатная обмазка

Суперфосфат сухой	70% (вес)
Вода	30% "

Описание приготовления и нанесения обмазок приведено в инструкциях [5, 29].

Краски на масляной основе. Масляные краски на льняной олифе, широко применяемые для наружных покрасок, дают лучшие по атмосферостойкости и водостойкости покрытия. Используемые для этих целей в качестве пленкообразующих так называемые полунатуральные или экономичные олифы — оксоль, сульфоксоль — также зарекомендовали себя с положительной стороны. Будучи менее возгораемыми (в состоянии высохшей пленки), чем древесина, они используются в качестве связующих в предлагаемых огнезащитных красках. Для снижения горючести указанных олиф применяются методы:

- 1) минерализации, основанной на введении большого количества негорючих наполнителей и пигментов, разбавляющих горючую часть краски. Особенно рекомендуются в этом случае волокнистые материалы минерального происхождения (асбест);
- 2) введения активных наполнителей, например: буры, смеси хлорпарафина с трехокисью сурьмы и др.

На основе метода минерализации была разработана и предложена в качестве огнезащитной краска, содержащая в составе до 58% (вес) смеси асбестовой пыли и железного сурика (1:1) (краска Гарднера). Огневые испытания этой краски показали, однако, ее недостаточные огнезащитные свойства.

При привесе сухого покрытия до 420 г/м^2 потеря веса при огневых испытаниях по методу огневой трубы достигала 29%.

Введение буры, борнокислого цинка в состав масляных красок, несмотря на имеющиеся рекомендации [12, 13], является также неэффективным.

Наиболее приемлемым из существующих рекомендаций по получению огнезащитных красок на масляной основе является способ введения в ее состав смеси трехокиси сурьмы — Sb_2O_3 с хлорпарафином или с другими хлорорганическими веществами. Высказываются соображения, что одна Sb_2O_3 также обеспечивает огнезащиту [14, 15]. При этом защитные свойства красок, содержащих трехокись сурьмы, объясняются тем, что, несмотря на летучесть, Sb_2O_3 имеет тенденцию восстанавливаться до металла в присутствии органических веществ. В условиях воздействия высоких температур образовавшаяся металлическая сурьма вступает в соединение с образованием пленки антимонидов, защищающей окрашенный материал от возгорания.

Проведенные М. Н. Колгановой огневые испытания масляных красок, содержащих одну трехокись сурьмы, показали, однако, недостаточные их огнезащитные свойства, что подтверждается также имеющимися указаниями в литературе [16].

Более эффективной является смесь хлорпарафина с трехокисью сурьмы, что, по-видимому, объясняется большей реакционной способностью образующихся при огневых воздействиях хлоридов сурьмы.

В качестве одного из огнезащитных масляных покрытий для наружных покрасок, содержащих смесь хлорпарафина и трехокси сурьмы, рекомендуется краска МХС. Рецепт этой краски, отработанная С. И. Таубкиным и М. Н. Колгановой, приведена ниже.

Огнезащитные свойства масляной краски в сочетании с хлорпарафином и трехокисью сурьмы улучшаются по мере увеличения содержания в ней хлора [16].

При высоких концентрациях хлора в покрытии содержание Sb_2O_3 в количестве около 10% дает весьма эффективные результаты.

С другой стороны, повышение концентрации хлорсодержащего агента — хлорпарафина ухудшает свойства высыхания краски. Повышение концентрации трехокси сурьмы сказывается отрицательно на укрывистости краски.

Согласно имеющимся данным [14], добавка алкидной смолы в масляную краску и сочетание в ее составе четыреххлористого фталевого ангидрида с трехокисью сурьмы также позволяют получить хорошую огнезащитную краску. Особенностью получаемого в этом случае покрытия является отличная способность сохранять цвет.

Краска МХС

Состав краски:

1. Перхлорвиниловая смола	13% (вес)	} Основа — 29% (вес)
2. Сплав К-6	5,4% "	
3. Летучая часть (ацетон—25%, толуол—60, бутилацетат—15%)	81,6% "	
Итого	100%	

1. Двуокись титана	7,5% (вес)	} Паста 71% (вес)
2. Цинковые белила	32,0% "	
3. Окись сурьмы	7,5% "	
4. Мел	14,8% "	
5. Тальк	7,5% "	
6. Хлорпарафин (42-процентный)	14,8% "	
7. Олифа натуральная	15,3% "	
8. Сиккатив	0,6% "	
Итого	100%	

Описание приготовления и нанесения краски приведено в статье [28].

Краски на основе хлорорганических соединений. Пленкообразующие свойства и негорючесть явились причинами многочисленных предложений по использованию ряда галоидосодержащих органических веществ в качестве связующих в огнезащитных красках. Достоинствами этих веществ являются их водостойкость, пластичность и в ряде случаев — атмосферостойкость.

К числу предлагаемых органических веществ относятся: полимеры и сополимеры галогидрированного этилена, галогидрированные натуральный и синтетический каучуки; галогидрированный нафталин, галогидрированные дифенилы и др. [17]. На практике чаще всего используются хлорированные соединения и гораздо реже — производные фтора. В состав огнезащитных красок при этом добавляются: в качестве пластификаторов — сложные эфиры фосфорной кислоты и галогидрированные минеральные масла; в качестве наполнителей — вещества, способные выделять газы (карбонаты), минералы с плохой теплопроводностью (асбест, диатомовая земля, вермикулит и др.), вещества, плавящиеся с образованием стеклоподобных продуктов (бораты), пигменты, способствующие огнезащите (окислы сурьмы, висмута, мышьяка).

К хлорорганическим соединениям, находящим все более широкое применение в качестве связующего в огнезащитных красках, относятся главным образом производные хлорвинила и его сополимеры с винилиденхлоридом.

Перхлорвиниловые огнезащитные краски. Основой этих красок является хлорвинил $\text{CH}_2\text{-CHCl}$. При определенных условиях в присутствии перекисей хлорвинил полимеризуется в полихлорвиниловую смолу. Строение хлористого поливинила представляется в виде длинной цепи хлорированного углеводорода — $\text{CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CHCl-}$, — в которой конечная группа комбинируется с молекулами растворителя, с катализатором или, возможно, насыщается путем циклизации.

Полихлорвиниловые смолы, получившие широкое распространение в промышленности пластмасс, в лакокрасочной промышленности не нашли особого применения по следующим причинам: плохая адгезия, недостаточная морозостойкость и теплостойкость, плохая совместимость с пластификаторами, а главное, — плохая растворимость в доступных растворителях.

Повышение растворимости полихлорвинила может быть достигнуто различными путями. Наиболее интересный способ заключается в хлорировании полихлорвиниловой смолы, т. е. получение хлорированного хлорвинила, носящего название перхлорвиниловой смолы. Метод заключается в следующем: на каждые три структурные единицы мономера хлорвинила в полихлорвиниловой смоле вводится один атом хлора. При этом содержание хлора примерно повышается с 57 до 64%. По мнению Штаудингера, обуславливающая этим неравномерность строения приводит к лучшей сольватации. Кроме того, при увеличении содержания хлора происходит вообще изменение свойств продукта, а именно:

1) увеличиваются растворимость и диапазон совместимости с пластификаторами:

2) возрастает удельная вязкость растворов от 0,3—0,35 до 0,5—0,6;

3) повышаются прочность пленки, адгезия, светостойкость и эластичность;

4) возрастает на 30—40° термостойкость и на 25° — морозостойкость (от —20 до —45°).

Перхлорвиниловая смола представляет собой твердое, бесцветное, негигроскопичное, трудновоспламеняемое вещество; хорошо растворима в смеси растворителей, в состав которых входят наиболее доступные; совместима с большинством пластификаторов, как-то: дибутилфталат, трикрезилфосфат, олифа, совол, хлорпарафин и др.

На основе использования перхлорвиниловой смолы С. Таубкиным, Л. Клягиной, М. Биренбергом и А. Ремеником предложена рецептура атмосфероустойчивой огнезащитной краски ПХВО, приведенная ниже.

Небезынтересно отметить, что влагопроницаемость пленки огнезащитной перхлорвиниловой краски получается меньше, чем у обычной масляной краски на цинковых белилах (рис. 68).

При введении в краску ПХВО асбеста в качестве наполнителя улучшаются ее огнезащитные свойства. Вследствие этого требуется меньшая толщина покрытия (см. ниже рецептуру краски ПХВО-А), однако сопротивляемость пленки проникновению влаги снижается (см. табл. 51).

Испытание на грибоустойчивость огнезащитного покрытия ПХВО показало, что окрашенные краской образцы древесины незначительно обрастают грибами *Chaetomium*, *Verticillium*, *Alternaria* с краев и в местах соприкосновения с зараженной средой. При микроанализе слоев древесины, находящейся непосредственно под покрытием, гриба не обнаружено. Это дает основание считать, что пленка краски ПХВО препятствует его проникновению под покрытие.

Одним из условий допустимости практического применения огнезащитных красок является отсутствие выделения ими при нагреве вредных паров и газов.

В связи с наличием в краске ПХВО хлора и образованием при обычном горении древесины окиси углерода Л. И. Клягиной проводилось исследование продуктов термического распада окрашенной древесины на присутствие в них хлора (Cl_2) и фос-

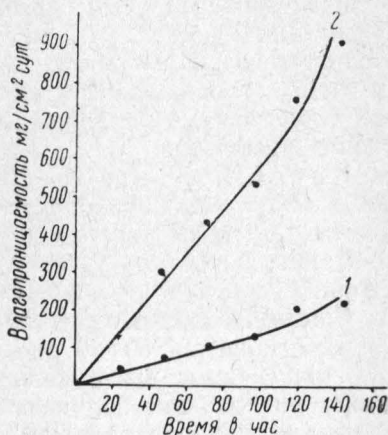


Рис. 68. Влагопроницаемость пленок красок — масляной и ПХВО: 1 — пленка краски ПХВО; 2 — пленка масляной краски на цинковых белилах.

гена (COCl_2). Сущность метода проверки заключалась в следующем.

Образец древесины размером $10 \times 10 \times 10$ мм, окрашенный испытуемой краской (расход 0,6 кг на 1 м^2 , привес сухой краски — 250 г) подвергался термическому разложению в тигельной печи при $t=700^\circ$. Продукты разложения просасывались через две склянки Тищенко. В одну склянку помещалась смоченная водой йод-крахмальная бумажка — качественная реакция на хлор (в присутствии хлора происходит посинение бумажки вследствие выделения свободного йода). В другую склянку наливался насыщенный водный раствор анилина — качественная реакция на фосген (в присутствии фосгена выпадает белый, труднорастворимый в воде осадок дифенилмочевины).

Проверка показала отсутствие указанных веществ в продуктах термического разложения окрашенных краской ПХВО образцов древесины.

Краски на основе смолы СВХ. Как отмечалось выше, в качестве пленкообразующего в огнезащитных красках используется также сополимер хлорвинила с винилиденхлоридом.

Винилиденхлорид $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$, полимеризуясь, дает поливинилиденхлорид — $\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 -$

Совместная полимеризация хлорвинила и винилиденхлорида в соотношении 60:40 дает сополимер — продукт, содержащий обе приведенные выше полимерные группировки и применяющийся на практике под названием смолы СВХ. Эта смола, являясь высокохлорированным продуктом, при действии пламени плавится и обугливается, но самостоятельно, после прекращения огневого воздействия, не горит. Смола не имеет запаха, растворима в общеупотребительных растворителях и дает водостойкую и эластичную пленку.

Отсутствие запаха выгодно отличает смолу СВХ от перхлорвиниловой смолы, пахнущей хлорбензолом. Однако растворимостью она обладает меньшей, чем последняя. Эта особенность сказывается на огнезащитных свойствах смолы СВХ. Исследованиями А. А. Соловьева установлено, что чистая пленка, полученная из 20% раствора смолы СВХ¹, только при привесе сухого покрытия на образец 260—340 г/м² обеспечивает его удовлетворительную огнезащиту.

Для достижения такого привеса необходимо в связи с малой концентрацией лака наносить его в семь слоев. Введение пигментов и наполнителей — железного сурика, талька, окиси хрома, литопона — в разных соотношениях и в соответствии с рецептурой, аналогичной краске ПХВО, снижает огнезащитные свойства смолы СВХ. Это снижение объясняется повышением жесткости пленки покрытия, которая, как видно на рис. 69, при огневых испытаниях растрескивается. Характерное «вскипание»

¹ В качестве растворителя использовалась смесь: толуола — 62%; бутилацетата — 12%; ацетона — 26%.

покрытия, как это наблюдается в случае чистой пленки смолы, отсутствует. Для получения с указанными пигментами и наполнителями привесов покрытий (порядка 700 г/м^2), обеспечивающих огнезащиту, требуется также многократное (шесть слоев) нанесение краски на защищаемую поверхность.

Сокращение кратности обработок защищаемых поверхностей может быть достигнуто применением в огнезащитных покрытиях латекса (водная дисперсия смолы), являющегося полуфабрикатом при производстве смолы СВХ методом эмуль-

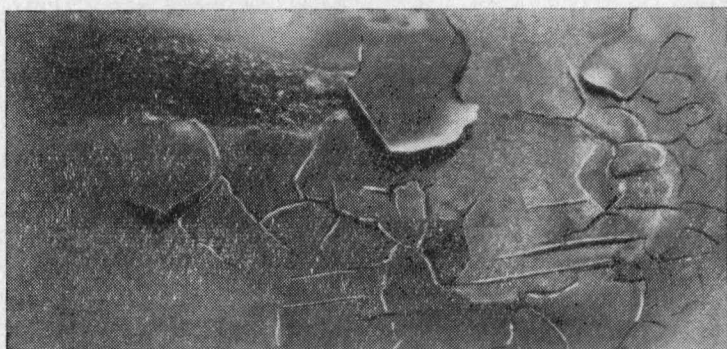


Рис. 69. Покрытие на основе смолы СВХ после огневых испытаний. Рецепт покрытия:

20-процентный раствор смолы СВХ-40 в органическом раствори-	
теле	64 весовых частей
окись хрома	18 весовых частей
лилопона	18 весовых частей

сионной полимеризации [18]. К преимуществу латекса относится возможность его применения при высоких концентрациях смолы (до 60%), что практически исключается при использовании раствора смолы СВХ в органических растворителях (лака) в связи с его желатинизацией.

Меньшая стоимость покрытия и возможность устранения токсичности и пожароопасности работ, связанных с применением органических растворителей, являются также немаловажными аргументами в пользу использования латексов в огнезащитных покрытиях. Латекс СВХ без добавок, высыхая при обычных температурах, не дает пленки, а образует белое непрозрачное покрытие, которое легко стирается с поверхности (сходно с окраской суспензией мела).

Если латекс сушить при температуре $90\text{--}100^\circ$, то образуется прозрачная с коричневым оттенком пленка. Образование прозрачной пленки происходит в этом случае за счет слипания, соединения между собой дисперсных частичек смолы, наблюдаемого при их размягчении под действием температуры. Оче-

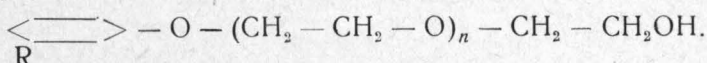
видно, чтобы получить прозрачную пленку из латекса при обыкновенной температуре, необходимо добиться слипания дисперсных частичек смолы в этих условиях.

Принципиально это возможно в том случае, если в латекс ввести специальные добавки, которые в процессе его высыхания вызвали бы набухание или даже растворение дисперсных частичек смолы, что привело бы к их слипанию, т. е. к образованию пленки.

Частички смолы в латексе окружены сольватной оболочкой из смачивателя и воды, за счет чего, собственно, и достигается устойчивость латекса. Следовательно, надо вводить такие добавки, которые не разрушали бы сольватную оболочку в процессе приготовления покрытия, а проявляли бы свое растворяющее действие на поверхностные слои частичек при естественном разрушении сольватного слоя — при высыхании латекса. Очевидно, такими добавками могут быть эмульсии пластификаторов.

Исследованиями установлено, что совмещение с латексом СВХ пластификаторов — дибутилфталата или хлорпарафина — создает удовлетворительные условия для образования пленки из латекса при обыкновенных температурах.

В качестве эмульгатора пластификаторов может применяться смачиватель ОП-7, представляющий собой продукт конденсации окиси этилена с алкилфенолами и имеющий общую формулу:



Величина n для марки ОП-7 в среднем равна 7.

Из проверенных А. А. Соловьевым соотношений латекса с пластификаторами, близкими к оптимальным, могут считаться следующие рецептуры покрытий (табл. 48).

Таблица 48

Компоненты покрытия	№ рецептов	
	1	2
Латекс СВХ (концентрация смолы по сухому остатку—60%)	100 весовых частей	100 весовых частей
Хлорпарафин (4:1) (43%)	—	20 весовых частей
Дибутилфталат (7:1)	16 весовых частей	—

Примечание. Цифры в скобках показывают, соответственно, соотношение пластификатора и эмульгатора ОП-7 в эмульсии.

Методика приготовления составов на основе латекса СВХ и их свойства. В навеску ОП-7 малыми

порциями при интенсивном перемешивании вводится навеска пластификатора. В приготовленную эмульсию добавляется при таком же перемешивании латекс.

При приготовлении красок на основе латекса необходимые количества пигментов и наполнителей затираются предварительно на слабом растворе аммиака, и в эту пасту вводится смесь латекса с эмульсией пластификатора.

Правильно приготовленные эмульсии пластификаторов и смесь с ними латекса очень стабильны. Наилучшей стабильностью характеризуется смесь латекса с эмульсией дибутилфталата на ОП-7.

Покрытия сразу же после нанесения непрозрачны и имеют серый цвет. По мере высыхания при обыкновенной температуре слой покрытия постепенно просветляется и через 20—30 мин. образуется прозрачная, бесцветная (с хлорпарафином от светло- до темно-коричневого цвета) и блестящая пленка. Процесс просветления пленки покрытия связан с разрушением сольватных оболочек (при испарении воды) как у дисперсных частичек смолы, так и у эмульгированных частиц пластификатора.

В результате этого создаются условия для их тесного соприкосновения, что приводит к склеиванию отдельных частичек смолы за счет желатинирующего действия пластификатора.

В процессе исследования установлено, что дибутилфталат обладает большим желатинирующим действием, чем другие пластификаторы.

Необходимо особо отметить влияние концентрации латекса на наносимость составов.

При 60-процентном латексе необходимый привес покрытия обеспечивается двух-трехкратным окрашиванием кистью. При 48-процентном латексе число слоев для достижения одинакового привеса приходится увеличивать до семи—восьми, что объясняется резким

Таблица 49

Концентрация в %	Вязкость в санти- типуазах
30	2,3
40	3,5
50	7,0
60	25,0

изменением консистенции состава за счет меньшей вязкости 48-процентного латекса. Зависимость вязкости латекса от его концентрации приведена в табл. 49 [19].

Как видно из данных табл. 49, вязкость 60-процентного латекса более чем в три раз выше 50-процентного. Повышение вязкости латекса возможно путем добавления загустителей (гидроксиэтилцеллюлоза, соли альгиновой кислоты), которых достаточно ввести в количестве десятых долей процента, чтобы достигнуть вязкости порядка 500—1000 сантипуаз.

Приведенные в табл. 48 составы покрытий обладают очень высокими адгезионными свойствами к древесине. При испытании

нии образцов, склеенных этими составами, на скалывание по клеевому шву наблюдается большей частью скалывание по древесине (предел прочности древесины сосны при скалывании

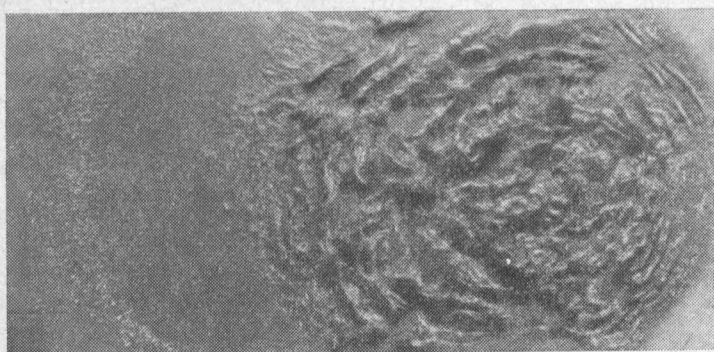


Рис. 70. Состояние покрытия на основе латекса в месте действия пламени.

вдоль волокон составляет в среднем 70 кг/см^2) [20]. Испытания на огнезащитные свойства покрытий на основе латекса СВХ показали их хорошую эффективность при невысоком срав-

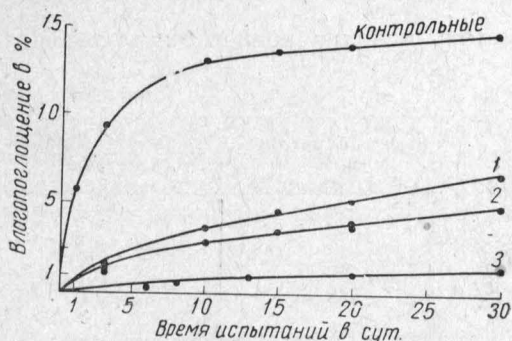


Рис. 71. Кривые влагопоглощения покрытий на основе латекса и смолы СВХ (условия 100-процентной относительной влажности воздуха):

1—покрытие по рецепту № 1 (см. табл. 48). Привес сухой пленки 360 г/м^2 ; 2—покрытие по рецепту № 2 (см. табл. 48). Привес сухой пленки 335 г/м^2 ; 3—лаковое покрытие на основе смолы СВХ. Привес сухой пленки 300 г/м^2 .

нительно привесе покрытия в 260 г/м^2 , что соответствует при 60-процентной концентрации латекса расходу около 400 г/м^2 пластицированного латекса.

Заметного влияния вида пластификатора на огнезащитные свойства покрытий не установлено. Поведение покрытий на основе латекса (без минеральных наполнителей) при огневых испытаниях характеризуется образованием пенных угольных слоев (рис. 70).

В условиях 80-процентной относительной влажности воздуха указанные покрытия значительно снижают гигроскопичность древесины. Внешний вид покрытий в процессе испытания не изменяется.

В условиях 100-процентной влажности воздуха покрытия на основе латекса также снижают гигроскопичность древесины, но характер кривых влагопоглощения (рис. 71) свидетельствует о том, что это снижение обусловлено лишь снижением скорости влагопоглощения. В равновесном состоянии гигроскопичность окрашенного материала может, очевидно, приближаться к гигроскопичности неокрашенной древесины. Эти данные говорят о том, что покрытия на основе латекса СВХ обладают некоторой гидрофильностью (особенно в начальный период после нанесения), обусловленной наличием эмульгатора. Об этом же свидетельствует и факт помутнения (побеления) покрытий при испытаниях. Лаковое покрытие на основе смолы СВХ и в условиях 100-процентной относительной влажности воздуха практически делает древесину негигроскопичной. По влиянию на гигроскопичность (в сторону снижения) пластификаторы располагаются в следующем порядке: ОП-7, дибутилфталат, хлорпарафин.

Введение пигментов и наполнителей несколько повышает, по сравнению с чистой пленкой, гигроскопичность покрытий. Однако положительной особенностью пигментированных покрытий на основе латекса является отсутствие заметного изменения их внешнего вида во влажном воздухе.

Для повышения гидрофобных свойств покрытий на основе латекса можно применять сушку их при повышенных температурах или обработку растворителями.

Эти операции уменьшают также возможность изменения цвета чистыми пленками, полученными из латекса СВХ, при действии воды.

В связи с трудностью отщепления хлора из смолы СВХ ее дисперсия в воде (латекс) практически не оказывает корродирующего действия на металл. Сохранность огнезащитных свойств и внешнего вида покрытий на основе латекса в условиях попеременного воздействия ультрафиолетового света, повышенной температуры и воды (испытания на ускоренное старение, стр. 202) убедительно показывает, наряду с отмеченными выше свойствами, полную возможность использования смолы СВХ в качестве пленкообразующего в водостойких и даже атмосферостойких огнезащитных красках.

Краски на основе хлорированных продуктов переработки нефти. Рассмотренные выше смолы—перхлорвиниловая и СВХ—получаются путем полимеризации мономеров: хлорвинила и винилиденхлорида, являющихся однородными веществами. Имеется, однако, и другой способ получения хлорорганических продуктов, пригодных для использования в качестве связующих в огнезащитных покрытиях.

Этот способ основан на непосредственном хлорировании некоторых продуктов переработки нефти, представляющих весьма сложную по своему химическому составу смесь углеводоро-

дов. К числу таких продуктов относятся: лакойль, тяжелая фракция зеленого масла, машинное масло и др.

Как показал анализ отходящих газов, в процессе хлорирования указанных продуктов происходит, главным образом, реакция замещения, основанная на замене водорода в этих соединениях на хлор. В результате хлорирования исходные жидкие продукты при достижении содержания хлора в них выше 40% превращаются в твердые, хрупкие, смолоподобные вещества, которые способны при действии пламени источника поджигания коксоваться с образованием пенных угольных слоев. Значительно уступая по лакокрасочным свойствам смолам — перхлорвиниловой и СВХ, эти хлорированные продукты, однако, обладают удовлетворительными огнезащитными свойствами и могут использоваться в качестве связующих в атмосферостойчивых покрытиях там, где не требуется внешняя отделка, — например, в случаях защиты деревянных кровель, некоторых конструктивных элементов деревянных мостов и других подобных сооружениях.

Предлагаемая ниже для практического использования рецептура покрытия ХЗМ (данные работы С. И. Таубкина и Н. С. Никитиной) содержит в качестве пленкообразующего продукт хлорирования тяжелой фракции зеленого масла (продукт ХЗМ). Это покрытие обладает удовлетворительными огнезащитными свойствами, которые сохраняются в условиях действия на него атмосферных факторов.

На рис. 72 показан макет клетки, окрашенный покрытием ХЗМ и подвергавшийся после года испытанию в атмосферных условиях огневому воздействию 500 мл горящего керосина. Потеря веса этого макета составила 22%. В аналогичных условиях огневых испытаний незащищенный макет сгорел.

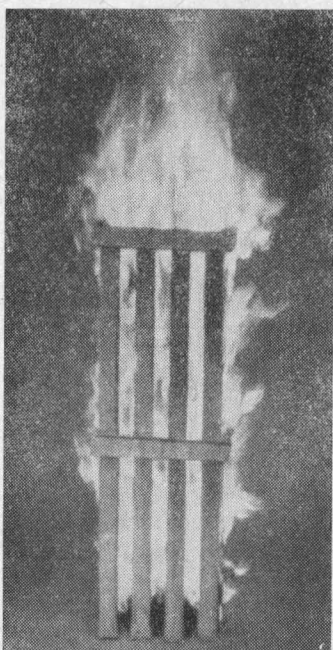
Значительную роль в сохранности покрытия ХЗМ в атмосферных условиях играет вводимая в его состав алюминиевая пудра. Она придает покрытию серебряный цвет и защищает от действия солнечных лучей.

При изготовлении покрытия используется в качестве растворителя уайт-спирит. Для растворения продукта ХЗМ предложены М. Н. Плунгянской также олифа С и краска СЖ. Олифа С является продуктом термической обработки в присутствии катализатора сланцевого масла, разбавленного сланцевым бензином и ксилолом. Краска СЖ представляет собой суспензию железного сурика в сланцевой олифе С в соотношении 1:0,8.

Сочетание продукта ХЗМ, олифы С или краски СЖ и портланд-цемента марки «400» в соотношении 1:1:1 позволило получить покрытия, которые при расходах 0,6—0,7 кг на 1 м² (двухразовое нанесение) обладают водостойкостью и удовлетворительными огнезащитными свойствами. Недостатком этих красок, и особенно краски с олифой С, является их медленное

высыхание. Эти краски сохраняют липкость в течение продолжительного времени (более 14 суток).

а)



б)

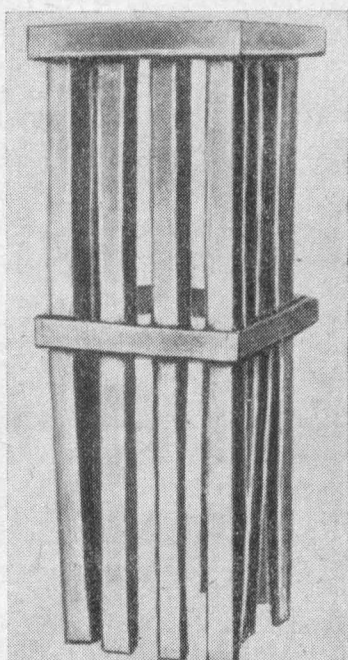


Рис. 72. Макет клетки, окрашенный покрытием ХЗМ, в процессе огневых испытаний и после них:

а — макет в процессе огневых испытаний; б — вид макета после огневых испытаний.

Рецептуры красок на основе хлорорганических соединений.
Для практического использования рекомендуются следующие краски.

Краска ПХВО

Перхлорвиниловая смола (сухая)	13,5% (вес)	} Основа 77,9% (вес)
Летучая часть	81,1% "	
Сплав К-6	5,4% "	
Итого	100,0%	
Хлорпарафин	33,3% (вес)	} Паста 22,1% (вес)
Пигментная часть:		
цинковые белила и пигмент для подцветки в зависимости от требуемого оттенка	66,7% "	
Итого	100,0%	
		100,0%

Состав летучей части

Бутилацетат	15,0%	(вес)
Ацетон	25,0%	"
Толуол	60,0%	"
<hr/>		
Итого	100,0%	

Краска ПХВО-А

Перхлорвиниловая смола (сухая)	12,0%	(вес)
Летучая часть	56,0%	"
Сплав К-6	3,6%	"
Хлорпарафин	4,2%	"
Цинковые белила и пигмент для подцветки	12,6%	"
Асбестит	11,6%	"
<hr/>		
Итого	100,0%	

Состав летучей части (см. выше).

Краска ХЗМ

Краска ХЗМ состоит из грунта ХЗМ, песочной посыпки и серебряной подцветки.

Состав грунта:

Продукт ХЗМ	70,0%	(вес)	} Лак для грун- та	50,0%	(вес)
Уайт-спирит	30,0%	"			
<hr/>					
Сурик железный	—		Пигмент	50,0%	"
<hr/>					
Итого	100,0%			100,0%	

В качестве посыпки на грунт используется речной песок. Расход песка на 1 м² поверхности, покрытой грунтом ХЗМ, составляет 1,5 кг.

Состав серебряной подцветки:

Продукт ХЗМ	10,0%	(вес)	} Лак для под- цветки	85,0%	(вес)
Уайт-спирит	43,4%	"			
Толуол	46,6%	"			
<hr/>					
Алюминиевая пудра	—		Пигмент	15,0%	"
<hr/>					
Итого	100,0%			100,0%	

Продукт ХЗМ представляет собой твердое хрупкое вещество от темно-коричневого до черного цвета, имеющее блестящий раковистый излом и растирающееся в порошок.

Содержание хлора — не ниже 50% (по Кариусу). Температура каплепадения в приборе Кремер—Сарнова — не ниже 52°.

Кислотность — не выше 0,08.

Цветность по йодометрической шкале: показатель до 100 — светло-коричневый цвет; выше 100 — темно-коричневый цвет.

Описание приготовления и нанесения красок ПХВО, ПХВО-А и ХЗМ приведено в инструкциях [5].

Испытания огнезащитных покрытий. Для проверки качества огнезащитного покрытия необходимо провести его огневые испытания.

Покрытие может успешно защищать поверхность древесины только до тех пор, пока оно сохраняет свою прочность и целостность. Между тем некоторые составы дают покрытия, которые не только под влиянием атмосферных осадков, но и при повышенной влажности воздуха теряют свою прочность, осыпаются или стекают, оголяя поверхность дерева. В связи с этим новые составы должны быть испытаны на стойкость к воде (для атмосфероустойчивых огнезащитных покрытий) или на гигроскопичность (для неатмосфероустойчивых огнезащитных покрытий).

Важность этих испытаний определяется также и тем, что при поверхностной огнезащитной обработке древесины не наблюдается существенных изменений в ее механических свойствах, однако такие физические свойства, как водопоглощение и гигроскопичность, могут при этом для обработанного материала значительно изменяться.

Усушка и набухание древесины под влиянием переменной влажности воздуха, несомненно, могут оказать влияние на прочность покрытия.

Указанные свойства древесины, а также возможная вибрация сооружений определяют необходимость испытания покрытия на адгезию, эластичность и удар.

На качество и долговечность огнезащитных покрытий могут влиять комплексно еще многие другие причины, зависящие от атмосферных явлений (действие солнечного света, смена тепла и холода, дождливой и засушливой погоды и т. п.). Поэтому каждый новый состав необходимо испытать на атмосферостойкость.

Деревянные конструкции имеют часто металлические детали. Может оказаться, что огнезащитное покрытие нового состава, обладая всеми нужными качествами, в то же время действует на металл, разъедая его. Поэтому, прежде чем использовать огнезащитный состав, его обязательно надо испытать на коррозионное действие в отношении металла.

Таков примерный перечень обычных испытаний, которым должно подвергаться новое покрытие.

Вредность выделяемых покрытием газов при пожарах изучается путем специальных исследований. Однако последние проводятся не для каждого покрытия и лишь при наличии

подозрений, связанных с особенностями химического состава покрытия.

Порядок проведения обычных испытаний для неатмосфероустойчивых и атмосфероустойчивых покрытий соблюдается следующий.

Испытания неатмосфероустойчивых покрытий:

- оценка адгезионных свойств;
- лабораторные огневые испытания;
- испытание на гигроскопичность;
- испытание на ускоренное старение;
- испытание на коррозионное действие;
- испытание во времени в комнатных условиях;
- полигонные огневые испытания.

Испытания атмосфероустойчивых покрытий:

- оценка адгезионных свойств;
- лабораторные огневые испытания;
- испытание на водостойкость;
- испытание на ускоренное старение;
- испытание на коррозионное действие;
- испытания на эластичность и удар;
- полигонные огневые испытания;
- испытание на атмосферостойкость.

Оценка адгезионных свойств. Адгезионные свойства обычных лакокрасочных покрытий испытываются главным образом по отношению к металлической поверхности.

Поскольку огнезащитные покрытия предназначаются для нанесения по древесине, применяемые в лакокрасочной промышленности методики количественного определения адгезионных свойств являются мало пригодными для соответствующей оценки указанных покрытий. Это объясняется тем, что адгезионные свойства покрытий зависят от физико-химических свойств как самих покрытий, так и материала окрашиваемой поверхности. Как известно, свойства металлической и деревянной поверхностей различны, поэтому и адгезионные свойства того или иного покрытия по отношению к этим поверхностям будут отличаться, и неправильным является использование данных по металлу для характеристики адгезионных свойств по древесине.

Перечисленные выше испытания, которым подвергается покрытие (испытания на ускоренное старение, атмосферостойкость, водостойкость, гигроскопичность и др.), позволяют в основном судить и об его адгезионных свойствах. Для непосредственной оценки можно применять также следующие методы.

Метод решетчатого надреза [21]. Применяется для качественной оценки адгезионных свойств огнезащитных покрытий.

На поверхность деревянного образца размером 70×150 мм

наносится по рекомендуемой технологии испытываемое покрытие. После просушки оно подвергается испытанию.

С помощью тонкого острого лезвия на покрытие наносятся штрихи (с прорезом покрытия до древесины) в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, при расстоянии между штрихами 2 мм. При этом на покрытии образуется решетка со стороной ячеек в 2 мм. Адгезионные свойства покрытия характеризуются в этом случае степенью «выкрошивания» покрытия в пределах решетки. При низкой адгезии на месте решетки покрытие совершенно не остается, обнажается чистая поверхность древесины. При хорошей адгезии покрытие в пределах решетки сохраняется.

Методы определения прочности клеей-ки. Сравнительная количественная оценка адгезионных свойств огнезащитных покрытий может производиться косвенным методом разрыва по склейке двух деревянных образцов, склеенных испытываемым огнезащитным составом¹. В тех случаях, когда адгезия невысокая и выражается в г/см²,

испытания проводятся с помощью простого приспособления, предложенного А. А. Соловьевым и изображенного на рис. 73.

Склеенные испытываемым покрытием образцы 1—2 располагаются, как указано на фото, на специальной проволочной подставке 3. В центре нижней плоскости образца 2 ввертывается винт 4, имеющий на противоположном конце небольшую круглую платформу для разновесов 5 и 6. Разрывное усилие создается нагружением винта 4.

Величина адгезии огнезащитного покрытия (A) выражается как частное от деления разрывной нагрузки (P) на площадь склеивания (S).

$$A = \frac{P}{S} \text{ кг/см}^2. \quad (1)$$

В тех случаях, когда разрывное усилие превышает возможную нагрузку, нижний образец берется с меньшей площадью

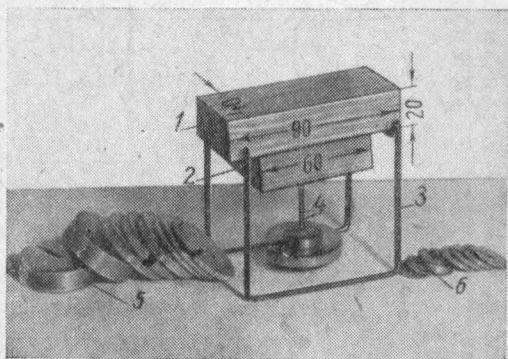


Рис. 73. Приспособление для оценки адгезионных свойств огнезащитных покрытий:

1 и 2 — склеенные испытываемым покрытием образцы; 3 — проволочная подставка; 4 — винт с платформочкой; 5 и 6 — разновесы.

¹ Это испытание дает наиболее близкие показателю адгезии данные в случае, если адгезионные силы у покрытия меньше, чем когезионные.

Неатмосферостойчивые

№ рецепта	Наименование покрытия	Расход огнезащитного состава на 1 м ² поверхности в г	Время практического высушивания в час	Адгезионные свойства	Огнезащитное свойство—потеря в весе при огневом испытании в %		Гигроскопичность—относительная влажность воздуха			
							φ _{воз} = 80%		φ _{воз} = 100%	
				по методу решетчатого надреза	по методу отливной трубы	по методу фанерных образцов	поглощения влаги	состояние покрытия	поглощения влаги	состояние покрытия
1	Краска СК-Г	500	12	Выдерживает	12,7	17,9	5,4	Изменений нет	15,8	Покрытие мелит. Наблюдается отслаивание пленки
2	Краска СК-ХЭМ	550	12	То же	11,0	10,8	4,8	То же	15,8	На покрытии имеется зеленый налет, легко удаляемый при протирании
3	Краска СК-Л	500	12	Выдерживает	3,0	3,7	3,4	Изменений нет	16,5	То же
4	Краска ХЛ-К	500	24	То же	13,9	7,5	5,4	То же	24,7	Изменений нет
5	Краска МФ-К	600	72	„	3,1	2,3	3,9	„	25,2	То же
6	Краска СГ-К	1000	12	„	14,8	11,0	4,0	„	12,5	Липкое
7	Суперфосфатная обмазка	1200	12	„	11,2	7,3	2,2	„	15,2	Влажное
8	Известково-солевая обмазка ИГС	1400	12	„	13,0	9,0	9,0	„	40,0	То же

* Для рецепта № 2 в графе 16 указан результат огневых испытаний

** Потеря в весе при испытании на коррозию неокрашенных контрольных образцов φ_{воз} = 100% — 0,054 г/м² час. При контакте металла с неокрашенным деревом в условиях φ_{воз} = 100% — 0,0810 г/м² час.

*** Покрытие наносилось на металл, предварительно окрашенный битум

огнезащитные покрытия

Стойкость во времени				Огнезащитное свойство после ускоренного старения— потеря в весе при огневом испытании в % (по методу фанерных образцов)	Коррозионное действие— потеря в весе стальной пластинки в г/м² час			
в комнатных условиях		при ускоренном старении			при нанесении покрытия на металл		при контакте металла с покрытием, нанесенным на дерево **	
время испытания в мес.	состояние покрытия	время испытания в сут.	состояние покрытия		φв03 80%	φв03 100%	φв03 80%	φв03 100%
12	Покрытие мелит	15	Мелкая сетка и белый налет	—	0,0035	—	0,0096	0,0025
12	Изменений нет	15	Незначительное растрескивание пленки	16,1*	0,0063	0,0077	0,0019	0,0076
12	Изменений нет	15	Изменений нет	7,7	0,0043	0,0094	—	—
12	То же	15	То же	16,8	0,0112	0,0465	0,0200	0,0470
12	"	15	"	1,9	0,0100	0,0922	—	—
10	"	15	"	10,2	0,0161	0,0452	0,0047	0,0555
10	"	15	"	8,0	0,0401	0,0999	0,0249	0,1190
12	"	15	"	9,0	0,0113*** 0,0332	0,0214*** 0,0598	—	—

образцов после выдержки их в комнатных условиях в течение года.
ных стальных пластинок в условиях φ_{в03} = 80% — 0,026 г/м² час в условиях
потери в весе контрольных пластинок в условиях φ_{в03} = 80% — 0,014 г/м² час, в

ным лаком.

склеивания. Изменение площади склеивания в известной мере допустимо, так как разрывное усилие пропорционально площади склеивания.

Для испытаний составов, обладающих высокой прочностью и адгезией, может применяться метод скалывания по склейке [20].

Лабораторные огневые испытания проводятся по методам огневой трубы и фанерных образцов (стр. 137).

Испытания на гигроскопичность, водостойкость, ускоренное старение для неатмосфероустойчивых и атмосфероустойчивых покрытий, на коррозионное действие, атмосферостойкость и испытание во времени в комнатных условиях проводятся согласно имеющемуся описанию [5].

Испытания на эластичность и удар. Испытания проводятся по методике, принятой в лакокрасочной промышленности [21].

Полигонные огневые испытания проводятся в основном по методу макетов-клетей (стр. 147). Этот метод позволяет получать только сравнительные данные по огнезащитным свойствам покрытия.

В случае необходимости получения наряду с указанными данными показателя группы возгораемости защищенной конструкции используется также метод радиационной печи (стр. 156).

Атмосфероустойчивые

№ рецепта	Наименование покрытия	Расход огнезащитного состава на 1 м ² поверхности в г	Вязкость по вискозиметру ФЭ-36В (сопло № 2)	Процент сухого остатка	Время практического высыхания в час.	Эластичность пленки по шкале НИИЛК в мм	Прочность пленки на удар в кг/см	Огнезащитное свойство—потеря в весе при огневом испытании в %		Водостойкость	
								по методу огневой трубы	по методу фанерных образцов	% поглощения влаги	состояние покрытия
9	Краска ПХВО	600	15—40"	37	3	1	35	11,9	9,2	0,66	Изменений нет
10	Краска ПХВО-А	500	—	44	6	—	35	10,4	13,8	33,8	То же
11	Краска ХЗМ	1050	—	85	48	—	—	13,3	13,3	7,9	"
12	Краска МХС	300	1'25"	—	12	1	35	10,2	6,1	5,6	"

При положительных результатах огневых испытаний проверяется сохранность огнезащитных свойств покрытия во времени. Для этого два окрашенных и четыре контрольных неокрашенных макета или щита оставляют в закрытом помещении (в случае проверки неатмосферостойчивого покрытия) или на крышной станции (в случае проверки атмосферостойчивого покрытия). Наблюдение за состоянием покрытия ведут в течение года, после чего проводят повторные полигонные огневые испытания.

Испытуемое покрытие должно удовлетворять требованиям на огнезащиту.

Показатели качества огнезащитных покрытий. В соответствии с указанными методиками проводились испытания огнезащитных красок и обмазок, предназначенных как для внутренних, так и для наружных работ. Полученные при испытаниях данные приведены в сводных табл. 50 и 51 [5].

Данные, приведенные в табл. 50, указывают на недопустимость применения неводоустойчивых составов в условиях влажности воздуха, близкой к насыщению. Причиной этому являются довольно сильное увлажнение и заплесневение некоторых покрытий, а также их частичное разрушение. Составы № 7 и № 8 в этих условиях начинают оказывать более сильное коррозионное воздействие на черный металл.

огнезащитные покрытия

Таблица 51

Стойкость во времени				Огнезащитное свойство—потеря в весе при огневом испытании в %		Коррозионное действие—потеря в весе стальной пластинки в г/м ² час			
испытание на ускоренное старение на везерометре		в условиях крышной станции				при нанесении покрытия на металл		при контакте металла с покрытием, нанесенным на дерево	
время в сут.	состояние покрытия	время в мес.	состояние покрытия	после ускоренного старения по методу фанерных образцов	после испытания на водостойкость по методу огневой трубы				
30	Изменений нет	12	Изменений нет	11,1	11,5	—	0,001	—	0,0069
30	То же	—	—	13,3	—	0,0013	0,0052	0,0052	0,0066
30	"	12	Сетка в поверхностном слое	8,8	11,4	0,0133	0,0135	0,0214	0,0545
30	"	10	Изменений нет	—	4,9	0,0002	0,0028	—	—

Огнезащитная пропитка древесины (химический метод огнезащиты)

Химический способ огнезащиты древесины заключается в пропитке ее растворами антипиренов. В зависимости от их количества и глубины проникновения, древесина приобретает в большей или меньшей степени свойства полной невозгораемости при местном и продолжительном воздействии высокотемпературного источника поджигания. Наблюдаемое при этом обугливание, свойственное любому органическому веществу, ограничено площадью действия пламени поджигающего источника.

✓ В результате огнезащитной пропитки древесина может быть оценена при определенном привесе солей как трудносгораемый материал.

Отличие такого материала от защищенного методом окраски заключается в том, что он оказывает повышенное сопротивление действию огня не только в стадии возгорания или самовозгорания, но и в условиях развившегося пожара.

Отсутствие активного участия защищенного методом пропитки материала в развитии пожара видно из того, что скорость его тепловыделения снижается более чем в шесть раз по сравнению с незащищенным материалом, а общее тепловыделение (в естественных условиях горения) — более чем в два раза.

Антипирены

Применяемые для огнезащитной пропитки антипирены должны удовлетворять следующим требованиям:

- обладать высокими огнезащитными свойствами при минимальном содержании в пропитываемом материале;

- снижать тление защищаемого материала;

- не повышать гигроскопических свойств древесины;

- не вызывать коррозии черных и цветных металлов;

- не влиять на механические свойства пропитываемого материала;

- не создавать затруднений при склейке пропитанного материала общепотребительными клеями;

- не влиять на лакокрасочные покрытия, нанесенные на пропитываемую древесину;

- обеспечить (самостоятельно или совместно с вводимыми в одном растворе антисептиками) биоустойчивость пропитываемого материала;

- не создавать затруднений при механической обработке материала;

- не быть ядовитыми для людей и животных;

- не быть дефицитными.

Из большого числа предложенных к использованию неорга-

нических огнезащитных веществ более или менее удовлетворяющими вышеизложенным требованиям оказались фосфорнокислый аммоний, сернокислый аммоний, смеси фосфорнокислого аммония с сернокислым аммонием и буры с борной кислотой.

Попытка применения раствора жидкого стекла в качестве огнезащитного пропитывающего состава для древесины не дала положительных результатов. Объясняется это тем, что жидкое стекло является коллоидным раствором, проникновение которого в поры древесины представляет значительно большие трудности, чем истинного раствора. Получаемое для обычного сортамента пиломатериала малое поглощение жидкого стекла не обеспечивает требуемой огнезащиты.

В случае использования материала, имеющего небольшую толщину, можно получить за счет скопления, главным образом, на поверхности нужный для огнезащиты привес силиката натрия.

В связи с этим жидкое стекло находит практическое применение при изготовлении, например, теплоизоляционных плит пониженной горючести, в состав которых входит древесная стружка (плиты ТЭП и др.).

За последнее время разработан ряд органических огнезащитных препаратов, которые имеют перед вышеназванными антипиренами некоторые преимущества, как то: более высокую во времени сохранность физико-механических свойств пропитанного материала, водостойкость и др.

Для выяснения того, насколько могут быть удовлетворены простейшими антипиренами требования, предъявляемые при огнезащитной пропитке древесины, рассмотрим каждое требование в отдельности.

Огнезащита и склонность к тлению пропитанного лесоматериала

Согласно результатам огневых испытаний, проведенных как в СССР, так и за границей, установлено, что наилучшими огнезащитными свойствами обладает двухзамещенный фосфорнокислый аммоний, обеспечивающий потерю веса пропитанным материалом в 20% при наименьшем содержании в нем защитного вещества (рис. 74 и 75) [22]. Несмотря на более низкий процент потери веса, получаемый для буры в сравнении с сернокислым аммонием (см. рис. 74), ее существенными недостатками как антипирена являются тление пропитанной древесины и плохая растворимость. Последняя усложняет технологический процесс пропитки при самостоятельном использовании буры в качестве антипирена, что выражается в необходимости предотвращения возможно забивания коммуникационных линий быстро выкристаллизовывающимся продуктом, а также

служит причиной активной кристаллизации вещества на поверхности пропитываемого материала.

Как видно из графика рис. 75, борная кислота сама по себе не является антипиреном по отношению к древесине, в то время

как смеси ее с бурой (особенно в соотношении 1 : 1) обладают огнезащитными свойствами и не имеют недостатков, отмеченных для каждого из веществ, составляющих смесь.

Если принимать в качестве показателя огнезащитных свойств вещества потерю веса пропитанным материалом не более 20%, то такая потеря достигается при поглощении древесиной:

диаммонийфосфата — 66 кг/м³;

моноаммонийфосфата — 72 кг/м³;

сернокислого аммония — 95 кг/м³;

буры (безводной) — 80 кг/м³;

смеси борной кислоты (79% вес.)

и безводной буры (21% вес.) — 102,5 кг/м³.

Приведенные цифры норм поглощения определяют, главным образом, условия достижения одинаковой

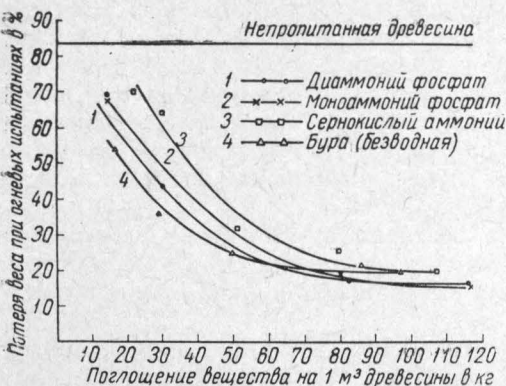


Рис. 74. Зависимость потери веса при огневых испытаниях от количества поглощенного вещества и его свойств.

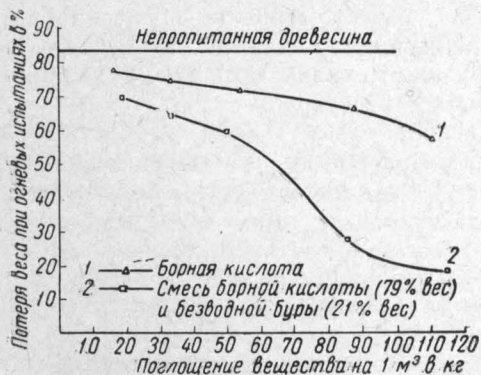


Рис. 75. Зависимость потери веса при огневых испытаниях от количества поглощенных древесиной борной кислоты и ее смеси с бурой.

степени разрушения пропитанного материала под воздействием огня, а отнюдь не одинаковой пожароопасности.

Более точные и практически приемлемые сведения о горючести пропитанной древесины могут быть получены при использовании и более характерных для процесса горения показателей. К их числу относятся показатели, получаемые, например, по методам калориметрии, термолиза и в известной мере огневой трубы (см. главу V), в случае учета наряду с процен-

том потери веса наличия у образца самостоятельного горения и тления.

Так, при испытании по методу огневой трубы состава СН (стр. 224), содержащего в качестве антипирена почти один серноокислый аммоний, были получены В. М. Бузиной следующие данные (табл. 52).

Таблица 52

Привес сухой части состава СН в %	Поглощение сухой части состава СН в $\text{кг}/\text{м}^3$	Продолжительность действия источника поджигания	Потеря веса при огневых испытаниях в %	Характеристика поведения образца после удаления источника поджигания
16,3	81,5	1'	12,0	Самостоятельного горения и тления нет
16,8	83,5	1'	9,8	То же
15,2	75,8	2'	21,4	"
15,7	78,5	2'	22,7	"
17,0	85,5	4'	25,9	"
13,0	65,5	4'	26,0	"
11,6	58,5	4'	37,2	Задержка пламени в месте действия источника поджигания в течение 14"

Данные табл. 52 показывают, что, несмотря на потерю веса образцом в 26% при поглощении сухой части состава СН $65 \text{ кг}/\text{м}^3$, самостоятельного горения и тления деревянного образца не наблюдалось.

Высокую эффективность огнезащиты древесины, пропитанной смесью диаммонийфосфата и сульфата аммония в соотношении 1:1 (привес $70 \text{ кг}/\text{м}^3$), показывают результаты ее испытаний, проведенных нами по методу термоллиза. Из приведенного графика (рис. 76) следует, что значительная активизация процесса разложения, завершающегося самовоспламенением материала, наблюдается около 700° для огнезащищенной древесины, а для незащищенного образца оно имеет место при температуре 400° . При этих температурных точках наблюдается изменение механизма реакции, характеризующее резким уменьшением энергии активации процесса.

При определении эффективности смеси диаммонийфосфата и сульфата аммония в соотношении 1:1 по методу калориметрии установлено, что древесина, содержащая эту смесь в количестве $66 \text{ кг}/\text{м}^3$, может быть отнесена к группе трудносгораемых материалов. В пересчете, например, на сухую часть огнезащитного состава МС 1:1 (стр. 224), содержащего антисептик, необходимая для указанной огнезащиты норма поглощения солей составит $75 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Пропитка древесины одним фосфорноокислым аммонием или серноокислым аммонием с поглощением солей не менее $66 \text{ кг}/\text{м}^3$

практически приводит к тому же результату в части оценки возгораемости полученного материала.

Потребная для эффективной огнезащиты древесины норма поглощения фосфорнокислых и сернокислых аммонийных солей не является завышенной, так как уже при их содержании 64 кг/м^3 наблюдается в условиях полигонных огневых испытаний горение пропитанной древесины.

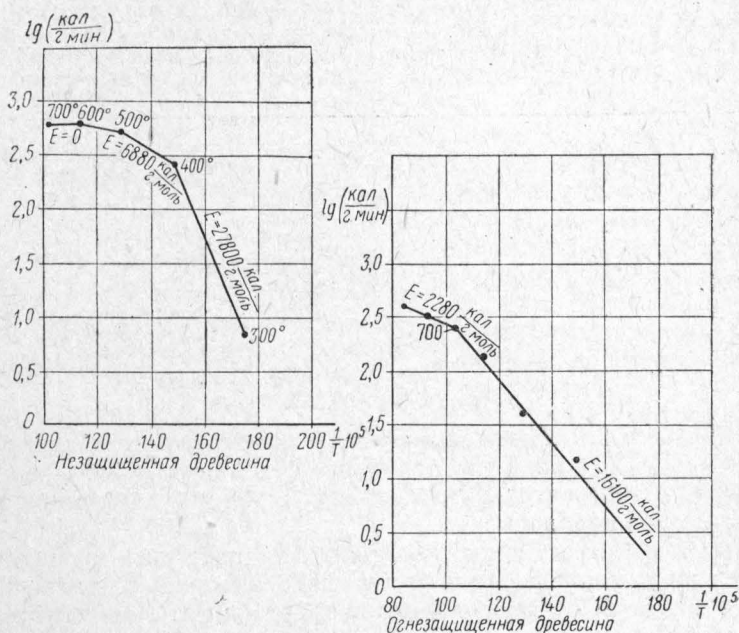


Рис. 76. Графики зависимости скорости разложения незащищенной и огнезащищенной древесины от температуры.

Практически допустимая с точки зрения огнезащиты частичная или полная замена $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при глубокой пропитке не распространяется, однако, на метод поверхностной пропитки древесины (стр. 224). В этом методе сказывается влияние сосредоточения состава преимущественно на поверхности материала, что способствует более легкому улетучиванию сернокислого аммония при воздействии огня и снижению тем самым эффекта огнезащитной обработки.

Несмотря на сравнительно слабое огневое воздействие, применяемое в методе № 1 (см. табл. 40), результаты связанных с ним испытаний по замене фосфорнокислого аммония на сернокислый в составе поверхностной пропитки довольно наглядно показывают отмеченный недостаток (табл. 53) опытные данные С. В. Генеля.

Состав пропиточного раствора	Привес ан-типирана в образце в %	Процент потери веса	Продолжи-тельность самостоя-тельного горения в сек.	Примечание
25-процентный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, содержащий 3 процента кетосинового контакта	5,8	14,1	18	Образец обуглился в месте действия источника поджигания
25-процентный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, содержащий 3 процента кетосинового контакта	5,3	26,4	89	Имеются сквозные трещины

Гигроскопичность пропитанного лесоматериала

Влагосодержание пропитанной древесины определяется гигроскопическими свойствами собственно материала и введенных в него солей.

Гигроскопической точкой солей называется та относительная влажность воздуха, при которой данная соль не будет ни увлажняться, ни сохнуть.

Так как на поверхности кристаллов соли при поглощении ею влаги из воздуха образуется пленка раствора, состав которого близок к концентрации насыщения, то в первом приближении о гигроскопичности соли можно судить по величине давления насыщенных паров воды над насыщенным раствором данной соли. Если при данной температуре P_0 — давление насыщенных паров чистой воды, а P — давление паров воды над насыщенным раствором данной соли, то величина $H = 100 \frac{P_0}{P}$ (2) и определяет собой гигроскопическую точку, выраженную в %.

При температуре 20° величина H для ряда солей получена следующая: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ —93%; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —81%; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —32,3%; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ —99,6%.

На гигроскопичность солей оказывают влияние присутствующие в них примеси.

В заграничной практике встречается применение заведомо гигроскопических веществ для пропитки дерева в расчете на то, что гигроскопическая вода явится дополнительным фактором, который повысит сопротивляемость материала огню. Например, в США такого рода пропитка применялась для фабрично-заводских перекрытий.

Принципиальные возражения против применения гигроскопических веществ для огнезащитной пропитки дерева сводятся к тому, что повышенная влажность, обуславливаемая этими

веществами: 1) снижает механические показатели материала; 2) способствует его загниванию; 3) способствует коррозии соприкасающегося с древесиной металла; 4) увеличивает вес и 5) более резко отражается на усушке и набухании дерева при перемене погоды, что может приводить к растрескиванию и короблению материала.

Меняющиеся влажность воздуха (выше и ниже гигроскопической точки) и его температура могут способствовать также образованию выцветов солей на поверхности, портящих внешний вид материала и уменьшающих прочность и защитное действие лакокрасочных покрытий.

Гигроскопичность пропитанной антипиринами древесины может характеризоваться данными, приведенными в табл. 54 [2].

Таблица 54

Антипирины	Поглощение влаги при относительной влажности воздуха $\varphi_{воз}=75\%$ в течение двух месяцев		Поглощение влаги при относительной влажности воздуха $\varphi_{воз}=96\%$ в течение 1,5 месяца	
	% содержащейся соли в образце	% поглощенной влаги	% содержащейся соли в образце	% поглощенной влаги
Аммоний фосфорнокислый двухзамещенный	12,6	14,6	12,5	80,6
Аммоний фосфорнокислый однозамещенный	15,9	16,5	15,8	77,7
Сернокислый аммоний	16,7	16,7	13,7	84,1
Бура	13,3	21,1	14,5	77,4
Бура 45%	14,0	19,4	16,8	36,4
Борная кислота 55%				
Непропитанная древесина	—	14,4	—	24,0

Из табл. 54 видно, что фосфорнокислый и сернокислый аммоний, а также бура дают резко увеличенное поглощение влаги при относительной влажности воздуха $\varphi_{воз} = 96\%$. Однако в то время как для образцов, пропитанных аммонийными солями, имела место поверхностная конденсация (переход соли из кристаллического состояния в раствор), для пропитанных бурой образцов это явление не наблюдалось.

Большой привес для буры, а также для смеси буры и борной кислоты при φ воздуха 75% объясняется лишь увеличением количества кристаллизационной воды в соли. Лучшим из неорганических огнезащитных составов с точки зрения меньшего влияния на влагопоглощение древесины при относительных

влажностях воздуха, близких к насыщению, является смесь буры с борной кислотой.

Результаты, полученные при исследовании гигроскопичности смеси фосфорнокислого и сернокислого аммония на различных материалах, убедительно показывают, что область применения аммонийных солей должна ограничиваться огнезащитой материалов, находящихся в условиях относительной влажности воздуха, не превышающей 80% (условия закрытого помещения).

В отличие от этих солей смесь антипиренов бура—борная кислота может быть использована для пропитки лесоматериала, применяемого в условиях относительной влажности воздуха, близкой к насыщению.

Коррозия металла, соприкасающегося с пропитанным лесоматериалом

Коррозионное действие антипиренов возникает лишь при переходе их в раствор; в кристаллическом состоянии соли не действуют на металл. Таким образом, постановка металлических деталей в высушенную, пропитанную древесину не создает опасности коррозии их, если при дальнейшей эксплуатации не поглощается влага.

Последнее может иметь место лишь при переходе гигроскопической точки, характеризующей для каждой соли определенной относительной влажностью воздуха. Так, например, при ф воздуха выше 80% древесина, пропитанная фосфорнокислым и сернокислым аммонием, способна при контакте с металлом оказывать коррозионное действие на последний.

Огнезащищенные вышеуказанными солями двери, взятые из одной гостиницы после 25-летней службы, имели скобяные изделия в хорошем состоянии [2]. Это объясняется условиями помещения, где относительная влажность воздуха не превышала 80%.

Коррозия черного металла может развиваться под влиянием веществ, имеющих кислую реакцию. К таким веществам из вышеупомянутых относится сернокислый аммоний.

Растворы фосфорнокислого аммония и буры, имеющих щелочную реакцию, не только не вызывают коррозии черного металла, но и оказывают пассивирующее действие на последний. В противоположность этому цветные металлы (медь, дюраль и др.) под действием щелочных растворов корродируют весьма сильно.

Степень коррозии, вызываемой пропитанной (под давлением) антипиренами древесины, соприкасающейся с поверхностью металлов в условиях относительной влажности воздуха, равной 100%, можно видеть из данных, приведенных в табл. 55 [2].

Таблица 55

Антипирены	Концентрация пропиточного раствора в %	Средняя потеря веса за 30 суток в мг/см ²	
		сталь	медь
Фосфорнокислый аммоний двухзамещенный	15	3,6	0,7
Фосфорнокислый аммоний однозамещенный	15	2,0	0,6
Сернокислый аммоний	15	56,2	3,0
Бура	15	2,5	0,1
Борная кислота	15	1,0	0,0
Смесь буры с борной кислотой в соотношении 40 : 60	15	1,1	0,1
Непропитанная древесина, выдержанная в воде	—	9,9	0,4

Как видно из табл. 55, наибольшую коррозию черного металла вызывает сернокислый аммоний. Незначительный коррозионный эффект борной кислоты, помимо свойств слабой кислоты, объясняется также ее высокой гигроскопической точкой. По этой же причине, очевидно, обладающая щелочными свойствами бура оказала по сравнению с контрольными образцами более слабое коррозионное действие на медь.

Из таблицы видно, что наилучшими антикоррозионными свойствами для обоих видов металла обладает смесь буры с борной кислотой в соотношении 40 : 60.

Благодаря защитному действию фосфатов по отношению к черному металлу допускается постановка стальных и железных деталей на древесине, пропитанной раствором сернокислого аммония, содержащим 2,5% динатрийфосфата (считая на безводный).

Механические свойства пропитанного лесоматериала

На механические свойства пропитанной древесины могут оказывать влияние: технология пропитки, режим сушки, влажность древесины, зависящая от гигроскопических свойств введенных солей, и гидролитическое воздействие растворов отдельных солей, образующихся в условиях эксплуатации пропитанного материала выше допустимых относительной влажности воздуха и температуры.

Роль перечисленных факторов, несомненно, не тождественна для разных антипиренов, их концентрации в древесине и для различных пород леса.

С. Г. Веденкин [23] в опубликованных результатах механических испытаний древесины, пропитанной серноокислым и хлористым аммонием, бурой и фтористым натрием в различных соотношениях, отмечает, что понижение механических качеств колеблется в пределах до 10% и лишь в некоторых случаях доходит до 15%. Эти выводы сделаны по данным испытания образцов, пропитанных под давлением в 8 ат и при температуре раствора в 85°, причем количество введенного в древесину вещества равнялось в среднем 60—65 кг на 1 м³ материала. Б. Копытковский, указывая примерно аналогичную цифру снижения прочности пропитанной древесины, отмечает, что полученные им данные не являются противопоказанием к использованию огнезащитного материала в промышленности. Основанием для такого вывода являются естественные колебания механических качеств натуральной древесины одной и той же породы, намного превосходящие те колебания, которые могут иметь место в результате пропитки.

Для мелких неотчетственных конструкций указанное понижение механической прочности материала не имеет существенного значения; для крупных деревянных элементов пропитка с обеспечением больших привесов солей труднодостижима.

Меньшая концентрация поглощенного антипирена должна сказаться на меньшем понижении механических показателей. Нужно, кроме того, иметь в виду, что в состав антипиренов входят антисептики, в связи с чем понижение механических качеств древесины, вызываемое пропиткой, с избытком будет компенсироваться значительно более продолжительным сохранением конструкциями своей первоначальной прочности, которая обычно уменьшается вследствие разрушительного действия грибов.

Сохранность механических качеств пропитанной древесины во времени зависит от условий ее эксплуатации. Работа конструкции при допустимых влажности воздуха и температуре гарантирует сохранность ее свойств.

В зависимости от концентрации сухого вещества (антипирена) в пропитанном материале повышается в той или иной степени хрупкость последнего, которая характеризуется испытаниями на ударный изгиб. По данным С. В. Генеля, образцы сосновой древесины, пропитывавшиеся под давлением 9—12 ат 10—15-процентными растворами антипиренов, показали (табл. 56) снижение прочности на ударный изгиб по сравнению с контрольной древесиной примерно на 30—40%. Что касается показателей на сжатие и статический изгиб, то, за исключением фосфорнокислого аммония (понижение прочности до 10%), для смеси буры — борной кислоты и буры они даже несколько повысились.

В литературе отмечается [24], что если пропитка древесины антипиренами проводится в рейках, а не в образцах, предназ-

Таблица 56

Антипирены	Концентрация пропиточного раствора в %	Процент прочности по сравнению с непропитанной древесиной при испытании		
		на сжатие	на поперечный статический изгиб (тангентальный)	на поперечный ударный изгиб (тангентальный)
Фосфорнокислый аммоний	10,0	94,0	91,7	60,0
Бура	4,6	} 143,5	124,6	59,0
Борная кислота	3,6			
Бура	15,0	132,4	104,4	64,3

наченных для механических испытаний, то снижения прочности древесины на ударный изгиб почти не происходит. Так, например, древесина, пропитанная в рейках $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, дает отклонения по ударному изгибу от контрольной древесины только в пределах —9; —4%.

Снижение временного сопротивления ударному изгибу после пропитки древесины в малых образцах объясняется, по-видимому, более глубокой их пропиткой.

Влияние режима пропитки на механические свойства древесины проверялись С. Г. Веденкиным [23] пропиткой древесины водопроводной водой под давлением, причем снижение ее механических качеств доходило примерно до 5%.

Качество склейки пропитанного лесоматериала

По данным работы Американской древопропиточной ассоциации [25] (табл. 57), аммонийные соли значительно уменьшают высокую склеивающую способность слабощелочного казеинового клея.

Затруднения, создаваемые антипиренами при склеивании животными и растительными (крахмал) клеями, менее значительны. Однако пропитки, содержащие сернокислый и одноосновной фосфорнокислый аммоний, мешают склеиванию растительным клеем в тех случаях, когда между нанесением клея и прессованием проходит много времени.

Пропитка смесью буры и борной кислоты не создавала серьезных затруднений при работе с разными клеями, кроме растительного.

Бура в смеси с другими химическими веществами также препятствует склеиванию растительными клеями.

В табл. 57 приведены результаты испытаний склеенных образцов на скалывание. Величины, указанные для каждого

Таблица 57

Антипирены	Потрачено соли в кг/м³	Животный клей		Высокощелочной казеиновый клей		Низкощелочной казеиновый клей		Растительный клей	
		% прочности по сравнению с не- древесной	повреждение дерева в %	% прочности по сравнению с не- древесной	повреждение дерева в %	% прочности по сравнению с не- древесной	повреждение дерева в %	% прочности по сравнению с не- древесной	повреждение дерева в %
Фосфорнокислый аммоний двух- замещенный	55,04	96	47	76	28	60	8	84	45
Фосфорнокислый аммоний од- нозамещенный	67,36	96	67	84	24	65	3	85	29
Сернокислый аммоний	90,56	89	59	84	21	73	7	82	49
Бура 31%	85	84	78	75	40	86	18	66	23
Борная кислота 69%									
Бура 67%	74	89	66	66	14	71	6	53	1
Фосфорнокислый аммоний 33%									
Фосфорнокислый аммоний	55,04	94	94	84	8	107	44	94	42
(Поверхность промыва 10-про- центным раствором каустиче- ской соды)									
Необработанное дерево		100	85	100	61	100	42	100	64

клея и каждой обработки, представляют собой процент отношения полученной прочности к прочности склейки необработанного дерева и процент испытаний швов, при которых было повреждено дерево.

Опыт показал, что крепость хорошо склеенных и пригнанных швов необработанного дерева может колебаться до $\pm 10\%$. Следовательно, швы обработанного дерева, имеющие 90 или более процентов прочности швов необработанного дерева, можно считать достаточно хорошо склеенными. Небольшой процент повреждения дерева и невысокий показатель крепости указывают на препятствие при склеивании.

Промывка перед склеиванием поверхности дерева, пропитанного двухосновным фосфорнокислым аммонием, каустической содой увеличивает прочность швов, в особенности при слабощелочном казеиновом клее.

Такой метод промывки допускает также склейку на казеиновом клее деталей из цельной древесины и фанеры, пропитанных составом МС 1 : 1. Для этого, по данным А. А. Соловьева, должен применяться клей марки В-107 («Экстра») с соблюдением следующих правил склейки. Все склеиваемые поверхности после очистки за 5 мин. до склейки протираются 20-процентным раствором едкого натрия. Затем им дают просохнуть, и после просыхания вторично поверхности протираются тем же раствором едкого натрия, и на мокрую поверхность в обычном порядке наносится слой казеинового клея.

Склеивание деталей должно производиться в сборочных ваймах, струбцинах и других пригодных для этой цели приспособлениях. Время выдержки в прессах и струбцинах, а также давление при запрессовках фанеруемых и склеиваемых деталей должно строго выдерживаться, исходя из следующих средних норм:

- а) давление в прессах при фанеровании и склейке гнутых узлов из фанеры — $6-12 \text{ кг/см}^2$;
- б) продолжительность выдержки в прессах — 20 час.;
- в) продолжительность выдержки после распрессовки деталей фанерованных — 3—5 суток и 1—2 суток — для склеенных в струбцинах.

Влияние концентрации антипиренов на склейку, в частности влияние смеси фосфорнокислого и сернокислого аммония (30 : 70) на склейку пропитанной древесины столярным клеем, исследовали А. И. Фоломин и Н. А. Алексич. Полученные ими данные сведены в табл. 58.

На основании полученных данных авторы сделали следующие выводы:

- 1) введение в древесину антипирена в количестве до 66 кг/м^3 не отражается на прочности склейки;
- 2) при большем количестве введенного в древесину антипирена прочность склейки постепенно снижается, и при введе-

Поглощено соли в кг/м^3	Процент прочности по сравнению с непропитанной древесиной	Как произошло скалывание	Примечание
0	100	По древесине	Непропитанная древесина
49	100	То же	Объемный вес древесины сосны 530 кг/м^3
66	92		
78	67	По склейке и по древесине	
95	59,8	То же	

нии 78 кг/м^3 соли снижение достигает 33% по сравнению с прочностью склейки непропитанной древесины;

3) огнезащитная пропитка древесины смесью диаммоний фосфата и сернокислого аммония не препятствует изготовлению из этой древесины склеенных предметов (дверей, перегородок, панелей, мебели и т. п.). Практическая проверка с положительным результатом огнезащищенной мебели в условиях эксплуатации ее на кораблях может служить также подтверждением для этого вывода.

При изготовлении огнезащищенной фанеры методом пропитки шпона аммонийными солями для получения хорошей склейки может быть использована спиртовая бакелитовая пленка. В противоположность этому пропитка аммонийными солями готовой фанеры допускает предварительную склейку ее казеиновым клеем [2].

Длительное вымачивание фанеры, склеенной казеиновым клеем, в солевом растворе не сказывается на ее качестве.

В случае применения для огнезащиты буры с борной кислотой хорошая водостойкость фанеры при методе предварительной пропитки шпона достигается использованием в качестве клеящих веществ как искусственной смолы, так и казеинового клея.

Влияние антипиренов на лакокрасочные покрытия, нанесенные на пропитанную древесину

Хорошего качества краски и лаки так же прочны и долговечны на огнезащищенном дереве, как и на всяком другом материале. Доказательством этого могут служить гостиницы, театры и присутственные места в Нью-Йорке, где, согласно строительному уставу, более 40 лет применяют огнезащищенное дерево [2]. Опыт по окраске пропитанного материала в СССР также дал положительные результаты. Для пропитки применялись аммонийные соли (фосфорнокислый и сернокислый аммоний), борная кислота и смесь буры с борной кислотой.

Самостоятельное применение буры отрицательно влияет на масляные и эмалевые покрытия.

Биоустойчивость пропитанного лесоматериала

Эксплуатация деревянных элементов, пропитанных антипиренами без антисептических свойств, в условиях сухого режима не создает опасности загнивания. Однако при повышенной влажности воздуха, когда может обнаружиться влияние гигроскопических свойств огнезащитных солей, пропитанная ими древесина может оказаться в худших условиях, чем непропитанная. Поэтому, а также в силу того, что защита от гниения огнезащищенной древесины крайне незначительно удорожает последнюю, следует считать целесообразным производство только комбинированных пропиток, защищающих как от огня, так и от гниения.

По данным Б. Копытковского, исследовавшего влияние антипиренов и их смесей с антисептиками на биоустойчивость пропитанной древесины¹, следует, что древесина, пропитанная раствором буры крепостью, достаточной, чтобы сделать ее трудновоспламеняемой, является защищенной и от гниения.

Пропитка дерева сернокислым и фосфорнокислым аммонием в практических условиях не может защитить его от гниения. Добавка к этим солям 2—2,5% от веса пропиточного раствора фтористого натрия позволяет получить материал, защищенный как от огня, так и от гниения. Указанная выше концентрация антисептика в растворе защищает древесину также и от плесени, более устойчивой к его действию по сравнению с дереворазрушающими грибами.

Фтористый натрий для задержки развития фанерных грибов, по данным З. Э. Беккера и Б. К. Флерова, не эффективен даже при использовании насыщенных растворов (около 4% весовых) антисептика. С. В. Генель, исследуя влияние антипиренов на развитие фанерных грибов типа *Chaetomium*, *Verticillium* и *Monilia*, установил хорошее антисептическое действие буры, борной кислоты и их смеси при концентрации в пропиточном растворе около 5%. Добавка этих солей примерно в аналогичных концентрациях к аммонийным антипиренам также задерживает развитие фанерных грибов. Небезынтересно отметить, что поверхностная пропитка древесины 25-процентным раствором диаммонийфосфата с добавкой керосинового контакта (в количестве 3%) задерживает развитие грибов *Chaetomium*, *Verticillium* и *Monilia*. В условиях, в которых контрольные

¹ Для испытания брались чистые культуры домашних грибов *Merulius Iacuganis* и *Poria variegata*, являющихся сильными разрушителями древесины в инженерных сооружениях.

(непропитанные) образцы полностью обрастают, на пропитанных образцах только начинает появляться мицелий гриба.

Добавка фтористого натрия к раствору поверхностной пропитки ДСК-П (см. ниже) до 3-процентной концентрации обеспечивает хорошую устойчивость древесины по отношению к домовым грибам.

Механическая обработка пропитанной древесины

Механическая обработка пропитанной древесины сложнее, чем непропитанной, вследствие сильной истираемости режущего инструмента. Причиной последней являются кристаллы соли, наиболее концентрированно располагающиеся в верхних слоях огнезащитного материала.

Неравномерность распределения соли по толщине пропитанного дерева видна из результатов анализов, приведенных в табл. 62.

Затруднения по механической обработке древесины преодолеваются, по данным М. Черникова, применением режущего инструмента, изготовленного из стали повышенной твердости, и выполнением определенных требований в части заточки инструмента.

Помимо указанных мероприятий, рекомендуется производить огнезащитную пропитку предварительно заготовленных деталей, что в значительной мере сократит объем работ, связанных с последующей обработкой пропитанного материала. Это обеспечит также лучшую сохранность его огнезащиты, так как обстругка верхнего слоя удаляет наиболее эффективно пропитанную часть обработанной древесины.

Выщелачиваемость антипиренов из древесины

Хорошая растворимость антипиренов в воде, столь необходимая для упрощенной пропитки древесины, является причиной сравнительно легкого выщелачивания соли из пропитанного материала под действием капельно-жидкой влаги.

Скорость выщелачивания солей растет с увеличением поверхности материала, так как при этом увеличивается площадь соприкосновения с водой и сокращается длина пути диффузии растворимого вещества из дерева в окружающий раствор.

Практически приемлемым способом защиты пропитанной древесины от выщелачивания водорастворимых антипиренов является нанесение на ее поверхность лакокрасочных пленок.

Из всех исследованных П. Н. Федянцевым покрытий (масляные, эмалевые и фиксольевые краски, различные лаки и т. п.) лучший эффект как в части водозащиты, так и атмосферостойкости дали масляные краски на натуральной льняной олифе, а

среди них — шаровая, крон свинцовый оранжевый и желтый, цинковые белила, крон цинковый, свинцовые белила, сурик железный.

Двойное покрытие масляной краской и лаком (масляный № 17 и глифталевый № 17/25) заметно увеличивает эффект водо- и атмосферостойкости покрытия и превышает таковой для самой лучшей краски в отдельности.

Результаты опытов по вымыванию солей ванным методом из пропитанных образцов древесины, покрашенных за два раза

Таблица 59

Краски	Поглощено соли в % к весу абсолютно сухой древесины	Вывывание соли за 20 суток в %	Количество воды на вымывание в мл
Шаровая	21	0	7023
Крон свинцовый оранжевый . . .	21	0,1	6400
Крон свинцовый желтый	17	1,8	7500
Белила цинковые	15,5	0,4	7400
Крон цинковый	17	0,4	8100
Белила свинцовые	17,8	2,8	7750
Сурик железный	17,5	2,1	6400

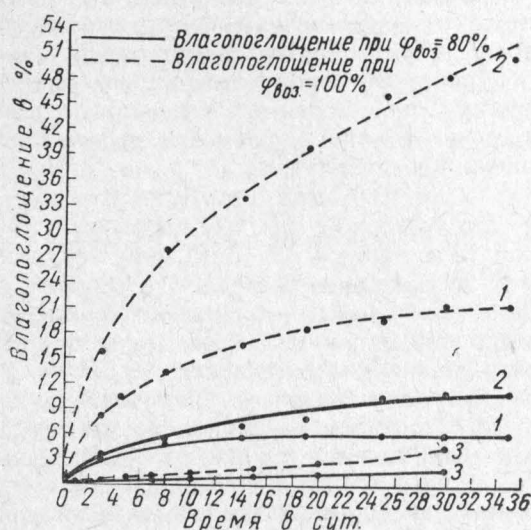


Рис. 77. Графики влагопоглощения фанеры: 1 — непропитанная и неокрашенная фанера толщиной 3 мм; 2 — пропитанная 20-процентным раствором МС 1:1 (привес соли 14—17%) неокрашенная фанера толщиной 3 мм; 3 — фанера толщиной 3 мм, пропитанная 20-процентным раствором МС 1:1 (привес соли 13—15%) и окрашенная краской ПХВО с расходом 600 г/м².

указанными выше масляными красками (расход до 300 г/м²), приведенные в табл. 59.

Покрытие огнезащитной древесины масляными красками обуславливает также понижение гигроскопичности пропитанного материала.

В отношении размеров снижения гигроскопичности наблюдаются примерно те же закономерности, что и для предохранения огнезащитных солей от вымывания. Краски, дающие незначительное вымывание

солей, показывают в основном и наибольшее снижение их гигроскопичности (табл. 60) (рис. 77).

Таблица 60

Краски	Поглощение соли в % от веса абсолютно сухих образцов	Поглощение влаги в % от веса воздушносухих непропитанных образцов при относительной влажности воздуха		
		100%	80%	70%
Непокрашенные пропитанные образцы	13,2	32,8	5,8	1,8
Цинковые белила	16,6	13,4	3,5	1,5
Свинцовые белила	17,7	14,6	3,5	1,5
Сурик железный	17,5	16,5	3,0	1,2
Крон свинцовый желтый . . .	17,0	15,6	2,8	1,6
Охра светлая	17,0	18,3	2,8	1,6
Фиксоль красная	13,5	24,0	4,7	1,6
Кузбасс-лак	13,5	16,0	2,2	1,0
Лак 17/25 глифталевый	14,0	20,9	4,2	1,8
Непокрашенные и непропитанные образцы	—	10,1	2,5	1,1

Примечание. Продолжительность испытаний 30 суток.

Сопоставление данных табл. 60 и графика рис. 77 подтверждает ранее сделанный вывод о том, что краска ПХВО обладает более высокими водозащитными свойствами по сравнению с масляной краской. Так, например, в условиях 100% относительной влажности воздуха масляная краска по данным испытаний обеспечивает снижение влагопоглощения пропитанной древесины максимум в 2,5 раза (табл. 60), в то время как краска ПХВО снижает влагопоглощение более чем в 15 раз (см. рис. 77). Изучение поведения пленки краски ПХВО на пропитанной фанере в условиях ускоренного старения (по методике испытаний неатмосферостойких покрытий [15]) показало отсутствие в ней каких-либо изменений.

Некоторые рецептуры огнезащитной и противогнилостной пропитки древесины

Рассмотренные выше антипирены относятся к разряду веществ, безвредных для человеческого организма. Использование фосфорнокислого и сернокислого аммония в качестве удобрений в сельском хозяйстве определяет в некотором отношении и экономику этих продуктов. Ряд иностранных авторов [25, 26] также отмечает, что эти два наиболее эффективных вещества требуют и самых малых расходов. Однако сравнительно высокие водорастворимость и гигроскопичность аммонийных солей мешают в ряде случаев их использованию. В связи с этим для

широкого применения огнезащитной древесины, удовлетворяющей многочисленным и разнообразным требованиям, наряду с рецептурой огнезащитного состава на основе фосфорнокислого и сернокислого аммония может найти применение более дорогой рецепт, состоящий из:

буры безводной—10% (вес);
борной кислоты—10% (вес);
воды—80% (вес),

а также ряд других составов, готовящихся на органической основе.

Из простейших составов, содержащих фосфат и сульфат аммония, для практического использования могут быть рекомендованы следующие комбинированные рецепты огнезащитной и противогнилостной пропитки древесины.

Составы СН и МС 1:1. Составы СН и МС 1:1 применяются для глубокой пропитки древесины (стр. 225). Отличаются они между собой тем, что состав СН, будучи экономически более доступным, по гигроскопичности превосходит состав МС 1:1.

Рецептура пропиточных составов следующая:

Состав СН [3]

Сернокислый аммоний (100%)	15 % (вес)
Динатрийфосфат (безводный)	2,0% "
Фтористый натрий (100%)	2,0% "
Вода	81,0% "
<hr/>	
100,0%	

Состав МС 1:1 [5]

Диаммонийфосфат (100%)	7,5% (вес)
Сульфат аммония (100%)	7,5% "
Фтористый натрий (100%)	2,0% "
Вода	83,0% "
<hr/>	
100,0%	

Состав ДСК-П [5]

Состав ДСК-П применяется для поверхностной огнезащитной пропитки древесины (стр. 235).

Рецептура пропитки:

Диаммонийфосфат (100%)	20,0% (вес)
Сульфат аммония (98%)	5,0% "
Керосиновый контакт уд. вес 1,108 при 20°	3,0% "
Вода	72,0% "
<hr/>	
100,0%	

Для получения поверхностной пропитки комбинированного действия (огнезащитного и противогнилостного) на каждые 97 кг готового раствора добавляется 3 кг фтористого натрия.

Применяющийся для улучшения смачивающих свойств пропиточного раствора керосиновый контакт представляет собой смесь сульфокислот и получается при обработке (сульфировании) керосинового дистиллата нефти дымящей серной кислотой или серным ангидридом.

Наблюдающиеся изменения в смачивающих свойствах контактов разных производственных партий определили необходимость при их использовании для огнезащитной пропитки контролировать этот показатель по следующей методике: 300 мл 3-процентного раствора контакта в воде с температурой 20° заливают в химический стакан на 500 мл. После этого на поверхность жидкости в горизонтальном положении кладется круглый образец неотваренной ткани (типа суровой бязи или диагонали) диаметром 74 мм, весом 1,10—1,15 г и засекается время начала намокания образца по секундомеру. Секундомер останавливают в момент, когда образец ткани полностью покрывается жидкостью и начнет погружаться на дно раствора.

Смачивающая способность контакта, таким образом, определяется по времени замачивания образца ткани. Если это время не превышает 35 сек., то контакт удовлетворяет требованиям на смачиваемость и может быть использован для изготовления пропиточного раствора.

В перечисленных выше составах СН, МС и ДСК-П применяющийся в качестве компонента сульфат аммония может быть заменен частично или полностью на диаммонийфосфат. При доведении в рецептуре пропиточного раствора СН содержания диаммонийфосфата до 20% (от веса сухой части состава) допустимо исключение из состава компонентов динатрийфосфата, так как указанное количество фосфорнокислой соли аммония обеспечивает достаточную защиту металла от коррозии.

Способы пропитки древесины

Для получения огнезащищенной древесины по методу пропитки растворами антипиренов существуют следующие способы: пропитка под давлением, пропитка ванным путем, поверхностная пропитка и пропитка при помощи суперобмазок.

Пропитка под давлением. Как указывалось выше, для получения трудносгораемого материала необходимо поглощение антипиренов (фосфорнокислого аммония, сернокислого аммония или их смеси) до 66 кг/м³. Введенная соль должна распределяться возможно равномернее по всей массе древесины, что достигается лишь сквозной пропиткой.

Для такой пропитки сосновой древесины следует ввести в нее 15-процентный раствор антипирена в количестве около 90% от

веса сухой древесины, для лиственницы—около 80%, для дуба—60%.

Расчет необходимого количества пропиточного раствора, вводимого в древесину с целью обеспечения ее огнезащиты, производится по следующей формуле

$$K = \frac{a \cdot 10\,000}{c \cdot \gamma}, \quad (3)$$

где: K — необходимое количество пропиточного раствора в % от веса древесины;

a — необходимое количество антипирена в кг/м³ древесины;

c — концентрация антипирена в пропиточном растворе в % (вес);

γ — объемный вес древесины в кг/м³.

Из формулы (3) видно, что при увеличении концентрации антипиренов в пропиточном растворе и объемного веса материала необходимое количество пропиточного раствора (K) соответственно уменьшается. Предельное количество воды, которое может впитывать древесина, составляется из максимального количества гигроскопической и капиллярной воды. Количество гигроскопической воды зависит от степени насыщения ею волокон¹, а капиллярной воды — от объема пор в древесине.

Максимальное водопоглощение, например, для сосны составляет примерно 195% от ее веса [1].

Несмотря на то, что водоемкость древесины значительно превышает потребные для ее огнезащитной пропитки количества растворов, они могут быть введены в древесину, главным образом, под давлением с применением предварительного вакуума.

Это объясняется зависимостью водопоглощения от анатомического и химического строения древесины.

Решающее значение для пропитки древесины имеет степень развития у нее проводящей ткани. Эта ткань состоит из сосудов — трахей (для лиственных пород), представляющих продукт срастания по длине нескольких клеток (при срастании поперечные стенки клеток полностью или частично исчезают) и из трахеид (для хвойных пород), представляющих отдельные клеточки, соединенные только порами.

Внутренние размеры проводящих трубок и, в особенности, окаймленных пор (продушин) у проводящих клеток обуславливают возможность пропитки древесины растворами только таких веществ, частицы которых достаточно малы и могут свободно проходить в отверстия проводящих органов. Поэтому нельзя употреблять как пропиточные средства не только мелкоизмельченный асбест, но и вещества коллоидного характера, как жидкое стекло, клей и др., которыми безрезультатно пытаются пропитывать дерево.

¹ Влажность точки насыщения волокон 23—30% [1].

Имеющиеся в древесине хвойных пород смолистые вещества, а у лиственных — камеди уменьшают водоемкость древесины. Большое различие в водоемкости наблюдается у древесины заболонной и ядровой частей ввиду того, что в древесине ядра полости клеток сосудов и трахеид бывают заполнены ядерными веществами, а также иногда закрыты тиллами.

Первоначальная влажность оказывает не менее заметное влияние на скорость впитывания. По данным С. И. Ванина [1], абсолютно сухая древесина сосны через сутки поглощает 38,6% воды, древесина той же сосны с влажностью 5,5% поглощает через сутки 36% воды, а древесина сосны с влажностью 52,7% поглощает через сутки только 6% воды.

Поглощение воды происходит, главным образом, через торцовую поверхность, ибо сосуды и трахеиды вытянуты вдоль ствола, и в слабой степени — через тангентальную и радиальную поверхности, как это видно из табл. 61.

Таблица 61

Порода	Глубина (мм) проникновения воды по истечении суток через поверхности		
	торцовую	радиальную	тангентальную
Сосна (заболонь)	15,0	1,0	1,0
„ (ядро)	12,0	—	—
Ель (заболонь)	15,0	—	—
Дуб (заболонь)	10,0	1,0	1,0
„ (ядро)	6,0	1,0	1,0
Береза	11,0	1,0	1,0
Ясень (заболонь)	8,0	1,0	1,0
„ (ядро)	7,0	1,0	1,0

Таким образом, скорость впитывания зависит от породы дерева, первоначальной влажности, температуры, формы и размера пропитываемого материала.

Как показывают исследования Ванина и Журавлева, поглощенная древесиной вода распределяется в ней весьма неравномерно и влажность древесины, подвергавшейся вымачиванию, получается в разных ее частях весьма различной.

Соответственно и распределение антипиренов в пропитанной древесине происходит неравномерно. Так, по данным Копытковского, содержание $ZnCl_2$ и NaF во внешних частях пропитанной ими заболони сосны и ели оказывается более значительным по сравнению с содержанием солей во внутренних слоях, как это видно из табл. 62.

При огнезащитной пропитке глубина проникновения состава играет существенную роль, так как при этом повышается эффективность его защиты. Поэтому при разработке пропиточных режимов глубине пропитки необходимо уделять большое внимание.

Слои заболони	Содержание $ZnCl_2$ в образцах в %			Содержание NaF в образце в %
	№ 1	№ 2	№ 3	
Внешние	3,7	5,5	7,1	1,9
Средние	1,3	1,4	1,4	0,5
Внутренние	1,0	1,5	1,3	0,4

Однако в связи с неоднородностью древесины и неравномерностью проникновения и распределения солей в ней степень огнезащиты материала оценивают, главным образом, на основе общего количества поглощенной соли на 1 м³ материала, ибо, как показала практика, при определенных привесах солей наименее пропитанные части не оказывают существенного влияния на его огнезащищенность.

Из сказанного выше очевидным является, что режимы пропитки ядровой части должны существенно отличаться от режимов пропитки заболонной части древесины.

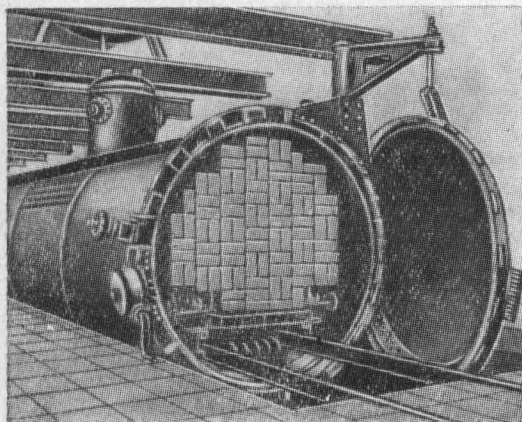


Рис. 78. Пропиточный цилиндр с баянетным затвором.

В последней раствор проникает в древесину в направлении, перпендикулярном волокнам, а в ядровой, почти не проникая в перпендикулярном волокнам направлении, входит в нее вдоль волокон с торцов. В связи с этим длинные пиленные сортаменты, состоящие в основном из ядровой древесины, пропитываются насквозь тем быстрее, чем меньше попе-

речное сечение сортамента и чем более косослойна и свилевата древесина. При этих условиях большее число продольных волокон перерезается боковыми гранями сортамента, чем и облегчается доступ растворов во внутренние слои древесины.

Для пропитки антипиренами под давлением применяется та же аппаратура, что и для пропитки антисептиками. Аппаратура в основном состоит из горизонтального пропиточного цилиндра (рис. 78), изготовленного из котельного железа или стали и снаб-

женного отъемной стальной крышкой на болтах, паровым змеевиком для подогрева раствора, рельсовым путем для ввода древесины в цилиндр на вагонетках, термометром, манометром, вакуумметром, предохранительным клапаном и показателем уровня пропиточного раствора.

Емкость цилиндров — от 2 до 70 м³.

В связи с коррозионным действием на медь и бронзу аммонийных солей всю аппаратуру изготовляют из стали и чугуна.

Для создания разрежения в цилиндре служит вакуум-насос.

Давление, способствующее проникновению раствора в древесину, обеспечивается гидравлическим насосом или воздушным компрессором.

Для приготовления растворов, их отстаивания, хранения и отмеривания имеются специальные деревянные баки с мешалками, цементированные резервуары и железные мерники.

Технология пропитки древесины водными растворами антипиренов сводится к следующему.

В пропиточный цилиндр вводят на вагонетках воздушносухие деревянные детали, причем принимают меры к тому, чтобы они не всплывали при заполнении цилиндра жидкостью; забалчивая крышку и пуская вакуум-насос, создают в цилиндре разрежение порядка 65 см рт. ст., который выдерживают в течение 30 мин. для легкопропитываемых пород древесины и в течение 1 часа — для труднопропитываемых пород.

После этого, не прекращая действия вакуум-насоса, соединяют цилиндр с резервуаром, содержащим раствор. Благодаря разрежению в цилиндре раствор засасывается в него. При пропитке холодной древесины (например, лежащей зимой на открытом воздухе) необходим предварительный подогрев раствора до 80°.

Во время наполнения цилиндра допускается снижение вакуума в такой мере, чтобы пропиточный раствор не закипал.

Заполнив пропиточный цилиндр, выключают вакуум и дальнейшую подачу раствора производят из мерного резервуара при помощи компрессора или гидравлического насоса. Давление в пропиточной системе постепенно доводят (в течение 1 часа) до 10—16 ат, в зависимости от породы дерева (наибольшего давления требует дуб, наименьшего — бук и береза). Давление поддерживают на указанном уровне до окончания поглощения, что определяют прекращением убыли раствора в мернике. Температуру раствора во время пропитки поддерживают 55—60°.

Для труднопропитываемых пород может быть применен ступенчатый режим создания необходимого давления, который заключается в следующем: после наполнения цилиндра раствором давление в нем доводят до 2 ат и поддерживают на этом уровне до прекращения интенсивной убыли раствора, определяемой по мернику. Затем давление доводят до 5 ат и поддерживают также до прекращения интенсивной убыли раствора

и т. д., увеличивая каждый раз давление на 2—3 ат до принятой высоты давления для данной партии деталей.

По окончании выдержки древесины в растворе под давлением последнее спускают, причем вагонетки оставляют в цилиндре на 20—30 мин. для стекания раствора. После этого пропитка считается законченной; открывают крышку цилиндра и пропитанный материал выгружают для сушки.

Схема установки для пропитки по способу полного поглощения (под давлением) дана на рис. 79.

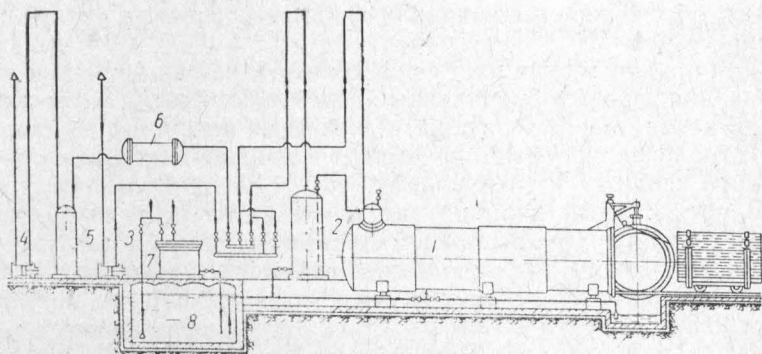


Рис. 79. Схема установки для пропитки по способу полного поглощения (под давлением):

1 — пропиточный цилиндр; 2 — мерник; 3 — компрессор; 4 — вакуум-насос;
5 — вакуум-аккумулятор; 6 — конденсатор; 7 — резервуар для раствора;
8 — резервуар для пропиточной жидкости.

Количество поглощенного раствора определяют взвешиванием лесоматериала до и после пропитки, а также измерением убыли раствора после каждой пропитки. Таким образом, количество вводимого в древесину антипирена может регулироваться в самых широких пределах.

Оптимальный режим пропитки лесоматериала устанавливается по наибольшему числу единиц данного сортимента, получивших необходимый привес антипирена. В зависимости от поперечного сечения, при постоянных длине лесоматериала (сосна), влажности его¹, давлении и температуре раствора в пропиточном цилиндре длительность пропитки изменялась, по данным Н. А. Алексича [27], согласно табл. 63.

Удлинение режима пропитки с увеличением длины сортимента и его поперечных размеров обуславливается тем, что в крупных сортиментах относительно меньшее число волокон древесины прорезается боковыми гранями пропитываемого материала.

¹ Влажность была 15%.

Таблица 63

Размер сортимента в см		Продолжительность в часах			Темпера- тура раст- вора
ширина и толщина	длина	вакуум 600 мм	давление 10 ат	всего часов	
0,8×10	250	1	5	6	50—70
3,0×4	260	1	5	6	50—70
3,0×5	260	1	8	9	50—70
3,0×10	250	1	10	11	50—70
4,0×7	250	1	10	11	50—70
4,0×8	225	1	16	17	50—70
6,0×8	235	1	24	25	50—70
4,0×12	225	1	16	17	50—70
6,0×10	248	2	40	42	50—70

Поэтому при отработке режима пропитки нельзя пользо-
ваться малыми образцами, а необходимо производить опыты
над пиломатериалом натуральной величины.

Повышение давления уменьшает продолжительность процес-
са пропитки, но требует осторожности во избежание возможной
деформации древесины.

На процесс пропитки оказывает также влияние порода дре-
весины.

Примерные режимы пропиток в зависимости от породы дре-
весины приведены в табл. 64 (опытные данные Д. И. Ардова и
И. В. Киркилевского).

Таблица 64

Порода древесины	Длительность процесса в час.	Высота дав- ления в атм
Ольха, бук, береза	2—6	8—10
Сосна, кедр	8—12	10—12
Ясень	10—12	12—15
Дуб	15—20	15—16

Искусственная сушка огнезащищенной древесины в отличие
от сушки аналогичного сортимента натурального лесоматери-
ала проводится при наиболее мягком режиме, что сказывается
на несколько большей продолжительности сушки и на лучшей
сохранности физико-механических свойств пропитанного мате-
риала.

Интересно отметить, что процент брака, связанный с повре-
ждениями при сушке, уменьшается для пропитанного лесомате-
риала по сравнению с натуральным.

Во всех случаях, когда невозможно сразу же после пропитки
подвергнуть древесину сушке, она должна быть выложена в

штабель на прокладках и укрыта от влияния атмосферных осадков.

Огнезащищенность пропитанной древесины контролируется проведением огневых испытаний на сжигание по методу штабелька (стр. 140).

Ванный метод пропитки (вымачивание). Наиболее эффективным из способов пропитки ванным путем является метод горяче-холодной ванны. Для введения пропиточной жидкости здесь используется вакуум, который создается благодаря уменьшению объема остающегося в порах древесины воздуха после перенесения ее из горячей ванны ($80-90^{\circ}$) в холодную.

Преимущества метода горяче-холодного вымачивания по сравнению с вымачиванием при одной температуре достаточно наглядно видны на примере пропитки березового шпона толщиной 1,5 мм (табл. 65).

Т а б л и ц а 65

Состав пропитки	Метод пропитки	Поглощение раствора от веса образца в %
20 % р-р $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (30 : 70)	Вымачивание в растворе с $t = 20^{\circ}$ в течение 24 час.	63,9
	Вымачивание в горячем растворе с температурой 70° —3 часа	50
	Вымачивание в горячем растворе с температурой 70° —3 часа. Образцы оставлены в остывающей ванне в течение 11 час.	71
	Вымачивание в горячем растворе с температурой $68 \div 73^{\circ}$ —3 часа. Вымачивание в растворе с температурой $23 \div 28^{\circ}$ —1 час	82,4

Пропитку древесины по методу горяче-холодной ванны ведут в железных или деревянных баках. Для нагрева или охлаждения раствора на дне ванн прокладывают змеевики, соединенные с соответствующими паровыми или водяными трубопроводами. При большой производительности установки процессы загрузки и выгрузки сортиментов, а также приготовление и передача пропиточных растворов механизмируются.

Сущность процесса пропитки заключается в том, что заготовленные деревянные детали погружают в горячий пропиточный раствор с температурой до 90° и выдерживают в нем, в зависимости от габаритов материала, до 24 часов. По истечении установленного времени древесину быстро переносят в холодный пропиточный раствор (той же концентрации) или заменяют горячий раствор холодным, не вынимая древесины из ванны. Время выдержки древесины в холодной ванне не превышает, в зависимости от размеров сортимента, 24 часов. При пропитке

материал должен быть полностью погружен в раствор, причем для обеспечения свободного доступа пропиточного раствора ко всей поверхности древесины между деталями при загрузке прокладывают рейки шириной 2—3 см.

Сушка пропитанного материала может быть естественной или искусственной, причем предъявляемые к ней требования аналогичны тем, которые предъявляются к древесине, пропитанной по методу полного поглощения (пропитка под давлением).

Достоинствами способа горяче-холодной ванны являются простота и несложность оборудования, а недостатками его — очень слабая пропитываемость ядровой части древесины, ограниченная возможность регулирования количества вводимого пропиточного состава, значительная затрата времени на одинаковое с заводским способом (пропитка под давлением) поглощение раствора.

По данным А. И. Фоломина и Н. А. Алексича, пропитка сосновых досок из заболони по методу горяче-холодной ванны (горячий раствор — 90°; выдержка и остывание раствора — по 24 часа) дала поглощение 20% раствора соли (МС 3:7), примерно 67% от веса сухой древесины, что в пересчете на сухой антипирен соответствует привесу соли 70 кг/м³. Размер применявшихся для пропитки досок: длина—120 см, ширина—17,5 см и толщина—2,5 см.

Увеличение толщины досок до 5,0 см с сохранением той же ширины и длины резко снижало при одном и том же режиме поглощательную способность сортамента. Так, поглощение раствора в этом случае составляло примерно 36% от веса сухой древесины, что в пересчете на сухой антипирен соответствовало привесу соли в 38 кг/м³.

Столь же отрицательно на поглощательную способность сказывалось увеличение длины пропитываемого материала.

По данным И. В. Киркилевского, пропитка досок из ядровой части сосновой древесины размером 2,5×5,0×100 см позволяет получить максимальный привес сухих солей в 45 кг/м³ при следующем режиме вымачивания в 40-процентном растворе МС 1:1: в кипящем растворе—10 час., в холодном—8 час. и вторично в кипящем—7 час., в холодном—7 час.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о неприменимости, в основном, метода пропитки ванным путем для непосредственного получения огнезащищенной древесины (строительный пиломатериал), удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к трудносгораемому материалу.

При комбинировании метода ванной пропитки древесины с последующей ее огнезащитной окраской может быть получен трудносгораемый материал. Основными условиями для этого являются: содержание антипирена в древесине не менее 50 кг/м³ и обеспечение необходимого привеса огнезащитного покрытия.

Увеличение поглощения раствора при ванной пропитке достигается применением предварительного накола древесины.

Для этого применяется специальный станок, состоящий из основной рамы, на которой укреплены четыре барабана с закрепленными на них иглами — ножами. Накол производится с четырех сторон с регулируемой глубиной в пределах от 9 до 15 мм. По данным НИИ МПС, накол не сказывается на механической прочности древесины.

Метод горяче-холодной ванны представляет большие возможности для получения трудносгораемой огнезащищенной березовой фанеры. Способ этот заключается в предварительной ванной пропитке березового шпона с последующей склейкой его в фанеру.

В зависимости от толщины пропитываемого шпона можно рекомендовать следующие режимы пропиток (табл. 66).

Таблица 66

Толщина шпона в мм	Режим пропиток			
	горячая ванна		холодная ванна	
	время в час.	темпера- тура	время в час.	темпера- тура
0,75	1,5	80	1	20
0,90	2,0	80	1	20
1,15	2,5	80	1	20
1,50	3,0	80	1	20

Метод огнезащиты фанеры путем предварительной пропитки шпона имеет следующие положительные и отрицательные стороны.

Положительными сторонами метода являются:

- 1) сравнительная простота пропиточного оборудования;
- 2) возможность организации производства огнезащищенной фанеры на любом фанерном заводе.

К отрицательным сторонам метода относятся:

- 1) непроизводительные потери пропитанного материала в виде обрезков и в результате имеющей место в фанерном производстве отбраковки части шпона за счет растрескивания;
- 2) затруднительность склейки шпона на белковом клею;
- 3) наличие затруднений при обрезке склеенного в фанеру пропитанного шпона в связи с притуплением режущего инструмента.

Ванным методом можно с положительным результатом пропитывать готовую фанеру толщиной до 1,5 мм, склеенную белковым клеем.

Максимальное повышение при этом удельного веса огнезащищенной фанеры по сравнению с контрольными образцами

составляет примерно 10% при поглощении соли до 2% к весу древесины.

В случае предварительной склейки непропитанного шпона искусственными смолами, особенно бакелитовой пленкой, получить ванным методом трудносгораемую фанеру не представляется возможным.

Опытами С. И. Таубкина и В. Ефремова установлено, например, что фанера толщиной в 1 мм, склеенная на бакпленке, при пропитке по методу горяче-холодной ванны по режиму — продолжительность горячей ванны — 6 час., температура 75°; продолжительность холодной ванны — 1 час, температура 24° — получает привес раствора 37%.

Примерно в тех же условиях пропитка 1,5 мм фанеры на белковом клею позволяет получить в два раза больший привес раствора, равный 77%.

Метод поверхностной пропитки растворами антипиренов применяется для огнезащиты готовых деревянных конструкций.

Используемый для этой цели пропиточный раствор ДСК-П (стр. 224) готовится согласно имеющейся инструкции [5].

Приготовленный пропиточный раствор, нагретый до 60°, наносят на деревянные конструкции краскопультами или кистями за два раза с промежуточной сушкой не менее 12 часов.

Максимальный расход раствора при нанесении его методом пульверизации — 1100 г/м².

Пропитанные детали не должны подвергаться механической обработке, состругиванию и т. п., так как это приводит к снятию огнезащитного слоя. В том случае, когда при сборке предварительно обработанной конструкции неминуемо снятие защитного слоя с некоторых частей защищенной поверхности, необходимо их после этого дополнительно обработать пропиточным раствором.

Контроль за качеством пропитки осуществляется путем снятия стружки (толщиной не более 1 мм) в отдельных местах верхнего слоя огнезащищенной древесины. При поджигании спичкой стружка не должна гореть и тлеть.

Методом поверхностной пропитки можно ввести в среднем в заболонную часть древесины примерно до 25 кг/м³ сухого антипирена.

Многочисленные огневые испытания, проведенные как в лаборатории, так и на полигоне, позволили установить, что эффективность огнезащиты методом поверхностной пропитки получается в основном аналогичной методу окраски простейшими огнезащитными красками и обмазками.

Диффузионный метод пропитки. В то время как основные методы пропитки предусматривают работу с возможно более сухой древесиной, диффузионный метод наиболее эффективен при использовании свежесрубленного дерева.

Наименование состава	Привес соли на 1 м ³ древесины в кг ²	Огнезащитность ¹	Гигроскопическая точка	Повышение влажности пропитанной древесины по сравнению с непропитанной при $\varphi_{в03} = 80\%$	Коррозионное действие		Механические свойства—% прочности по сравнению с непропитанной древесиной при испытании				
					на сталь	на медь и ее сплавы	на сжатие вдоль волокон	на поперечный статический изгиб (тангент)	на сопротивление скалыванию	поперек волокон	на поперечный ударный изгиб (тангент)
Состав МС—1:1	75	Продолжительность самостоятельного горения и тления в отдельности не превышает 30 сек.	$\varphi_{в03}$ 80%	~ На 5%	Не действует	Действует	90,7	91,7	90,9	95,3	60

¹ Огневое испытание по методу штабеляка.

² Склеиваемая поверхность для улучшения склейки предварительно

³ Склейка производилась казеиновым клеем В-107 («экстра») по режиму,

Наименование состава	Расход огнезащитного состава на 1 м ² в г	Время практического высыхания в час.	Огнезащитное свойство—потеря в весе в %		Гигроскопичность влажно	
			метод огневой трубы	метод фанерных образцов	$\varphi_{в03} = 80\%$	
					% поглощения влаги	состояние поверхности
Состав ДСК-П	1100	24	17,9	17,8	14,56	Изменений нет

Примечание. Испытание пропитанной составом ДСК-П древесины вых покрытий [5].

Таблица 67

Влияние на склейку пропитанной древесины—% прочности по сравнению с непропитанной древесиной					Сохранность склейки древесины альбумино-казеиновым клеем в условиях пропитки—% прочности по сравнению со склеенной древесиной, не подвергавшейся пропитке		Влияние на лакокрасочные покрытия		Антисептическое свойство
альбумино-казеиновый клей ³		столярный клей	спиртовая бакелитовая пленка марки ВФ		масляные и эмалевые покрытия	кислотные краски			
склеивание в сухом виде	склеивание после кипячения		склеивание в сухом виде	склеивание после кипячения					
68 92 ³	75,5	67	86,6	106	95,1	107	Не влияет	Влияет	Защищает от действия разрушающих грибов

промазывалась 10-процентным раствором едкого натрия, приведенному на стр. 218.

Таблица 68

при относительности воздуха		Изменяемость во времени при ускоренном старении		Огнезащитное свойство после ускоренного старения—потеря в весе по методу огневой трубы в %	Коррозионное действие—потеря в весе стальной пластинки в г/м ² час при контакте металла с покрытием, нанесенным на дерево, $\varphi_{воз}$ 100%
$\varphi_{воз} = 100\%$		время испытан. в днях	состояние поверхности		
% поглощения влаги	состояние поверхности				
56,8	Влажное	15	Без изменений	18,6	0,0300

на ускоренное старение производилось по методике для неатмосферостойчи-

Защитные соли смешивают с небольшим количеством хорошо набухающего клейкого вещества и в виде пасты наносят на сырую древесину.

Промазанный лесоматериал складывают в плотный штабель и покрывают промасленной бумагой. Так как соль во влажной пасте сильно концентрирована, а сок в дереве представляет собой раствор солей слабой концентрации, то возникает так называемое осмотическое давление, обуславливающее проникновение антипирена в поры древесины.

По данным Шлегеля [26], поперечные срезы, взятые из древесины, пролежавшей несколько недель, показали, что пропитывающие соли проникли в заболонь сосны и ели на глубину до 5 см, а в ядро сосны, ели и лиственницы — от 1 до 2 см. Аналогичные данные, полученные А. И. Фоломиным и Н. А. Алексичем, позволяют сделать вывод о возможности использования диффузионного метода пропитки без заметного снижения качества материала для получения огнезащитной древесины. Недостатком этого метода при всей его простоте является очень большая по сравнению с предыдущими методами длительность процесса пропитки.

В опытах А. И. Фоломина и Н. А. Алексича удовлетворительная пропитка доски 119 см длиной, 17,6 см шириной и 5 см толщиной (влажность 26,6%) достигалась за 140 суток.

Условия пропитки: доска засыпалась сильно увлажненной смесью из 10 частей сернокислого аммония и 1 части фтористого натрия.

Испытания пропиточных составов

Перечень испытаний пропиточных составов соответствует тем требованиям, которые к ним предъявляются (стр. 207).

Испытания на огнезащитные свойства состава производятся по методам штабелька, огневой трубы, калориметрии в лабораторных условиях и по методам макетов-клетей, радиационной печи — в полигонных условиях. Гигроскопичность пропитанной древесины, коррозионные свойства состава, а также выщелачиваемость антипиренов из древесины оцениваются в основном по методам, аналогичным испытанию огнезащитных покрытий [5].

Изучение влияния пропиточных составов на механические свойства, качество склейки, на лакокрасочные покрытия, биостойчивость и обрабатываемость древесины производится по методам, применяемым в деревообрабатывающей и лакокрасочной промышленности.

В табл. 67 и 68 приведены сводные данные, полученные при испытаниях составов МС 1:1 для глубокой пропитки и состава ДСК-П для поверхностной пропитки.

Глава VII

ОГНЕЗАЩИТА ТКАНЕЙ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Как отмечалось выше, в главе III, существенным фактором, влияющим на скорость горения материала, являются величины соотношения $P:O$ или $P:B$, где: P — поверхность, O — объем, B — вес.

Чем больше эти величины, тем больше скорость горения.

Совершенно очевидным является, что для текстильных материалов, структура которых представляет сочетание множества продольных и поперечных нитей, величина указанного соотношения чрезвычайно велика.

Подсчет поверхности образцов хлопчатобумажной ткани (диагональ) и сосновой древесины весом 1 г только по контуру показывает, что величины соотношения $P:B$ получаются соответственно равными 143 см²/г и 14 см²/г. Действительная разница в удельной поверхности между указанными материалами значительно больше. Горючесть этих материалов, определенная нами по методу термоллиза (стр. 143), при температуре 900°, характеризуется средней скоростью выделения сравнительного количества теплоты (в фазе активного развития процесса горения), равной 160 кал/г·сек для ткани и 14 кал/г·сек для древесины.

Из этого следует, что горючесть ткани выше горючести древесины более чем в 11 раз.

Легкая воспламеняемость многих текстильных материалов может быть несколько понижена путем внесения изменений в их структуру. Более компактное переплетение нитей, сильно скрученная пряжа, утяжеление тканей понижают скорость их горения. Эти изменения направлены на получение ровной и плотной поверхности ткани, горящей менее свободно, чем редкая, неровная поверхность, открывающая больший доступ к волокну кислорода воздуха.

Известное снижение скорости горения тканей может быть достигнуто также путем сочетания горючих и менее горючих волокон и с помощью веществ, вводимых для отделки. Однако наиболее эффективным способом повышения сопротивляемости

целлюлозных тканей огню является их специальная огнезащитная обработка, которая достигается, главным образом, путем пропитки в растворах антипиренов.

В соответствии с отмеченными выше особенностями огнезащита, например, тяжелых тканей достигается при меньшем привесе антипиренов, чем в случае легких тканей.

В требованиях, предъявляемых к антипиренам, применяемым для огнезащиты тканей, имеется много общего с требованиями, выдвигаемыми при огнезащите древесины. Однако важность их выполнения для тканей в ряде случаев значительно возрастает. К числу таких требований относится, например, отсутствие воздействия огнезащитной обработки на прочность ткани как после пропитки, так и в эксплуатационных условиях.

В требованиях, предъявляемых к огнезащите тканей, имеются и свои особенности. В частности, обращается большое внимание на то, чтобы защищенный материал оставался мягким и эластичным.

Это требование в некоторых случаях создает значительные трудности при отработке рецептов составов.

В зависимости от свойств применяемых веществ, их приходится добавлять в большем или меньшем количестве для обеспечения огнезащиты ткани.

Увеличенные привесы веществ в защищаемом материале повышают, например, его жесткость.

Серьезное возражение вызывает применение веществ, делающих материал пыльным и образующих белые «выцветы» (результат поверхностной кристаллизации солей) на его поверхности. Обращается также внимание на то, чтобы огнезащитная обработка не была токсичной и не оказывала раздражающего воздействия, особенно в случае применения пропитанной ткани для изготовления одежды.

К огнезащитной обработке часто предъявляют требования, чтобы ткань оставалась воздухопроницаемой, не оказывала вредного влияния на такие текстильные отделки, как окраска, обработка с целью придания водонепроницаемости и др. Важными условиями ставятся простота обработки и возможность использования стандартного текстильного оборудования.

Несмотря на то, что при огнезащите древесины вопросу предотвращения распространения пламени и тления уделяется большое внимание, он играет особо важную роль при огнезащитной обработке тканей. Это объясняется, как указывалось выше, чрезвычайно развитой поверхностью тканей, благоприятствующей быстрому их горению и хорошему контакту с кислородом воздуха, активизирующему процесс тления материала. Остаточное тление обгоревшей ткани может вызывать сильные ожоги при применении ткани в качестве одежды, а также служить источником поджигания близлежащих легковоспламеняемых материалов.

Требование, предъявляемое к огнезащитной обработке в части предупреждения самостоятельного пламенного горения и тления, включает также вопрос сохранности огнезащитных свойств состава в условиях, когда на ткань могут оказывать воздействие вода, солевые растворы, моющие вещества, температура, атмосферные факторы. В связи с тем, что огнезащитные составы особенно сильно различаются по степени удовлетворения этой части требования, их подразделяют на: 1) водорастворимые; 2) водонерастворимые; 3) атмосферостойчивые.

2. СПОСОБЫ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ОБРАБОТКИ ТКАНЕЙ

Огнезащитная обработка тканей указанными составами может производиться, в основном, одним из следующих способов: погружением, обрызгиванием, наложением кистями и пропиткой в пропиточных аппаратах.

Все эти способы обработки основаны на пропитке тканей, т. е. на введении в их массу по возможности равномерно огнезащитных веществ.

Вследствие неодинаковых физических и химических свойств огнезащитных веществ техника обработки ими различна, и не может быть предложен какой-либо единый метод.

Погружение (ванный метод пропитки). Погружение ткани или одежды в раствор огнезащитного вещества с последующим отжимом вручную или на плюсовке является простейшим методом обработки небольших партий материала. Он дает более равномерное распределение огнезащитного средства на ткани, чем методы обрызгивания или наложения кистями.

Методы погружения ручным способом медленны, дороги и сопровождаются значительными потерями химикатов во время перенесения ткани из баков к отжимным валам.

Для пропитки одежды и других изделий из тканей может использоваться оборудование механических прачечных (спиральный барабан, центрифуга).

При отжиме пропитанной ткани на центрифуге следует учитывать существование определенной зависимости между продолжительностью отжима (при определенном числе оборотов центрифуги) и количеством остающегося раствора.

Эта зависимость должна устанавливаться опытным путем для каждого вида защищаемого изделия. Недостаток работы на центрифуге сводится к тому, что в складках изделия при одном и том же отжиме остается больше раствора, чем в гладких местах. В результате наблюдается в отдельных случаях неравномерный привес солей и подчас образование «выцветов» на поверхности ткани.

При необходимости одновременно пропитывать большое количество ткани единственно экономичным и эффективным методом является механизированный процесс обработки.

Он заключается в непрерывной пропитке расшлихтованных тканей на плюсовках и проходных аппаратах с последующей сушкой в сушилках.

Все оборудование, применяемое для механизированной огнезащитной обработки ткани, в основном имеется на текстильных фабриках и не требует специального изготовления. За последние годы начинают находить применение усовершенствованные плюсовки, предназначенные для нанесения на

ткань растворов или дисперсий красителей. Схемы методов плюсования тканей на таких плюсовках приведены на рис. 80.

Валы плюсовок обычно изготавливаются из чугуна с последующим обрешиниванием или покрытием нержавеющей сталью.

Из-за содержания в большинстве пропиточных растворов аммиака не рекомендуется применение латунных валов. Отжимные валы должны давать равномерный отжим полотна от одной кромки до

другой. В соответствии с нормой впитывания и концентрацией раствора, определяющими количество химических веществ, которое отлагается в ткани, регулируется давление отжимных валов. Привес веществ на ткани в % (P) после отжима определяется по следующей формуле:

$$P = \left(\frac{B}{A} - 1 \right) \cdot C, \quad (1)$$

где: B — вес отжаты ткани после пропитки в кг;

A — вес воздушносухой ткани до пропитки в кг;

C — содержание в растворе огнезащитных веществ в % (вес).

Обрызгивание (пропитка методом пульверизации). В случаях, когда нужно наносить огнезащитный раствор на текстильное изделие, не снимая его с места, применяется метод пульверизации. Таким способом приходится обрабатывать занавеси, драпировки, тенты, половики и т. п.

К недостаткам метода пульверизации относятся:

1) плохое впитывание раствора, особенно тяжелыми тканями;

2) количество расходуемого раствора и равномерность обработки с трудом поддаются контролю;

3) растрачивается непроизводительно много химикатов.

Пропитку тканей методом пульверизации надо производить в натянутом состоянии. Это требование обуславливается тем, что в складках ткани чаще всего наблюдаются пятнистость и полосатость в результате неравномерной ее пропитки. Последнее имеет место также в случае употребления пульверизаторов, выбрасывающих недостаточно мелкие частицы раствора.

Необходимо исключать возможность тесного контакта всей поверхности обрабатываемой ткани с материалами, способными впитывать и удерживать влагу (например, ткань, прикрепленная к войлочной подкладке). Такой контакт может привести к загниванию и разрушению обработанной ткани в процессе естественной сушки, так как в большинстве случаев пропиточные растворы для тканей не содержат антисептиков.

При всех видах обработки огнезащитными веществами наиболее быстрая, глубокая и легко контролируемая (по привесу солей) пропитка достигается в случае использования сухой ткани. Однако может применяться при необходимости и увлажненная ткань. Часто это имеет место при двухванном процессе пропитки, когда раствор содержит вещества, разрушительно действующие на волокна при сушке.

Необходимый привес солей на увлажненной ткани получают, главным образом, применением растворов повышенной концентрации и двух- или трехкратной пропиткой и отжимом ткани.

Для улучшения пропитываемости ряда тканей производят их отварку путем предварительного кипячения в течение 10 мин. в 1-процентном содовом растворе.

Этого можно избежать в случае применения смачивателей, добавляемых в пропиточный раствор. К числу таких смачивателей относятся: керосиновый контакт, некаль, ОП-7, ОП-10 и др. Смачивающая способность контакта, оцениваемая по времени замокания образца ткани, погруженного в раствор, показана в табл. 69 (опытные данные В. М. Бузиной).

Методика испытания на смачивающую способность приведена на стр. 225.

Таблица 69

Характеристика испытуемого раствора	Время замокания образца льняного холста в сек.
20-процентный раствор МС 3:2 (стр. 261) без контакта	Не замокает более чем за сутки
20-процентный раствор МС 3:2, содержащий 1% контакта	Более 100
То же, с содержанием 2% контакта	56
То же " 3% "	17
То же " 4% "	20
То же " 5% "	25

Из табл. 69 видно, что в случае применения состава МС 3:2 наилучшими смачивающими свойствами обладает раствор, содержащий 3% контакта.

Применение такого раствора значительно увеличивает пропитываемость неотваренных тканей как при ванном способе пропитки, так и при методе пульверизации. Следует учитывать, однако, что применение неотваренной ткани создает затруднения при ее пропитке ванным методом и контроле за пропиточным раствором в связи с его быстрой «захаживаемостью» в результате смывания с ткани аппретирующих веществ. Особенно заметным становится этот недостаток при механизированном процессе пропитки ткани. Привес антипирина, определяемый путем взвешивания ткани до и после пропитки, является в данном случае зависимой величиной от вымывания примесей в процессе пропитки.

Использование смачивателей особенно ценно при методе пульверизации, так как обеспечиваются огнезащита и приемлемый внешний вид для тех тканей, которые обычным раствором плохо пропитываются.

Проверка показала, что керосиновый контакт, содержащийся в количестве 3% в пропиточном растворе МС 3:2, практически не ухудшает свойства обработанной ткани.

При обработке различного вида тканей необходимо учитывать свойства материала, особенности его структуры, окраску и условия эксплуатации. Если ткань подлежит крашению или набивке, то отделочные операции должны быть проведены ранее огнезащитной пропитки.

Основания для этого следующие:

1) после огнезащитной пропитки трудно нанести краситель на волокна равномерно;

2) ряд красителей требует применения концентрированных химических растворов, которые разрушительно действуют на огнезащитную отделку.

Огнезащитная пропитка может вызывать некоторые изменения оттенка в зависимости, главным образом, от красителя. Но эти изменения обычно незначительны, и необходимые оттенки можно получать при огнезащитной пропитке.

Применяющийся для одной ткани состав и режим огнезащитной обработки не всегда может оказаться пригодным для другой. Поэтому следует перед пропиткой большой партии новой ткани выбрать огнезащитный состав, определить его оптимальную концентрацию и установить наилучший режим процесса пропитки путем опытной обработки небольшого образца этой ткани.

Только при условии получения положительных результатов испытаний образца приступают к пропитке всей партии ткани с точным соблюдением найденных оптимальных условий ведения процесса пропитки.

Важность строгого соблюдения технологического режима пропитки видна из того, например, что недостаточный отжим пропитанной ткани может привести к введению избытка солей в материал и изменению вследствие этого его внешнего вида, появлению белесых пятен и жесткости ткани. Недостаточное же количество солей, введенных в ткань, вызывает снижение эффекта огнезащиты. Особенно нежелательные изменения в свойствах обработанного материала могут наблюдаться при недостаточном учете условий эксплуатации ткани и выборе огнезащитного состава для пропитки, не соответствующего этим условиям.

При выборе огнезащитного состава для пропитки следует обращать внимание также на то, представляет ли этот состав одно вещество или смесь ряда веществ. Чем сложнее состав, т. е. чем больше в нем компонентов, тем труднее контролировать его раствор в условиях пропитки. Без тщательного контроля может измениться соотношение компонентов в пропиточном растворе в результате разной их выбираемости из раствора, что в свою очередь окажет нежелательное влияние на свойства обрабатываемого материала.

При ванной пропитке тканей большей частью растворы уплотняются за счет вымывания растворимых примесей, и поэтому разбавление уплотнившегося пропиточного раствора до первоначального удельного веса приводит к заниженному содержанию в нем солей.

Для контроля за качеством раствора в этом случае необходимы его химический анализ или, при одинаковой выбираемости присутствующих в растворе огнезащитных солей, пропитка контролируемым раствором лабораторных образцов ткани (вырезаются из обрабатываемой партии ткани) с проведением огневых испытаний по методу горелки. Оптимальную концентрацию раствора устанавливают по поведению образцов, удовлетворяющему требованиям на огнезащиту.

Вследствие зависимости внешнего вида и прочности ткани от степени чистоты исходных веществ, входящих в состав пропитки, необходимо применять эти вещества, по степени чистоты отвечающие требованиям, предъявляемым к ним в специальных инструкциях по огнезащитной обработке. Очевидным является, что чем чище вещество, тем оно более приемлемо для пропитки. Это положение, однако, должно быть увязано с экономикой, ибо применение хорошо очищенных веществ может привести к удорожанию стоимости обработки, что в ряде случаев мало приемлемо. Некоторые огнезащитные вещества оказывают коррозионное действие на пропиточную аппаратуру, если она изготовлена из меди, латуни или бронзы. В этих случаях надо применять аппаратуру из нержавеющей стали, свинца, керамики, дерева. Если все же приходится пользоваться

ся металлическим оборудованием, подверженным коррозии, то необходимо тщательно промывать его после работы.

Многие огнезащитные составы активно распадаются при температуре 130° с выделением свободной неорганической кислоты. Поэтому сушку, каландрирование и утюжку обработанных тканей необходимо производить с большой осторожностью. Целесообразно частично высушить ткань, а затем пускать ее под утюжку или под каландр.

Допустимые температуры сушки и глажения зависят от применяемой технологии и должны устанавливаться опытным путем в каждом конкретном случае. Тем не менее желательным является применение наиболее низких температур в этих процессах.

3. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ

Положительными свойствами водорастворимых огнезащитных составов являются высокая огнезащитная эффективность при сравнительно малом привесе антипирена (до 20% от веса ткани) и простота процесса обработки.

К их отрицательным свойствам относятся легкая вымываемость огнезащитного состава при действии воды, гигроскопичность, влияние на прочность материала повышенных температур и действия солнечного света, миграция солей и образование «выцветов» на поверхности ткани в условиях переменных влажности воздуха и температуры, влияние на краски.

Сульфат аммония со щелочными добавками и фосфат аммония

Весьма доступным и дешевым антипиреном, который может быть использован в ряде случаев для защиты тканей от огня, является сульфат аммония.

Однако следует учитывать, что уже действие температуры, равной 40°, как видно из табл. 70, снижает прочность пропитанной серножислым аммонием ткани на 72% [1]. В условиях эксплуатации, исключающих активное действие солнечного света и характеризующихся температурой не выше 20° и относительной влажностью воздуха не более 70%, прочность указанной ткани остается практически без изменения, хотя сопротивление раздиранию уменьшается все же в большей степени, чем в случае пропитки фосфатом аммония (табл. 71).

Прочность ткани на разрыв зависит главным образом от химического воздействия обрабатывающего состава, а прочность ткани на раздирание зависит в значительной степени также и от ее жесткости. Чем жестче ткань, тем легче разрезаются нити при их перемещении гранями кристаллов. Обработка, способствующая повышению эластичности нитей (смазывающая их), повышает прочность ткани на раздирание.

Таблица 70

Условия экспозиции	Хранение при нормальной температуре и влажности		Хранение при температуре 40°			Солнечная инсоляция *		
	0	300	70	200	300	15	48	200
Огнезащитное вещество	Прочность ткани в % (в сравнении с необработанной тканью до экспозиции)							
Бромистый аммоний	114**	112	97	59	47	83	47	10
Хлористый аммоний	116	108	91	62	53	75	37	7
Фосфорнокислый аммоний	105	108	91	65	57	87	78	54
Сернокислый аммоний	105	101	71	42	28	87	55	41
Хлористый кальций	104	106	108	101	106	93	68	14
Необработанная ткань	100	101	99	97	104	86	83	70

Таблица 71

Огнезащитное вещество	Сопротивление раздиранию ткани (в % от необработанной ткани)
Бромистый аммоний	47
Хлористый аммоний	37
Фосфорнокислый аммоний	52
Сернокислый аммоний	34
Хлористый кальций	47
Необработанная ткань	100

Как видно из табл. 70, преимущества фосфорнокислого аммония перед сернокислым аммонием проявляются также при испытании в условиях солнечной инсоляции, когда непропитанная ткань теряет до 30% своей первоначальной прочности. Образцы ткани, пропитанные хлоридами аммония и кальция, а также бромистым аммонием, показали в этих условиях наибольшее снижение прочности в результате почти полного их разрушения. Такое же отрицательное влияние на ткань оказывают хлориды магния, цинка и квасцы.

Недостаток сернокислого аммония заключается также в том, что его водные растворы вызывают коррозию черного металла. Поэтому применение этих растворов на практике возможно при добавке пассивирующих веществ.

* Образцы хранились на открытом воздухе под стеклянной крышей.

** Увеличение прочности ткани после ее пропитки является результатом усадки и связывающего действия на нить защитного вещества. Имеет значение также изменение влажности ткани после пропитки.

При введении последних стремятся к тому, чтобы пассивирующие вещества не снижали огнезащитных свойств сернокислого аммония.

Применение в качестве пассивирующей добавки, например, тринатрийфосфата (Na_3PO_4) и карбоната натрия (Na_2CO_3) вызывает сильное тление пропитанной ткани при огневых испытаниях.

Сравнительно приемлемые результаты сразу после пропитки достигаются при использовании в качестве пассивирующих добавок динатрийфосфата (Na_2HPO_4) и буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Наилучшее поведение образца (отсутствие тления в условиях огневых испытаний) было получено все же при введении диаммонийфосфата.

Указанные выше вещества (Na_2HPO_4 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), понижая коррозионные свойства растворов сернокислого аммония, уменьшают также влияние пропиточного состава на прочность ткани при воздействии на нее повышенных температур и относительной влажности воздуха.

Если, например, в условиях попеременного воздействия в течение 15 суток температуры, равной 60° , 100% относительной влажности воздуха и комнатных условий прочность сатина, обработанного составом МС 3:2 (привес 15%), снижалась, по данным В. М. Бузиной, на 57% по основе и 67% по утку, а льняного полотна (неотваренного, арт. 307) — соответственно на 54 и 57%, то для состава:

сернокислый аммоний (100%) — 12% (вес);

бура (технич.) — 6% (вес);

вода — 82% (вес)

наблюдалось при том же привесе значительно меньшее снижение прочности этих тканей. Для сатина прочность снижалась по основе на 25% и по утку на 47%, а для льняного полотна — по основе на 38% и по утку на 32%.

Пассивирующие добавки типа буры и динатрийфосфата имеют, однако, и отрицательную сторону, которая проявляется особенно ощутимо в условиях эксплуатации огнезащищенных тканей.

Обработанные, например, смесью сернокислого аммония и буры образцы тканей (сатин и льняное полотно) после испытаний на попеременное воздействие повышенных температуры и влажности воздуха показали пониженную сопротивляемость огню. Увеличилась активность тления материала, особенно заметная для легких тканей типа сатина. Если до указанных испытаний продолжительность тления образца обработанного сатина составляла 5 сек., то после них наблюдалось сильное распространяющееся тление продолжительностью более 3 мин.

Причиной столь резкого изменения огнезащитных свойств состава является реакция взаимодействия в присутствии влаги

щелочной добавки с сернокислым аммонием, связанная с вытеснением аммиака и образованием нейтрального соединения.

В соответствии с указанным обстоятельством ткани, обработанные составами, представляющими смеси аммонийных солей и веществ со щелочными свойствами, должны находиться в условиях эксплуатации под особо тщательным наблюдением с точки зрения сохранности огнезащиты.

Смесь бура — борная кислота

Замена в рассмотренном выше составе сернокислого аммония на борную кислоту позволяет получить смесь бура—борная кислота, наилучшие огнезащитные свойства которой проявляются при соотношении компонентов 1:1. Отмечается [1], что указанная смесь и при соотношении компонентов 7:3 обеспечивает защиту легкой хлопчатобумажной ткани от пламенного горения и гниения. Обработанная таким способом ткань сохраняет легкость и эластичность, не пылит и на ощупь не влажная.

В условиях хранения эта ткань теряет значительно меньше в прочности (табл. 72), нежели ткани, пропитанные фосфорнокислым аммонием, и на ней не наблюдается поверхностной кристаллизации солей.

Это явление объясняется свойством водных растворов смеси бура—борная кислота (7:3) при испарении на воздухе образовывать стекловидную массу в отличие от отдельных растворов буры и борной кислоты, в которых наблюдается кристаллизация этих веществ.

Слабое действие повышенных температур и влажности на прочность тканей, обработанных смесью бура—борная кислота, видно из данных табл. 72 [2].

Данные табл. 72 показывают, что боратные смеси как таковые или с добавлением фосфата, хотя и не вызывают ослабления ткани, но резко снижают свои огнезащитные свойства под действием тепла и влаги.

Активизация процесса тления у тканей, пропитанных смесью бура—борная кислота, наблюдающаяся в условиях проводившихся сравнительно слабых огневых испытаний (действие микрогорелки на образец под углом 45°), может рассматриваться как существенный недостаток этой смеси.

Особенно сильно проявляется склонность к тлению у ворсовых тканей, обработанных смесью бура—борная кислота.

Учитывая свойство борной кислоты понижать тление ткани, проводились опыты по огнезащите, например, искусственного плюша составом, содержащим буры — 20% и борной кислоты — 80%.

При пропитке плюша 10-процентным раствором этого состава внешний вид ткани не изменялся, она не горела при

Условия испытаний пропитанной ткани		Бура + борная кислота (7:3)	Бура + борная кислота (1:1)	Аммоний-фосфат	Бура + борная кислота + диаммоний-фосфат		Аммоний сульфат
					7:3:5	5:5:1	
Пропитанная ткань до испытаний	% привеса соли . . .	12,8	15,1	14,9	14,4	15,1	28,0
	Горение в сек. . . .	0	0	0	0	0	0
	Тление в сек. . . .	17	10	0	4	8	14
	Площадь обугливания в см ² . . .	10,2	10,2	22,4	11,5	10,9	16,6
	Потеря прочности (% от непропитанной ткани)	11	14	11	9	12	5
Две недели при 49° и относительной влажности воздуха φ = 85%	Горение в сек. . . .	0	0	0	60	0	0
	Тление в сек. . . .	123	110	0	0	666	47
	Площадь обугливания в см ² . . .	15,4	15,4	18,6	Сгорел полностью		12,8
	Потеря прочности (% от пропитанной ткани) . . .	—1	+11	—10	+3	+3	—17
Две недели при 65°	Горение в сек. . . .	0	0	0	30	0	0
	Тление в сек. . . .	31	9	0	0	5	14
	Площадь обугливания в см ² . . .	14,7	13,4	26,9	48,6	13,4	16,0
	Потеря прочности (% от пропитанной ткани) . . .	+2	+4	—18	—6	—3	—31
Четыре недели при 65°	Горение в сек. . . .	0	0	0	33	0	0
	Тление в сек. . . .	16	12	0	0	8	9
	Площадь обугливания в см ² . . .	9,6	14,7	20,5	45,4	9,0	15,4
	Потеря прочности (% от пропитанной ткани) . . .	—3	—4	—31	—2	+5	—58

поглощении 9,3% вещества от веса ткани, однако сильного тления исключить не удалось.

Небезынтересно отметить, что аналогичное поведение плюша наблюдалось при обработке его 10-процентным раствором состава, содержащего вместо буры одинаковое весовое количество диаммонийфосфата.

Данные, приведенные в табл. 72, подтверждают сделанный ранее вывод о недостаточной пригодности для огнезащиты тканей смесей, содержащих аммонийные соли и вещества, обладающие щелочными свойствами.

Сульфамат аммония

Сульфамат аммония $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ (сульфаминовокислый аммоний) получается нейтрализацией сульфаминовой кислоты, являющейся сильной кислотой, о чем свидетельствует водородный показатель (рН) ее растворов [3].

Концентрация раствора	5%	2,5%	1,0%	0,5%
рН	0,63	0,86	1,18	1,41

Сульфамат аммония в несколько раз легче растворяется в воде, чем диаммонийфосфат и сернокислый аммоний. Об этом можно судить по следующим данным:

при температуре 10° в 100 г воды растворяется:

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — 38 г;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 43 г;

$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ — 166,6 г.

Вредное действие, которое оказывает сульфамат аммония на прочность ткани (табл. 72), значительно ограничивает область применения этого продукта [4], хотя он при пропитке не делает ткань жесткой и при длительном хранении не имеет тенденции выкристаллизовываться на поверхности [3].

Наблюдающаяся у сульфамат аммония склонность к тлению может быть устранена применением смеси: 85 весовых частей $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ и 15 весовых частей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Состав МС

Смесь сернокислого аммония с диаммонийфосфатом не имеет недостатка в части огнезащиты тканей, характерного для смесей боратов с аммонийными солями.

Получаемый при указанном сочетании состав МС, согласно опытным данным В. М. Бузиной, обладает наиболее высокими и устойчивыми во времени огнезащитными свойствами в меньшей степени, нежели один сернокислый аммоний, влияет отрицательно на свойства ткани и не вызывает коррозии черного металла. Сравнительная доступность состава МС и простота обработки ткани наряду с отмеченными положительными качествами определили известную его пригодность для практического использования.

В большинстве случаев для огнезащиты тканей употребляется смесь диаммонийфосфата и сернокислого аммония в соотношении 3 : 2 (состав МС 3 : 2).

Ткани, пропитанные составом МС, почти не теряют своей прочности в процессе пропитки.

Прочность на разрыв тканей типа бязи, защищенных составом МС, также мало изменяется от стирок и повторных пропиток по сравнению с необработанной тканью.

Внешний вид белых тканей и, в частности, отваренной бязи и вискозного шелка при пропитке составом МС не изменяется.

Однако в сравнительно жестких условиях испытаний на ускоренное старение (попеременное действие на ткань повышенных температур и влажности воздуха, стр. 302) наблюдается их пожелтение. Крепость тканей при этом снижается для бязи до 63% от прочности непропитанной и не подвергавшейся ускоренному старению ткани, а вискозного шелка — до 80%. В аналогичных условиях испытаний наблюдается снижение прочности и для ряда других тканей (табл. 75).

Отмеченное влияние состава МС на прочность материала определило практическое его использование только для огнезащиты тканей, применяемых в помещениях с температурой не выше 20—25° и относительной влажностью воздуха не более 80%.

Строгое ограничение области применения состава МС обусловливается также наблюдающимся в условиях попеременного воздействия повышенных температур и влажности воздуха образованием «выцветов» (белесых пятен) на поверхности ткани. Эти «выцветы», портящие внешний вид ткани, а также снижающие ее огнезащиту, являются результатом миграции растворенных солей из толщи материала на его поверхность и кристаллизации из испаряющихся растворов.

Снижение огнезащиты ткани в рассматриваемом случае происходит вследствие перераспределения солей и механического их осыпания при встряхивании, что облегчается в результате поверхностной и неравномерной их кристаллизации. Особенно заметно влияние миграции солей при огнезащите грунтуемых тканей для театральные декораций.

Данные о влиянии концентраций пропиточных растворов состава МС 3:2 и тем самым привесов солей на сохранность огнезащиты загрунтованного льняного холста во времени приведены в табл. 73.

Таблица 73

Характеристика пропиточного раствора	Привес соли на ткани в %	Поведение образца при огневых испытаниях через		
		3 месяца хранения	6 месяцев хранения	8 месяцев хранения
10-процентный раствор МС	8,5	Не горит	Горит	—
12,5-процентный раствор МС	10,3	То же	Задерживает пламени	—
15,0-процентный раствор МС	13,0	„	То же	—
17,5-процентный раствор МС	15,5	„	Не горит	Не горит
20,0-процентный раствор МС	18,2	„	То же	То же

Примечания: 1. На холст после пропитки составом МС наносился грунт следующего состава:

мука техническая — 1,6 кг	} на 10 л грунта.
столярный клей — 0,1 кг	
глицерин — 0,05 кг	

2. Грунтованные образцы холста хранились в комнатных условиях.

Полученные В. М. Бузиной результаты (табл. 73) показывают, что при хранении грунтованного холста более 3 месяцев привес антипирина меньше 15% не обеспечивает его огнезащиты. Это явление может быть объяснено только перераспределением солей между тканью и грунтом. Процесс миграции солей происходит в комнатных условиях за счет влаги, содержащейся в материале, но значительно медленнее, чем при повышенных температуре и влажности воздуха.

Влияние характера распределения антипирина в материале на его огнезащитные свойства видно также из того, что при обработке, например, методом пульверизации предварительно загрунтованного и окрашенного льняного холста (арт. 307) только с одной стороны раствором МС 3:2 (без смачивателя) удовлетворительную огнезащиту материала даже сразу после пропитки можно получить лишь при привесе соли 17—20%¹.

Очевидно, при такой концентрации соли имеет место более глубокое ее проникновение в материал с обеспечением равномерного содержания минимально необходимого количества антипирина на ткани, которое создает устойчивую огнезащиту во времени.

Небезынтересно отметить, что, применяя метод пульверизации, можно пропитывать вязкозный плюш с изнанки, обеспечивая его хорошую сопротивляемость огню. Обработка ведется 10,0-процентным раствором МС с учетом введения примерно 9,0% соли от веса ткани. Разница в потребных привесах солей для огнезащиты плюша по сравнению с льняным холстом объясняется лучшей пропитываемостью плюша.

Если пропитка плюша произведена аккуратно, в условиях, исключающих возможность попадания пропиточного раствора на лицевую сторону материала, то пропитанный плюш при переменной относительной влажности воздуха от 45—70% и комнатной температуре почти не изменяет своего внешнего вида. На отдельных образцах появляется лишь легкий матовый тон.

Плюш не рекомендуется пропитывать составом МС ванным методом, ибо в этом случае на лицевой стороне его будут держаться соли, которые, перераспределяясь в условиях переменной влажности, покрывают ее белым налетом.

Изучение влияния состава МС 3:2 на краски показало, что минеральные пигменты, нанесенные (в составе клеевых красок)

¹ Для такой обработки требуется 20-процентный раствор состава МС.

на пропитанную ткань, приобретают сероватый тон по сравнению с незащищенным материалом.

Качество окраски обработанной составом МС ткани может быть улучшено применением веществ, затрудняющих взаимодействие солей с пигментами.

Некоторые пленкообразующие вещества могут довольно успешно применяться для указанной цели. Исходя из этого, Э. А. Блехман и Р. Р. Макаровым предложено использование отвара льняного семени, являющегося сравнительно доступным продуктом.

Отвар льняного семени применяется для приготовления грунта, наносимого на пропитанную ткань, или непосредственно вводится в пропиточный раствор.

Проведенные испытания показали, что грунт на основе льняного отвара не оказывает влияния на огнезащищенность льняного холста и бязи, пропитанных составом МС.

Огнезащищенность пропитанных составом МС тканей (бязи и марли) снижается в случае нанесения проклейки для бронзы или клея для потали по загрунтованной указанным грунтом поверхности.

Грунт на основе льняного отвара повышает гигроскопичность материала, что обуславливается содержанием в нем глицирина.

Из числа проверенных красок устойчивыми непосредственно к составу МС являются следующие:

1. Минеральные краски

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1. Голубая дулевская. | 8. Стронцевая зелень. |
| 2. Желтая дулевская. | 9. Бриллиантовая зелень. |
| 3. Охра. | 10. Фиолетовая. |
| 4. Умра красная. | 11. Окись цинка. |
| 5. Умра светлая. | 12. Сажа. |
| 6. Мумия. | 13. Крон желтый. |
| 7. Киноварь. | 14. Крон оранжевый. |

2. Органические пигменты

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1. Прямой оранжевый. | 6. Прямой красный. |
| 2. Метил виолет. | 7. Прямой желтый. |
| 3. Прямой коричневый. | 8. Аурамин. |
| 4. Прямой алый. | 9. Метилен голубой. |
| 5. Конго. | 10. Прямой темно-зеленый. |

К числу непригодных красок для написания, например, декораций на пропитанном составом МС материале относятся: кобальт зеленый, марс коричневый темный, бронза, алюминий.

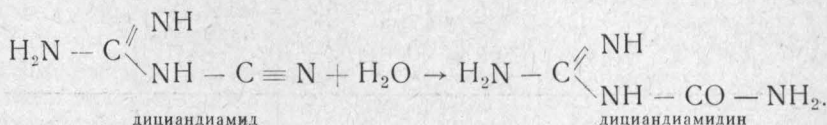
Пропитка составом МС непригодна для огнезащиты тканей, окрашиваемых по грунту масляной краской. Это объясняется тем, что состав не снижает горючести краски.

Состав ФД

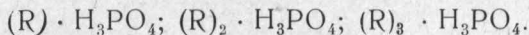
Высокими огнезащитными свойствами и лучшими в сравнении с составом МС другими показателями (более низкая гигроскопичность, меньшее влияние на прочность ткани в условиях хранения) обладает фосфорнокислый дициандиамидин (состав ФД, который так же, как состав МС, находит применение на практике). Фосфорнокислый дициандиамидин представляет собой соль фосфорной кислоты и дициандиамидина, являющегося сильным основанием.

Дигидрат дициандиамидина получается гидратацией дициандиамида при нагревании его с различными минеральными кислотами.

Гидратация дициандиамида происходит по следующему уравнению:

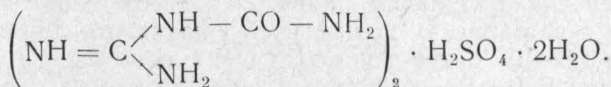


В зависимости от основности кислоты и от взятых молекулярных соотношений на каждую молекулу кислоты может приходиться при образовании солей 1, 2 и 3 молекулы дициандиамидина (R). Ортофосфорная кислота, например, образует три вида солей следующего состава:

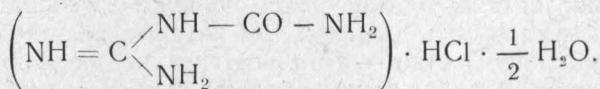


Для всех трех соотношений веществ получается нейтральная реакция по индикатору Конго при нагревании дициандиамида с кислотой в течение 3—4 часов.

Сернокислая соль дициандиамидина менее растворима, чем фосфорнокислая соль, и выпадает из раствора в виде дигидрата состава:



При нагревании выше 100° эта соль легко теряет кристаллизационную воду. Соляная кислота, взаимодействуя с одной молекулой дициандиамидина, образует более растворимую соль состава:



Для оценки огнезащитных свойств указанных солей применялся экспресс-метод, основанный на огневых испытаниях пропитанных бумажных фильтров (см. главу V).

Результаты испытаний приведены в табл. 74.

Таблица 74

Название соли	Концентрация соли в растворе в %	Привес соли к весу фильтра в %	Огнезащита	Примечание
Фосфорнокислый дициандиамидин (R) ₂ · H ₃ PO ₄	18,0 10,8 10,8	41 21,0 17,0	Не горит ¹ То же Задержка пламени ¹	Беззольный бумажный фильтр Ø 9 см
Сернокислый дициандиамидин (R) ₂ · H ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	18,0 14,5 10,8	42,0 30,6 20,4	Не горит Задержка пламени Горит	—
Солянокислый дициандиамидин (R)HCl · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	25,0 16,0 16,0	38,0 24,0 20,0	Не горит Слабая задержка пламени Задержка пламени	—

Согласно данным табл. 74 следует, что для получения примерно одного и того же привеса соли на материале необходимо в случае пропитки солянокислым дициандиамидином в большей мере увеличивать концентрацию соли в растворе.

Это объясняется различием в свойствах кристаллизации солей на поверхности фильтров, связанной с неодинаковой их растворимостью. Наименее растворимая сернокислая соль наиболее легко и обильно кристаллизуется на поверхности фильтра, что и обеспечивает большие привесы соли при меньшей ее концентрации в растворе. В случае фосфорнокислого дициандиамидина наблюдается некоторое «пудрение» поверхности. Солянокислый дициандиамидин никаких следов кристаллизации не обнаруживает.

Резкая разница в огнезащитных свойствах солей дициандиамидина, зависящих от характера кислоты и глубины пропитки, проявляется при 20-процентном привесе соли. При этом фосфорнокислая соль обеспечивает полную огнезащиту фильтров, солянокислая соль дает при том же привесе задержку пламени, а сернокислая соль — активное горение. Сернокислый дициандиамидин обладает, таким образом, наиболее слабыми огнезащитными свойствами.

¹ Объяснение терминов приведено в разделе «Методы испытаний» (стр. 300).

Фосфорнокислый дициандиамидин обеспечивает огнезащиту тканей при содержании соли не менее 15—18% от веса материала. Льяная ткань, пропитанная 18-процентным раствором ФД и загрунтованная грунтом по рецептуре, приведенной на стр. 253, имела хорошую огнезащиту как после пропитки, так и после 6 месяцев хранения. Более длительным испытаниям ткань, пропитанная составом ФД, не подвергалась. Однако не вызывает сомнений, что двух—трехгодичное хранение ткань может выдержать, поскольку более гигроскопичные ткани, пропитанные составом МС, не изменяют своих свойств в течение этого срока.

Как известно, повышенная гигроскопичность приводит к увеличению веса и создает предпосылки, наряду с температурным влиянием, для разрушения пропитанной ткани вследствие гидролиза солей. Это особенно наглядно видно из результатов испытаний образцов пропитанных тканей, покрытых лаками и выдержанных в атмосферных условиях в течение 1 месяца. Ткань, пропитанная $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (более гигроскопичная, чем пропитанная ФД), потеряла в прочности по основе 11,6%. Ткань, пропитанная составом ФД, потеряла лишь 2,6%. Непропитанная ткань в тех же условиях испытаний потеряла в прочности по основе 2,3%.

Преимущества состава ФД по сравнению с составом МС видны также из опытных данных В. М. Бузиной (табл. 75), полученных при испытании пропитанных тканей на изменение прочности при ускоренном старении (условия закрытого помещения).

Таблица 75

Характеристика ткани	Привес соли в %	Направление нити	Прочность ткани (% от пропитанной и не подвергавшейся старению ткани)	
			до ускоренного старения	после ускоренного старения
Шагрень зеленого цвета, арт. 1102, пропитанная МС	13,5—15,0	Основа Уток	100	50,5
			100	61,0
То же, ФД	16,5—18	Основа Уток	100	112
			100	128
Радоме шелковое черного цвета, пропитанное МС	17—18	Основа Уток	100	81,0
			100	82,5
То же, ФД	22	Основа Уток	100	104
			100	100

Результаты испытаний дополнительно показали, что внешний вид и прочность тканей после пропитки составами МС и ФД практически не изменялись. Ткани, пропитанные составом ФД,

были жестковаты на ощупь. В условиях ускоренного старения изменение внешнего вида наблюдалось для обоих видов тканей. Они имели белесые пятна в результате поверхностной кристаллизации солей.

Огнезащита тканей при испытаниях, независимо от состава пропитки, сохранялась.

Известное сходство составов МС и ФД наблюдается по отношению к краскам. Минеральные краски, нанесенные на ткань, пропитанную составом ФД, приобретают сероватость тона по сравнению с непропитанной тканью. Под влиянием состава ФД изменяют свой цвет бронза и алюминий.

Карбонат и бикарбонат калия

Рассмотренные выше составы, обеспечивающие хорошую огнезащиту хлопчатобумажных и льняных тканей, мало пригодны для защиты полушерстяных тканей (типа саржи полушерстяной), содержащих в своей структуре наряду с хлопчатобумажной шерстяную нить.

Получение отрицательных результатов по огнезащите саржи полушерстяной для всех приведенных выше составов обуславливается, по всей видимости, тесным переплетением хлопчатобумажных и шерстяных нитей, отсутствием проникновения антипиренов в волокно шерсти и устойчивостью шерсти к кислотам.

Огнезащита такого рода тканей, сочетающих хлопчатобумажное волокно с шерстяным, достигается путем введения составов, обладающих огнезащитными свойствами по отношению к целлюлозе и способствующих образованию пенных, малогорючих слоев, могущих служить преградой для распространения пламени по поверхности ткани. С. И. Таубкиным и В. М. Бузиной установлено, что этим условиям удовлетворяют карбонат и бикарбонат калия. Эти вещества пропитывают только хлопчатобумажное волокно, что определено исследованиями срезов ткани, обработанной карбонатом калия и смоченной спиртовым раствором фенолфталеина. Рассмотрение этих срезов под микроскопом показало, что хлопчатобумажные волокна окрашены в розовый цвет (щелочная реакция, обусловленная присутствием K_2CO_3), а шерстяные волокна остались неокрашенными.

Пропитка саржи полушерстяной 20-процентным раствором карбоната калия (состав П) делает ее на ощупь слегка жестковатой. Мало отличается от непропитанной ткани материал, обработанный 20-процентным раствором бикарбоната калия. Указанные соли имеют в качестве недостатка высокую гигроскопичность (рис. 81). Однако прочность обработанной ткани даже при ускоренном старении (условия закрытого помещения) (стр. 302) незначительно снижается (см. табл. 90). При этих испытаниях огнезащитные свойства карбоната и бикарбоната калия остаются без изменений.

Саржа полушерстяная находит применение в качестве фильт-

ровой ткани на мельницах и крупозаводах. Опытами Пальцева и Маллис установлено, что огнезащитная пропитка 20-процентными растворами карбоната или бикарбоната калия не изменяет пылеулавливающих свойств саржи полшерстяной.

Эксплуатационные испытания огнезащищенной ткани продолжительностью до одного года, проведенные на ряде мельниц, показали, что наблюдающееся при лабораторных исследованиях повышение сопротивления фильтровой ткани на 71% практически не оказывает существенного влияния на изменения расхода воздуха в аспирационной сети.

Несмотря на высокую относительную влажность воздуха (около 95%), проходившего на мельницах через огнезащищенную фильтровую ткань, и гигроскопичность состава, ткань не увлажнялась и мучная пыль ссыпалась с нее. Это явление находит свое объяснение в том, что в «проточных» системах, не полностью насыщенных водяными парами (при данной температуре), воздух является сушащим агентом, причем скорость сушки возрастает с увеличением скорости проходящего воздуха. При направлении воздушного потока перпендикулярно к поверхности (что имеет место в случае фильтровой ткани) скорость испарения удваивается [5].

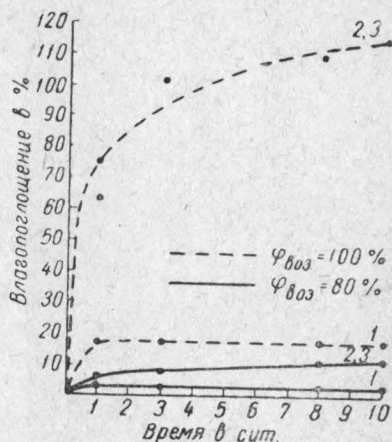


Рис. 81. Кривые влагопоглощения саржи полшерстяной, пропитанной 20-процентными растворами карбоната и бикарбоната калия: 1 — непитанная ткань; 2 — ткань, пропитанная карбонатом калия (привес соли — 23%); 3 — ткань, пропитанная бикарбонатом калия (привес соли — 22%).

Влияние запыленности фильтровой ткани рукавов на ее гоюрьчесть изучалось в специальной камере, которая по своему устройству напоминает одну из секций фильтра.

В камеру завешивались четыре запыленных после 1,5-месячной эксплуатации рукавчика. Длина рукавчика была равна 1 м, диаметр — 192 мм. Из нижней части камеры через рукавчики просасывался с помощью вентилятора воздух. Скорость воздуха в воздуховоде диаметром 120 мм равнялась 10 м/сек, что обеспечивало скорости воздуха в камере, аналогичные тем, которые наблюдаются на производственном фильтре драной системы.

Минимальный импульс для поджигания отрабатывался на непропитанных запыленных рукавчиках. В качестве источника поджигания использовались хлопчатобумажные концы, смоченные определенным количеством керосина.

Концы подвешивались снизу у одного из рукавчиков и поджигались посредством фитиля.

Опытами было установлено, что для поджигания непропитанных рукавчиков и их сгорания в условиях аспирации требуется 13 г концев, смоченных 30 мл керосина. Пропитанные

рукавчики не загорались и после поджигания их хлопчатобумажными концами, смоченными 80 мл керосина (рис. 82).

Для воспламенения и сгорания пропитанных рукавчиков потребовалось в условиях аспирации, способствовавшей хорошему контакту кислорода воздуха с образовавшимся углем, 18 г концев, смоченных 115 мл керосина. Сгорание рукавчиков в этом случае явилось результатом единовременного действия почти на всю их поверхность пламени источника поджигания.

Следует полагать, что такие условия огневого воздействия возможны лишь в случаях возникновения загорания вне фильтров, когда распространяющийся огонь угрожает не только фильтрам, но и всей мельнице, т. е. при наличии развившегося пожара.

Проведенные испытания показали, что случаи возможного первоначального возникновения загорания в рукавах фильтров могут быть предотвращены огнезащитной пропиткой ткани.

Рассмотренные вещества — K_2CO_3 или $KHSO_3$ — применимы в ряде случаев для огнезащиты не только полушерстяных тканей, но и хлопчатобумажных. С другой стороны, состав МС можно использовать для огнезащиты некоторых полушерстяных тканей (типа ковровой дорожки), имеющих с лицевой стороны шерстяной ворс, а с изнанки (основа материала) состоящих из хлопчатобумажных и льняных нитей. В связи с пониженной горючестью шерстяного ворса, не совмещенного с хлопчато-

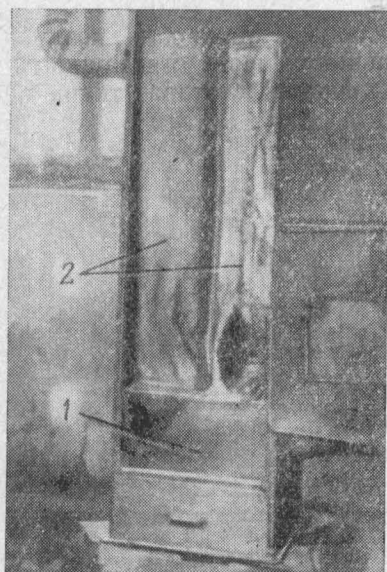


Рис. 82. Состояние рукавчиков из пропитанной ткани после поджигания 18 г хлопчатобумажных концев, смоченных 80 мл керосина:

1 — камера фильтра; 2 — рукавчики.

бумажными нитями, для огнезащиты ковровой дорожки достаточной является обработка ее основы пропиточным раствором.

Потребность в простом способе односторонней огнезащитной пропитки материала, допустимость периодической перепропитки его и отсутствие влияния обработки на лицевую сторону дорожки определили выбор состава МС (20-процентной концентрации) для ее огнезащиты.

Пропиточный раствор наносится на обратную сторону дорожки двумя способами:

- 1) опрыскиванием из пульверизатора;
- 2) втиранием пропиточного раствора кистью.

Расход пропиточного раствора на 1 м² по обоим способам должен составлять примерно 750 мл при обеспечении привеса соли не менее 10%. С целью определения влияния чистки и выколачивания ковровой дорожки на сохранность огнезащитных свойств проводились соответствующие испытания. Материал чистился многократно жесткой волосяной щеткой и сильно выколачивался, при этом огнезащита сохранялась — ковровая дорожка не горела.

Рецептуры водорастворимых огнезащитных составов

В патентной литературе насчитывается большое количество водорастворимых составов, рекомендуемых для огнезащиты тканей.

Однако наиболее приемлемыми с точки зрения предъявляемых требований, как это было показано выше, являются пока лишь немногие. К ним принадлежат смеси сернокислого аммония с фосфатами аммония, карбонат и бикарбонат калия, фосфорнокислый дициандиамидин. Рецептуры указанных огнезащитных составов следующие.

Состав МС 3:2:

для грунтуемых тканей:

диаммонийфосфат (техн.)	12% (по весу)
сернокислый аммоний (техн.)	8% .
вода	80% .
<hr/>	
100%	

Удельный вес полученного раствора при 20° равен 1,12.

Для негрунтуемых тканей:

диаммонийфосфат (техн.)	9% (по весу)
сернокислый аммоний (техн.)	6% .
вода	85% .
<hr/>	
100%	

Удельный вес полученного раствора при 20° равен 1,09.

Приготовление пропиточных растворов и пропитка ткани производятся согласно имеющейся инструкции по огнезащите театральных декораций.

Состав ФД:

дициандиамид (техн.) — 11,2% (весовых),

фосфорная кислота (техн.) $\frac{6,5}{a} \cdot 100\%$ (весовых),

где a — % содержания кислоты в техническом продукте,

вода $100 - \left(11,2 + \frac{6,5}{a} \cdot 100 \right)$, % (весовых).

Приготовление пропиточного раствора. В деревянную бочку с змеевиком для подогрева паром всыпают дициандиамид ивливают 50% воды (от требуемого количества), затем подогревают массу до температуры 50—60° и небольшими порциями приливают фосфорную кислоту. Перерыв между каждой порцией 5—10 мин. После приливания последней порции кислоты раствор продолжают нагревать (температура раствора должна быть не ниже 60—70°) до получения нейтральной реакции раствора на бумажку Конго. Затем к нему приливают 25-процентный раствор аммиака до нейтральной реакции на лакмусовую бумажку и в полученный раствор вливают оставшуюся по расчету воду. Удельный вес пропиточного раствора должен равняться при температуре 60° 1,085—1,090.

Пропитка ткани. Подготовка ткани к пропитке и самая пропитка производятся аналогично обработке ткани составом МС. Температура пропиточного раствора должна равняться 60°.

Состав П:

поташ	20% (по весу)
вода	80% (по весу)
	<hr/> 100%

Удельный вес полученного раствора при 20° равняется 1,18.

Приготовление пропиточного раствора. В воде (20—30°) растворяют при тщательном перемешивании поташ. После отстаивания чистый раствор сливают (декантируют) в порожний сосуд.

Пропитка ткани. Ткань пропитывается приготовленным раствором на плюсовке за два раза. Отжим на плюсовке производится с таким расчетом, чтобы вес отжатой ткани по отношению к весу первоначально взятой воздушносухой ткани составлял величину 190—200%, что обеспечивает введение в ткань 18—20% (от веса ткани) поташа. Затем ткань сушится при температуре не выше 60°.

Расход поташа на 1 м² ткани (саржи полушерстяной) примерно 80 г.

4. ВОДОНЕРАСТВОРИМЫЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ

Защита от вымывания водорастворимых антипиренов пленками

Как отмечалось выше, существенным недостатком водорастворимых огнезащитных составов является невозможность их

использования для защиты тканей, применяющихся в условиях действия на них воды, повышенных температур и влажности воздуха.

В соответствии с этим делались попытки нанесения на ткань водоупорной пленки для защиты от выщелачивания указанных составов.

Э. А. Блехман проверялась эффективность пленок из бакелита, глифталевой смолы, карбамидной смолы, битума, бензилцеллюлозы, хлорвиниловой смолы, образующихся на ткани при ее пропитке соответствующими растворами.

П. Морягановым, А. Степановым, Л. Догадкиной, Т. Маклашиной и А. Афанасьевой была опробована возможность защиты растворимых в воде антипиренов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и H_3BO_3 (7:3), нанесенных на ткань, путем пропитки ее эмульсией парафина, стеарина, галовакса, трикрезилфосфата с последующей обработкой уксуснокислым алюминием. Для уменьшения вымывания указанных антипиренов исследовалась возможность дополнительного покрытия ткани слоем шеллака из спиртового раствора, ацетилцеллюлозы из ацетонового раствора и бензилцеллюлозы из спирто-бензольного раствора. Во всех случаях ткань после смывки водой горела. Опыты по закреплению глифталевыми смолами и олифами также не дали положительных результатов.

Все проведенные исследования по защите водорастворимых антипиренов на ткани от вымывания при помощи пленки показали неосуществимость этой задачи. Серьезным препятствием для ее разрешения являются высокая концентрация солей, необходимая для огнезащиты, и чрезвычайно развитая поверхность ткани.

Безрезультатность указанных попыток обусловила проведение исследований в направлении получения водонерастворимых антипиренов непосредственно на ткани.

Фосфорилирование целлюлозы хлорокисью фосфора в пиридине

Как отмечалось выше, одним из путей снижения горючести органического материала является введение в его состав галондов и кислотных групп SO_4^{--} и PO_4^{---} .

Поэтому этерификация целлюлозы с образованием сложных эфиров указанных кислот представляет интерес с точки зрения возможной огнезащиты ткани.

Взаимодействие фосфоросодержащего вещества и целлюлозы способствует образованию водонерастворимых продуктов.

Учитывая эту особенность, выгодную для получения огнезащитных свойств пропитки, сохраняющихся при водных обработках, проводились работы по введению именно кислотной группы PO_4^{---} в целлюлозу.

Основной метод фосфорилирования сводился к обработке целлюлозного материала хлорокисью фосфора в пиридине при 20—30° в течение 1—3 час. или при 120° в продолжении нескольких минут [6]. При соответствующей обработке ткани получался огнезащищенный материал, содержащий 3,54% фосфора, причем прочность его на разрыв снижалась примерно до 50% по отношению к первоначальному состоянию. Было обнаружено, как показано в табл. 76, что огнезащищенности ткани можно достичь при содержании 2,32% фосфора, что соответствует соотношению $P : C_6H_{10}O_5 \cong 1 : 8$. Однако для надежной защиты требуется 3% фосфора.

Таблица 76

Обра- зец	Время реакции в мин.	Потеря прочности на разрыв (% от не- пропитан- ной ткани)	Огнезащи- та	Анализ ткани		
				P %	Cl %	N %
1	2	15,0	Горит	0,85	0,43	0,28
2	3	24,0	"	1,18	0,98	0,44
3	5	37,0	Не горит	2,32	0,82	0,87
4	10	53,0	"	3,54	0,63	1,45

Примечания: 1. Образцы испытывались в вертикальном положении при действии пламени горелки в течение 12 сек.

2. Условия обработки: высушенные образцы ткани весом примерно 2,7 г обрабатывались смесью, состоящей из 42 мл пиридина и 60 мл $POCl_3$ при 120°; образцы промывали тщательно пиридином и водой и обрабатывали 10-процентным раствором аммиака в продолжении 20 мин. Затем прополаскивали водой, просушивали при температуре 60° и подвергали анализу.

Д. Рейд и Л. Мазено [6] отмечают, что присутствие радикала аммония в фосфате, введенном в ткань, не снижает огнезащищенность материала, но замещение его натрием, при применении едкого натрия, щелочного мыла или 5-процентного раствора хлористого натрия совершенно уничтожает огнезащиту. Восстановление свойств достигается при обработке ткани раствором хлористого аммония с последующей промывкой в дистиллированной воде.

При обработке целлюлозы хлорокисью фосфора в пиридине образуется в основном однозамещенный эфир фосфата [7]. Это доказывается тем, что при обработке фосфорилированного образца целлюлозы (табл. 77) йодистым натрием в растворе ацетонилацетона ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$) при температуре 90—100° обнаруживается замещение большей части фосфора и хлора на йод.

Количество фосфора, оставшегося в образце после йодирования, может входить в состав двухзамещенного эфира. Име-

Материал	Продолжи- тельность фосфорили- рования в час.	Темпера- тура фосфори- лирова- ния	Анализ до йоди- рования			Анализ после йодирования		
			P %	Cl %	N %	P %	Cl %	N %
Фосфорили- рованная целлюлоза	3	120	8,48	9,96	1,45	3,81	1,73	1,2

ются указания, что содержащийся в фосфорилированной целлюлозе азот относится к пиридину, так как он не удаляется полностью при обработке разбавленным раствором NaOH при комнатной температуре [7].

Согласно опытным данным В. М. Бузиной, снижение прочности ткани, обработанной по методу фосфорилирования, достигало 74%. Это определяет непригодность для практики указанного метода.

Карбамидо-фосфатный метод обработки ткани

Карбамидо-фосфатный метод обработки основан на пропитке ткани водными растворами, содержащими в своем составе смеси веществ: карбамидных соединений (мочевина, дициандиамид) и фосфатов (фосфорная кислота, диаммонийфосфат).

Пропитка ткани смесью мочевины и фосфата называется мочевино-фосфатным методом обработки, а в случае применения смеси дициандиамида и фосфорной кислоты — пропиткой ОП.

Для получения устойчивых к действию воды огнезащитных свойств пропитанная ткань подвергается дополнительной термической обработке в определенных условиях. Роль мочевино-фосфатной смеси и термической обработки пропитанной ткани для водостойкости состава видна из данных табл. 78 [2].

Из табл. 78 следует, что мочевина и фосфорная кислота только в смеси дают хорошую огнезащиту ткани, устойчивую к действию воды.

Эта устойчивость к водной обработке достигается лишь после прогрева ткани.

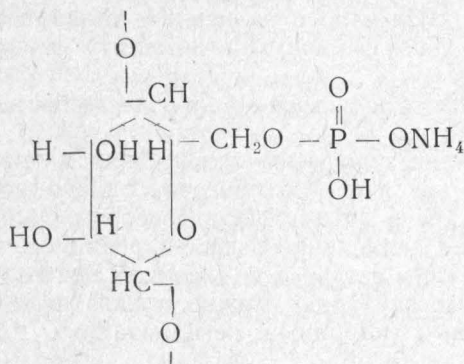
Прочность ткани зависит от присутствия в ней карбамидных соединений, так как в случае прогрева одного фосфата наблюдается обугливание и даже полная потеря прочности пропитанной им ткани. Ее ослабление вызвано реакцией, происходящей между целлюлозой и фосфорной кислотой. В связи с горючестью ткани после промывки водой можно полагать, что эта реакция не этерификация, а гидролиз и дегидратация.

Таблица 78

Пропитывающие вещества	Процент привеса к ткани	Варианты последующих обработок ткани после пропитки	Огневые испытания после обработки ткани		
			самостоятельные		длина обугливания в см
			пламенное горение в сек.	тление в сек.	
Мочевина	14,6	1. Сушка на воздухе	25	110	Сгорел
		2. Промывка 30 мин. водопроводной водой .	25	80	"
		3. Прогрев 15 мин. при 160°	27	91	"
		4. Прогрев и промывка водой	24	90	"
Фосфорная кислота	14,8	1. Сушка на воздухе	0	0	9,4
		2. Промывка 30 мин. водопроводной водой .	25	5	Сгорел
		3. Прогрев 15 мин. при 160°	0	1	8,9
		4. Прогрев и промывка водой	14	0	Сгорел
Смесь мочевины и фосфорной кислоты (1:1)	12,5	1. Сушка на воздухе	0	0	8,1
		2. Промывка 30 мин. водопроводной водой .	25	40	Сгорел
		3. Прогрев 15 мин. при 160°	0	0	9,9
		4. Прогрев и промывка водой	0	0	11,2

Примечание. Огневые испытания по методу горелки.

По аналогии с фосфорилированием целлюлозы смесью хлорокси фосфора в пиридине принимается, что конечным продуктом реакции обработки ткани карбамидофосфатным методом является однозамещенный эфир целлюлозы, существующий как аммонийная соль и имеющий структурную формулу:



моноаммониевая соль однозамещенного ортофосфата целлюлозы.

В качестве основания для такого вывода приводятся следующие данные [2, 8]:

1) при воздействии на обработанную ткань раствором щелочи она теряет огнезащиту. При этом уменьшается содержание в ткани азота за счет выделения его в виде аммиака, и остается почти без изменения количество фосфора.

При последующей обработке кислотой или аммонийной солью, имеющей кислую реакцию, огнезащита восстанавливается и снова теряется под воздействием щелочных или щелочно-земельных ионов;

2) сопоставление получающегося из опыта увеличения в весе огнезащищенной карбамидо-фосфатным методом ткани после ряда дополнительных ее обработок (промывка в воде, воздействие кислоты, ацетата свинца, раствора едкого натрия) с вычисленным весом на основе анализа ткани на содержание фосфора, аммиака, свинца, натрия показывает, что наиболее подходящие результаты получаются, если принять структурную формулу эфира, приведенную выше.

Эта формула, в отличие от ряда других, удовлетворяет соотношениям:

$$P:Pb \approx 1:1; P:Na \approx 1:2 \text{ и } P:NH_3 \approx 1:1,$$

полученным согласно произведенному анализу.

Приведенные обоснования возможности получения орто-фосфорнокислого эфира целлюлозы в результате карбамидо-фосфатной обработки ткани не объясняют, однако, следующих опытных данных:

1. Нагревание при температуре 175° смеси мочевины с фосфорной кислотой (молярное соотношение 4,1:1) до потери веса 57% приводит к образованию пирофосфата аммония и циануровой кислоты [8].

Если для соответствующего превращения 15 г смеси веществ требуется нагрев в фарфоровой чашке 8 час., то при нанесении ее на материал с развитой поверхностью (ткань, бумажные фильтры) достигается более высокая потеря веса за 10 мин.

Развитая поверхность не только ускоряет прохождение реакций, но и способствует более глубоким превращениям. Об этом свидетельствует, например, образование при 170° на бумажных фильтрах, пропитанных мочевиной, водонерастворимых веществ с выходом 13% от веса взятого продукта, в то время как по данным Херда [9] такой выход достигается при нагреве мочевины в фарфоровой чашке до 200° .

2. Происходящие превращения мочевины, дициандиамида и фосфатов в условиях нагрева направлены в сторону получения органических оснований: трицианомочевины, меламина и мета-фосфорной кислоты, способных взаимодействовать между со-

бой с образованием водонерастворимых соединений [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Это свойство послужило основанием к использованию, например, смеси меламина — метафосфаты при разработке рецептуры огнезащиты ткани, не требующей термической обработки и обеспечивающей водоустойчивость пропиточному составу (стр. 277).

Исходя из предполагаемого значения реакции взаимодействия трицианомочевины с метафосфатом в мочевино-фосфатном методе пропитки, установлена также возможность смягчения условий прогрева огнезащищенной ткани путем проведения предварительной термической обработки смеси пропитывающих веществ (стр. 274).

3. Из анализа превращений мочевины в условиях нагрева [9, 10], а также данных по разложению диаммонийфосфата [13], следует, что с возрастанием температуры и длительности прогрева должны увеличиваться количества трицианомочевины и метафосфата.

Поэтому содержание азота (не аммиачного)¹ в обрабатываемой карбамидо-фосфатным методом ткани должно возрастать.

Соответствующие изменения наблюдаются на практике (табл. 79) [2].

Таблица 79

Температура прогрева пропитанной ткани	Продолжительность прогрева в мин.	Содержание не аммиачного азота в %
140	30	20,4
180	10	39,2
190	10	49,4

4. Установлено также, что для обеспечения водоневываемости антипирена и, особенно, некоторой устойчивости его к действию щелочных и щелочно-земельных солей требуется вполне определенное соотношение между азотсодержащим веществом и фосфатом (табл. 80).

Эта зависимость не находит отражения в приведенной выше формуле орто-фосфорнокислого эфира целлюлозы.

5. Безуспешность попытки использования смеси циануровой кислоты с пирофосфатом аммония для получения огнезащищенной ткани с водонесмываемой пропиткой указывает на то, что требующееся для обработки ткани азотсодержащее вещество должно быть органическим основанием или образовывать его в условиях реакции.

¹ Азот, не выделяемый в виде аммиака при щелочной обработке.

Приведенные данные исследований позволяют пока предполагать, что при карбамидо-фосфатной обработке ткани, наряду с возможной этерификацией целлюлозы, могут образовываться водонерастворимые соединения из органических оснований с метофосфорной кислотой, а также с фосфорнокислым эфиром целлюлозы.

Мочевино-фосфатный метод огнезащитной обработки (пропитка ДИМ)

Отмеченные выше особенности показывают, что при обработке рецепта огнезащиты тканей карбамидо-фосфатным методом важным является определить оптимальное соотношение входящих в смесь компонентов и условия прогрева.

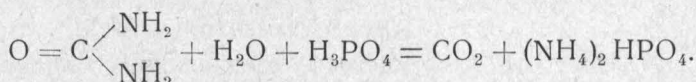
Основными критериями при этом служат:

1) устойчивость огнезащитных свойств состава к действию воды, определяемая путем анализа промывной воды на содержание фосфата и огневыми испытаниями;

2) прочность обработанной ткани.

Рекомендуемые в мочевино-фосфатном методе пропитки смеси мочевины с фосфорной кислотой являются экономически малоцелесообразными. Это объясняется тем, что часть мочевины бесцельно расходуется при приготовлении пропиточного раствора на нейтрализацию фосфорной кислоты с образованием, фактически, диаммонийфосфата.

Реакция нейтрализации может быть выражена следующим уравнением:



Поэтому вместо фосфорной кислоты в случае использования мочевины целесообразнее применять диаммонийфосфат.

Проводившиеся нами исследования показали, что существует определенная зависимость между соотношением компонентов в пропиточной смеси и выщелачиваемостью фосфата из материала после термической обработки. Наименьший процент вымывания фосфата достигается при молярном соотношении мочевины и диаммонийфосфата 4,66:1 (состав ДИМ). В этом случае стабилизируется также процент потери веса от введенных веществ при термообработке.

Данные о влиянии молярного соотношения мочевины и диаммонийфосфата в пропиточном растворе на указанные свойства приведены на графиках (рис. 83 и 84).

В этих опытах бумажные фильтры пропитывались растворами смесей мочевины с диаммонийфосфатом в разных молярных соотношениях.

После пропитки фильтры просушивались и подвергались термической обработке в термостате при температуре 130° в течение 2 час. Термообработанные фильтры выдерживались затем 5 мин. в воде (100 мл воды на каждый фильтр) при $t = 15-20^{\circ}$, сушились и подвергались огневому испытанию по методу горелки.

В фильтрате после выщелачивания количественно определялось в расчете на P_2O_5 содержание фосфата.

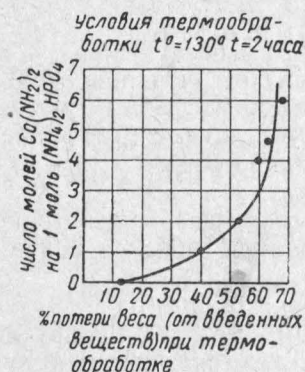


Рис. 83. Зависимость между молярным соотношением мочевины и диаммонийфосфата в пропиточном растворе и процентом потери веса от введенных веществ в бумажные фильтры веществ при термообработке.



Рис. 84. Зависимость между молярным соотношением мочевины и диаммонийфосфата в пропиточном растворе и выщелачиваемостью фосфата из бумажных фильтров и древесины.

Водостойкость получающегося соединения, сохраняющего после выщелачивания хорошие огнезащитные свойства, особенно отчетливо выявляется при сравнении эффективности его огнезащиты с данными огневого испытания фильтров, пропитанных $(NH_4)_2HPO_4$, после выщелачивания.

Несмотря на введение $(NH_4)_2HPO_4$, в пересчете на P_2O_5 около 25,3% к весу фильтра, последний горит, теряя при испытании 91% своего веса. Фильтры с образованным в результате термообработки водостойким антипиреном после выщелачивания при огневом испытании теряют в весе лишь 20% (содержание в фильтре P_2O_5 6,5%), причем ни горения, ни тления не наблюдается.

Аналогичные исследования, проведенные на образцах древесины с целью выявления для них оптимального соотношения компонентов раствора мочевины и диаммонийфосфата, показали результаты, примерно совпадающие с данными на фильтрах (см. рис. 84).

Наблюдающаяся в опытах с древесиной несколько большая

выщелачиваемость из нее фосфата объясняется затруднительностью достигнуть такого же прогрева материала, как в случае фильтров.

Так как фосфат представляет собой основной огнезащитный ингредиент в ткани, то для достижения эффективной огнезащитной обработки прогрев необходимо продолжать до тех пор, пока содержание фосфора после выщелачивания водой не будет постоянным, т. е. пока не наступит его максимальная фиксация в материале. Для этого, как видно из рис. 85, при $t = 180^\circ$ про-

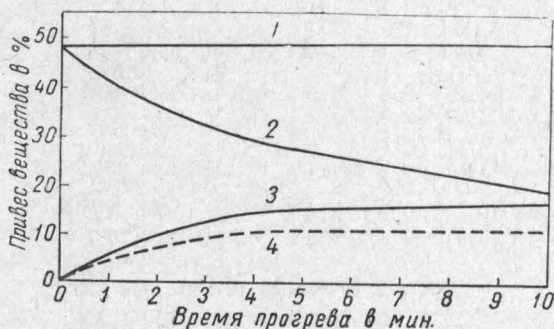


Рис. 85. Фиксация мочевино-фосфатного состава на ткани при прогреве (180°):

1 — привес веществ до прогрева; 2 — привес веществ после прогрева; 3 — привес веществ после вымывания; 4 — содержание H_3PO_4 на ткани после вымывания.

должительность прогрева ткани (при необходимости получения состава, устойчивого к действию пресной воды) может быть не более 5 мин. Как показали огневые испытания, после выщелачивания бумажных фильтров, пропитанных раствором мочевины и диаммонийфосфата в молярном соотношении 4,66:1 (состав ДИМ), условия прогрева, обеспечивающие хорошую фиксацию вещества, можно варьировать в широких пределах.

При температуре 130° продолжительность прогрева должна быть не менее 2 час., значительно сокращаясь с повышением температуры.

Аналогичные результаты получались при использовании вместо бумажных фильтров образцов ткани.

Стойкость огнезащитной обработки по отношению к выщелачивающему действию растворов, содержащих соли натрия, кальция и магния, зависит не столько от содержания фосфата (при обеспечении его минимального содержания не менее 6% в пересчете на P_2O_5), сколько от величины соотношения азота к фосфору.

Данные табл. 80 [2] являются этому хорошей иллюстрацией.

Если прогрев был недостаточным, чтобы получилось надлежащее закрепление ингредиента, содержащего азот, то морская

Привес веществ на ткани в %			Анализ после 30 мин. вымывания пресной водой			Анализ после 2 час. вымывания морской водой			Огнезащита после вымывания морской водой		
после сушки	после прогрева	после промывки	% H_3PO_4	% N	N H_3PO_4 (мо-лек.)	% H_3PO_4	% N	N H_3PO_4 (мо-лек.)	пламенное горение в сек.	тление в сек.	площадь обугливания в cm^2

Прогрев в течение 30 мин. при 140°

55,0	33,4	15,2	11,2	2,6	1,6	6,2	0,5	0,6	43	0	сгорел
53,5	32,4	15,2	11,6	2,3	1,4	6,2	0,5	0,6	50	0	сгорел

Прогрев в течение 10 мин. при 180°

47,0	19,6	15,9	10,6	2,2	1,4	8,5	0,9	0,7	0	2	16,0
47,5	19,8	16,5	10,4	2,9	1,9	9,5	1,0	0,7	0	1	16,6

Прогрев в течение 10 мин. при 190°

50,4	19,1	14,9	9,5	2,3	1,7	6,7	1,2	1,3	0	0	17,9
49,3	16,6	14,4	12,0	2,3	1,3	6,8	1,1	1,1	0	0	16,6

вода вымывает значительную часть азота и отношение, например, N/H_3PO_4 уменьшается с 1,4 до величины порядка 0,6. В большинстве случаев обработанные таким способом ткани утрачивают вместе с тем и свою сопротивляемость огню.

При надлежащем прогреве вымывание лишь незначительно уменьшает отношение N/H_3PO_4 . В тех случаях, когда конечное отношение N/H_3PO_4 остается больше 1, ткань сохраняет свою огнезащищенность.

Условия прогрева, обеспечивающие хорошую огнезащиту ткани после выщелачивания, не гарантируют сохранность ее прочности. Поэтому при выборе оптимальных условий термической обработки необходимо согласовывать вопросы огнезащиты и прочности ткани.

Если принять за основу стойкость состава к 2-часовому воздействию морской воды, то оптимальные условия обработки можно выразить графически, как это показано на рис. 86 [2].

Условия обработки ткани для опытов (данные опытов приведены на рис. 86): пропитка в 40-процентном растворе $CO(NH_2)_2 + (NH_4)_2HPO_4$ в пропорции 2:1 по весу или 4,4:1 (молярное соотношение). Затем ткань отжималась до влажности 100%, высушивалась на воздухе и подвергалась прогреву при разных температурах и времени, после чего промывалась горячей и холодной водой и испытывалась на прочность.

Исходя из необходимости сохранения наибольшей прочно-

сти материала и сокращения продолжительности прогрева до приемлемой для непрерывного производственного процесса величины, можно считать оптимальными, согласно данным рис. 86, следующие условия прогрева: температура 160° и продолжительность 13 мин.

Если учесть, что прочность использованной в опытах (см. рис. 86) непропитанной ткани была равна $20,5 \text{ кг/см}$, то и для указанных оптимальных условий прогрева снижение прочности обработанной ткани составляет около 40%.

Повышение прочности пропитанной ткани и связанное с этим смягчение условий ее термической обработки возможны лишь в случае, если требования ограничатся устойчивостью огнезащитных свойств состава ДИМ к действию пресной воды. Данные, приведенные в табл. 80, подтверждают такую возможность.

Добавление формальдегида к мочевино-фосфатному составу оказывает положительное влияние на прочность ткани. Но в этом случае повышение прочности сопровождается снижением огнезащиты обработанной ткани при действии воды и тем более растворов, содержащих щелочные или щелочно-земельные ионы.

Влияние формальдегида проявляется, по-видимому, в том, что, соединяясь с мочевиной, он препятствует взаимодействию ее производных, образующихся в процессе термической обработки с фосфатами.

Ослабление ткани при мочевино-фосфатном методе обработки происходит в результате деструкции целлюлозного материала, подвергнутого действию высокой температуры, в присутствии введенных в него веществ.

Возможность усиленной деструкции целлюлозы в рассмотренных условиях обработки обуславливается двумя моментами:

1) гидролитическим и дегидратирующим действием кислот, образующихся при разложении солей;

2) окислительным действием кислорода воздуха в условиях нагрева пропитанной ткани. Очевидно, что для уменьшения влияния фосфорных кислот на физико-механические свойства

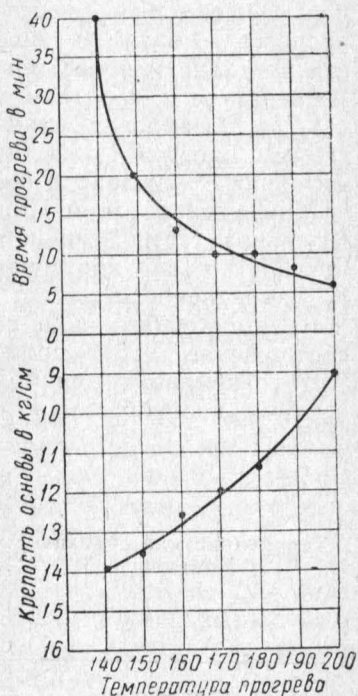


Рис. 86. Графики зависимости прочности пропитанной ткани от условий ее термической обработки.

пропитанной ткани, необходимо проводить термообработку в более легких условиях, снизив температуру и время прогрева.

Если считать, что в процессе получения водоустойчивой огнезащитной пропитки имеет существенное значение образование водонерастворимых продуктов превращения смеси, например, фосфорной кислоты и мочевины, то сложный процесс превращения этих веществ, нанесенных на ткань, можно разделить на две фазы. Первую фазу начального их превращения осуществлять самостоятельно с тем, чтобы вторую фазу процесса — получение водонерастворимого продукта — провести на ткани в более мягких условиях, т. е. при более низкой температуре и коротком промежутке времени.

Для ослабления влияния окислительной деструкции необходимо прогрев ткани проводить в условиях, изолирующих материал от кислорода воздуха, т. е. в среде нейтрального газа.

Проведенное Э. А. Блехман исследование влияния предварительной термической обработки смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ на прочность ткани подтвердило сделанные предположения.

Закрепление вещества на ткани, пропитанной предварительно термообработанной смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (молярное соотношение 1:5), происходило за более короткий промежуток времени и при более низкой температуре ($140^\circ 5'$), чем в случае необработанной смеси ($160^\circ 10'$).

Таблица 81

Характеристика образца сатина	Условия про- грева ткани		Физико-механичес- кие свойства ткани			Потеря проч- ности (% от не- пропитанной ткани)
	темпе- ра- тура	время в мин.	прочность на разрыв по полоски 50×200 мм в кг	удлинение в %	число двойных изгибов ¹	
Ткань непропитанная	—	—	32,5	22	98 000	—
Ткань пропитанная 40-про- центным раствором смеси фосфорной кислоты и мо- чевины. Смесь подверг- лась в высушенном состоя- нии предварительному про- греву при 170° до потери в весе 26% ²	240	5	30,3	19	43 285	6,8
Ткань, пропитанная 40-про- центным раствором смеси фосфорной кислоты и мо- чевины. Смесь не подвер- галась предварительному прогреву	160	10	21,7	14,2	2 620	33,2

¹ Определение числа двойных изгибов проводилось по стандартному методу на фальцовке Шоппера на образце шириной 1 см и длиной 10 см.

² При большей потере веса понижалась растворимость смеси в воде.

При таком изменении условий прогрева ткани ее физико-механические свойства снижались в значительно меньшей степени, что и видно из табл. 81.

Огнезащитная обработка смесью
дициандиамида — фосфорная кислота
(пропитка ОП)

З. А. Роговиным, А. А. Копьевым и Э. А. Блехман показано, что замена мочевины на дициандиамида в карбамидо-фосфатном методе обработки также позволяет получить ткань, огнезащита которой сохраняется при действии воды.

В качестве фосфата в пропитке ОП используется непосредственно фосфорная кислота, которая здесь необходима для получения соли дициандиамида, обладающей большей растворимостью в воде, чем дициандиамида. В результате имеется возможность применять пропиточные растворы с концентрацией веществ более 30%. Физико-механические показатели ткани, пропитанной составом ОП, получаются выше, чем в случае обработки в одних и тех же условиях прогрева смесью веществ, содержащей мочевины. Это объясняется, по-видимому, защитным действием на ткань более сильного органического основания — дициандиамида, которое образуется из дициандиамида уже в процессе приготовления пропиточного раствора. В случае применения мочевины сильное основание (трицианомочевина) может образовываться лишь на ткани после ее прогрева при высокой температуре.

Работой Э. А. Блехман и В. М. Бузиной установлено, что увеличение содержания дициандиамида в смеси до 2,3 молей на 1 моль фосфорной кислоты способствует уменьшению потери крепости ткани (табл. 82). Дальнейшее увеличение количества дициандиамида в пропиточном составе не дает большего эффекта и приводит к снижению огнезащиты (для молярного соотношения 3:1).

Огнезащитная обработка ткани карбамидо-фосфатным методом, в частности составом, содержащим фосфорную кислоту — дициандиамида (состав ОП), не имеет недостатков, присущих пропитке МС. Состав ОП водостоек. В связи с этим, например, смывка красок с огнезащищенного полотна при живописных работах может производиться без необходимости его повторной пропитки для восстановления огнезащиты.

Устойчивыми к составу ОП являются минеральные краски на бронзе и алюминии.

Весьма интересные результаты были получены при огнезащитной обработке плюша (искусственного) составом ОП. Режим пропитки и термообработки применялся такой же, как и для других тканей. Плюш ОП не горел, не тлел и почти не изменял после обработки своего внешнего вида. Следует отме-

Характеристика образца диагонали	Прочность полоски 50×200 мм в кг		Удлинение в %		Потеря прочности (% от не-пропитан. ткани)		Примечание
	основа	уток	основа	уток	основа	уток	
Контрольный образец (не-пропитанная ткань) . .	71	59,7	16,8	23,8	0	0	Среднее из 12 образцов
Пропитка 30-процентным раствором фосфорной кислоты—дициандиамида (1:1,7 моля)	68,4	46,2	9,9	18,3	3,7	22,6	То же
Пропитка 33-процентным раствором фосфорной кислоты—дициандиамида (1:2,3 моля)	78,2	51,6	12,1	19,4	0	13,6	„

Примечание. Методику приготовления раствора и обработку ткани см. на стр. 290.

титель, что в изменении внешнего вида материала существенную роль играет степень устойчивости красителей к действию огнезащитных веществ и высоких температур. Поэтому специальный подбор красителей для защищаемого материала может способствовать устранению соответствующего недостатка.

В условиях переменной влажности воздуха пропиточный состав ОП также не оказывал влияния на декоративные качества плюша.

Ослабление его прочности в результате обработки составило не более 15%. Испытание материала на истирание показало меньший износ огнезащищенного плюша (в сравнении с незащищенным плюшем). Как отмечалось выше, состав ОП в меньшей степени влияет на снижение прочности защищаемой ткани, нежели мочевино-фосфатная обработка. Тем не менее встречается ряд тканей, которые непосредственно после обработки составом ОП теряют до 30% своей прочности. К ним относятся, например, шагренё, теряющая по основе до 28% своей прочности, и репс—по утку до 30%. Имеются также ткани, которые практически не изменяют своей прочности после обработки составом ОП (радоме), или наблюдается сравнительно небольшое ее ослабление (кирза).

Такое различие в поведении тканей может быть объяснено лишь влиянием их структурных особенностей, которые должны учитываться путем опытной проверки при выборе способа огнезащитной обработки.

Несмотря на снижение прочности материала непосредственно после обработки составом ОП, в условиях попеременного воздействия повышенных температур (50—60°) и влажности воздуха дальнейшего снижения прочности тканей не наблюдается. Не изменяется также их внешний вид. Это выгодно отличает состав ОП от водорастворимых огнезащитных составов.

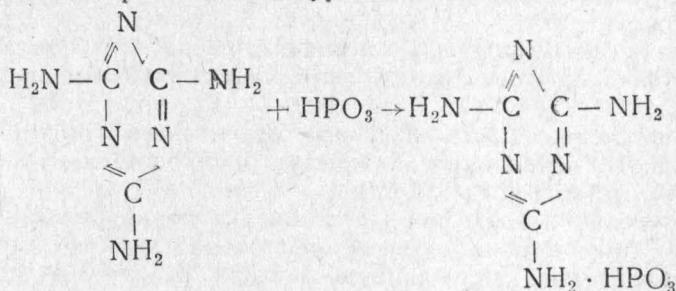
Несмотря на то, что состав ОП отнесен к числу водоустойчивых, его применение малоцелесообразно в случае необходимости стирки обработанной ткани (не стоек к действию щелочных или щелочно-земельных ионов) или подверженности ее действию морской воды. Влияние атмосферных факторов также способствует потере тканью своей огнезащиты.

Обработка смесью меламина — метафосфаты (пропитка ФМ)

Как отмечалось выше, смесь меламина—метафосфаты была намечена к изучению в результате анализа возможных превращений в условиях нагрева мочевины, дициандиамида и фосфатов при карбамидо-фосфатном методе обработки.

В качестве исходных компонентов этой смеси используются меламина и метафосфорная кислота или ее заменитель—метафосфат натрия и другая минеральная кислота. Особенностью обработки с применением указанных компонентов является отсутствие прогрева пропитанной ткани при высоких температурах. Взаимодействие меламина с метафосфорной кислотой, вводимых последовательно в ткань, приводит непосредственно к образованию водонерастворимого соединения в ее порах.

Насыщенные водные растворы меламина при температуре 80—95° содержат не более 3—4% растворенного вещества. В связи с тем, что реакция между меламином и метафосфорной кислотой происходит по уравнению:



при однократной последовательной пропитке ткани водными растворами меламина и метафосфорной кислоты можно получить максимальный привес соли, равный 5% (при 80-процентном поглощении раствора от веса ткани).

Такое содержание антипирена не обеспечивает огнезащиту ткани.

Работой С. И. Таубкина, Р. С. Осиповой и В. М. Бузиной установлено, что при нескольких повторных обработках материала указанными растворами достигается необходимое количество метафосфорнокислого меламина на ткани. В результате ее огнезащита сохраняется после водной обработки, причем без помощи специального высокотемпературного прогрева.

Метафосфорная кислота легко, сравнительно, гидратирующаяся в водных растворах, может быть заменена на более устойчивый гексаметафосфат натрия.

При этом процесс пропитки будет сводиться к следующим операциям:

1) пропитка ткани 3-процентным водным раствором меламина при температуре 90° с последующей просушкой;

2) обработка пропитанной меламином ткани при комнатной температуре 2,5% [по содержанию $(\text{NaPO}_3)_6$] раствором гексаметафосфата натрия (уд. вес 1,022—1,024);

3) закрепление ткани 6-процентной серной или ортофосфорной кислотой при комнатной температуре;

4) промывка в двух ваннах с холодной водой и обработка 3-процентным раствором меламина при температуре 90° с последующей сушкой.

Такая пропитка производится в 45 циклов, причем второй цикл начинается с пропитки ткани раствором гекса-метафосфата натрия.

В последнем цикле после промывки водой ткань выдерживается в 0,5-процентном растворе меламина до нейтральной реакции на метилоранж и затем просушивается.

Пропитка метафосфорнокислым меламином отваренной льняной ткани (вес 1 м^2 —566 г) обеспечивает огнезащиту (при привесе соли 15—17%), устойчивую к воздействию светопогоды и к мокрым обработкам (холодная вода, кипячение, морская вода).

В процессе пропитки метафосфорнокислым меламином (ФМ) ткань практически сохраняет первоначальную прочность на разрыв.

Лучшая сохранность прочности пропитанной ткани ФМ по сравнению с непропитанной тканью¹ наблюдается в условиях действия светопогоды (табл. 90).

Понижение показателя для ткани, пропитанной ФМ, получено при ее испытании на сопротивление раздиранию (табл. 83). Это объясняется, как указывалось выше, режущими свойствами граней кристаллов соли. Путем добавки смягчителей соответствующие показатели для пропитанной ткани могут быть повышены.

¹ Теряет за 6 месяцев действия светопогоды почти 54% своей прочности.

Как видно из табл. 83, после 3 месяцев действия светопогоды показатели по сопротивлению раздиранию для ФМ и непропитанной ткани сравниваются.

Таблица 83

Характеристика ткани	Направление нити	Сопротивление раздиранию (% от непропитанной ткани до испытания)	
		до испытания	через 3 месяца действия светопогоды
Льняная, непропитанная	Основа	100	42,8
	Уток	100	51,7
Льняная, пропитанная ФМ	Основа	47,8	40,5
	Уток	47,5	43,3

Наблюдающееся снижение прочности непропитанной ткани позволяет предполагать, что удлинение периода действия светопогоды могло бы выявить преимущества пропитки ФМ и по этому виду испытаний.

К достоинствам пропитки составом ФМ относятся:

- 1) отсутствие необходимости в термической обработке пропитанной ткани;
- 2) сохранность огнезащитных свойств при действии воды;
- 3) отсутствие деструктирующего влияния антипирена на ткань в условиях пропитки;
- 4) защита ткани от разрушения при действии светопогоды (ингибиторные свойства).

К недостаткам пропитки составом ФМ относятся многократность и многованность обработки ткани пропиточными растворами, необходимые для получения привеса соли, обеспечивающего огнезащиту материала.

Попытки устранения отмеченного недостатка путем увеличения концентрации меламина в растворе до 20% с помощью добавок формальдегида не привели к положительным результатам. Это объясняется тем, что аминогруппа меламина, легко реагирующая с НРО₃, взаимодействует с формальдегидом с образованием метилольной группы. В результате метафосфорная кислота, определяющая огнезащитные свойства состава, пропитывает ткань без закрепления и поэтому легко смывается водой.

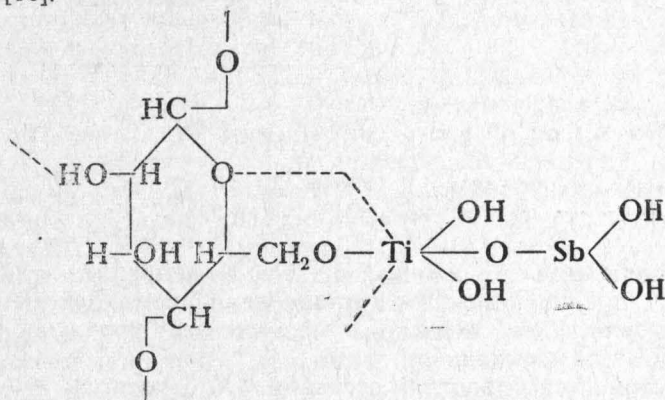
Титано-сурьмяный метод пропитки ткани (пропитка ТС)

Процесс получения огнезащищенной ткани по методу ТС в основном сводится к ее пропитке водным раствором, содержащим четыреххлористый титан и треххлористую сурьму, закреп-

лению веществ легкой просушкой, нейтрализации щелочными растворами, промывке водой и окончательной сушке.

Характерным свойством четыреххлористого титана и треххлористой сурьмы является чрезвычайно сильно выраженная склонность к реакциям присоединения.

В связи с этим некоторые авторы предполагают, что при обработке ткани растворами TiCl_4 и SbCl_3 образуется химическое соединение целлюлозы с титаном и сурьмой следующего вида [16]:



Указанное предположение ориентирует на самостоятельную роль в огнезащите гидратов окислов титана и сурьмы, что не подтверждается приводимыми ниже данными. Опыты показывают, что, несмотря на практическую нерастворимость окислов в воде, после ее выщелачивающего действия наблюдается горение обработанной ткани.

Решающую роль в огнезащите играют вещества, окклюдируемые в коллоидных осадках гидратов окисей титана и сурьмы и способные в присутствии последних выделять при нагреве минеральные кислоты [17].

На недостаточную обоснованность предположения о химическом взаимодействии солей титана с целлюлозой в случае огнезащитной обработки ткани указывает также тот факт, что окрашенные в темный цвет ткани получают после пропитки потускневшими.

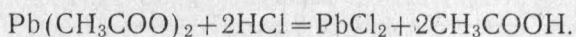
Это происходит в результате заметного поверхностного осаждения веществ. Последнее может быть уменьшено путем пропускания пропитанной ткани перед нейтрализацией через концентрированный раствор NaCl . Однако и в этом случае чрезвычайно трудно получить чистую ткань.

Пропитка ТС

Применению смеси хлоридов титана и сурьмы для огнезащитной пропитки тканей мешает в первую очередь сильно кис-

лая реакция водного раствора, действующая разрушающе на материал.

Для нейтрализации свободной соляной кислоты, образующейся в результате гидролиза хлорида титана до хлористого титанила, применяют ацетат свинца [16]. При этом соляная кислота заменяется на слабую уксусную кислоту по реакции:



Этот способ нейтрализации страдает, однако, следующими недостатками:

1) применяется сравнительно дорогостоящее и дефицитное вещество;

2) наблюдается активное выделение уксусной кислоты из раствора (особенно при сушке пропитанной ткани), раздражающе действующей на кожу рук и лица;

3) требуется лишняя операция, связанная с фильтрацией пропиточного раствора от осадка хлористого свинца.

Снижение кислотности раствора TiCl_4 может быть осуществлено более доступными средствами путем введения вместо ацетата свинца щелочи.

В этом случае, однако, рекомендуется нейтрализовать примерно 90% свободной кислоты во избежание образования в растворе осадка TiO_2 .

Замена ацетата свинца на едкий натрий не изменяет свойства пропитанной ткани.

Раствор хлорида титана, нейтрализованный ацетатом свинца (хлорацетаттитановый раствор) или едким натром и примененный для пропитки ткани, не обеспечивает удовлетворительной ее огнезащиты. Объясняется это свойством солей титана активизировать тление материала.

При огневых испытаниях, например, ткани, пропитанной хлорацетаттитановым раствором, содержащим $\text{TiO}—100 \text{ г/л}$, $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{COOH}=0,403$ (вес.) и $\text{HCl}/\text{TiO}_2=0,915$ (вес.), ее самостоятельного пламенного горения не наблюдалось. Однако тление было больше 60 сек. и площадь обугливания составляла 29 см^2 .

Если предварительно промыть такую ткань водой, она начинает гореть пламенем [17]. Значительно ухудшаются огнезащитные свойства хлорацетаттитанового раствора, если произвести дальнейшую его нейтрализацию раствором щелочи. В этом случае и без выщелачивающего действия воды наблюдается активное пламенное горение обработанной ткани (табл. 84).

Данные, приведенные в табл. 84, показывают роль кислоты в огнезащите и неэффективность, с этой точки зрения, окисла титана.

Исследование влияния веществ: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, H_3BO_3 , Na_2SnO_3 , Na_2ZnO_2 , SnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$,

$\frac{\text{HCl}}{\text{TiO}_2}$	Привес состава на ткани в %	Результаты огневых испытаний		
		самостоя- тельное пламенное горение в сек.	тление в сек.	площадь обугливания в см ²
0,000	31,0	40	>60	206,5
0,200	19,0	20	>60	116,0
0,400	19,9	0	>60	40,0
0,587	19,9	0	>60	40,0

Примечания: 1. Ткань пропитывалась хлоридацетаттитановым раствором, нейтрализованным разными количествами щелочи, и просушивалась в течение 24 час. при комнатной температуре.

2. В таблице для большей наглядности влияние нейтрализации выражено изменением весового отношения HCl/TiO_2 в растворе.

3. Огневые испытания проводились пламенем микрогорелки.

Na_2SiO_3 , Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, SbCl_3 , добавляемых к раствору хлорида титана с целью повышения его огнезащитных свойств и водостойкости, выявило эффективность введения в этот раствор только треххлористой сурьмы [17]. Если учитывать, что водостойкость титано-сурьмяного состава достигается после полной его нейтрализации и в обработанной ткани остаются гидраты окислов титана и сурьмы, а также окклюдированные ими нейтральные соли, то роль окисла сурьмы в огнезащите ткани можно в известной мере объяснить на основании следующих качественных опытов, выполнявшихся В. М. Бузиной:

1) смесь окислов Sb_2O_3 и TiO_2 в весовом соотношении 1,3 : 1 помещалась в тигелек и нагревалась докрасна на пламени газовой горелки. Затем в тигелек вводили каплю воды и подносили к выделяющимся парам бумажку Конго, смоченную водой. Бумажка не синела;

2) в тигелек всыпали в тех же соотношениях Sb_2O_3 и TiO_2 с добавкой нескольких кристалликов NaCl . К нагретой докрасна смеси добавляли каплю воды и подносили к выделяющимся парам смоченную водой бумажку Конго. Бумажка синела;

3) при аналогичных опытах со смесями $\text{TiO}_2 + \text{NaCl}$ или $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$ выделения кислоты обнаружено не было.

Результаты опытов показывают, что проявление огнезащитных свойств титано-сурьмяного состава возможно за счет окклюдированных нейтральных солей, способных только в присутствии смеси окислов $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ и влаги разлагаться с выделением минеральных кислот. Это предположение находит свое подтверждение в возможности восстановления огнезащиты ткани, пропитанной титано-сурьмяным составом, после длительного выщелачивания водой путем обработки ее 5-процентным раствором NaCl .

На наличие окклюдированной окислами водорастворимой соли, постепенно вымывающейся из состава при выщелачивании, указывают также результаты испытания пропитанной ткани до и после выщелачивания на гигроскопичность (рис. 87) и на горючесть (табл. 85).

Таблица 85

Характеристика образца ткани	Привес веществ на ткани в %	Метод выщелачивания	Привес веществ на ткани после выщелачивания в %	Процент вымытых веществ	Горючесть образца
Ткань (белый молескин), пропитанная раствором $\text{TiCl}_4 + \text{NaOH} + \text{SbCl}_3$. Уд. вес раствора 1,256	31,2	Кипячение 15 мин.	23,2	25,6	Пламенного горения нет, тление <30 сек., потеря веса образцом <20%
	31,2	Вымачивание в водопровод. воде 24 час.	25,0	19,9	Замедленно горит
	36,3	Вымачивание в морской воде 24 час.	42,0	Нет	Не горит
	31,2	В проточной воде 2 час.	27,0	13,5	Пламенного горения нет, тление <30 сек., потеря веса <20%
	31,2	В проточной воде 4 часа.	25,3	18,9	Замедленно горит

Примечание. Содержание солей TiO_2 и SbCl_3 в растворе — 25%.

$$\frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2} = 1,3 \text{ (вес)}; \quad \frac{\text{HCl}}{\text{TiO}_2} = 1,02 \text{ (вес)}.$$

Пропиточный состав готовился путем приливания раствора едкого натрия к раствору четыреххлористого титана и смешения с треххлористой сурьмой. Образцы ткани пропитывались при комнатной температуре и подсушивались в течение 3 час. на воздухе. После нейтрализации 10-процентным раствором тринатрийфосфата ткань промывалась водой и сушилась.

При введении треххлористой сурьмы в раствор хлорида титана, частично нейтрализованного ацетатом свинца или ед-

ким натром, удастся получить на ткани, как отмечалось выше, более устойчивый к действию воды огнезащитный состав. Однако применение в процессе пропитки ткани в качестве нейтрализующих сред растворов аммиака или углекислого натрия не исключает сильного тления материала после выщелачивания водой, хотя его пламенного горения не наблюдается. Удовлетворительные результаты в этом отношении можно получить применением раствора тринатрийфосфата.

Для обработки тканей титано-сурьмяным методом рекомендуется применение пропиточного раствора с содержанием смеси солей $\text{TiCl}_4 + \text{SbCl}_3$ не менее 25% (вес.).

Использование такого раствора для пропитки ткани позволяет получить материал, огнезащита которого сохраняется при однократном кипячении в водопроводной воде, при выщелачивании в проточной воде в течение 2 час., при выщелачивании в морской воде (см. табл. 85).

Следует отметить, что указанные результаты можно получить для хорошо смачиваемых тканей, каким является, например, белый молескин. После отварки в 1-процентном содовом растворе хорошая огнезащита достигнута для равентуха. Применение огнезащитной пропитки титано-сурьмяным раствором 25-процентной концентрации для черного сатина, драпировочных тканей малоэффективно в связи с получаемыми небольшими привесами веществ и неудовлетворительным внешним видом (белесоватость).

Из опытных данных В. М. Бузиной, приведенных в табл. 85, следует, что огнезащита ткани снижается и при пропитке раствором 25-процентной концентрации в результате 4-часового выщелачивания ее в проточной водопроводной воде (скорость течения воды 300 мл/мин).

Наблюдающаяся небольшая разница в привесах веществ на ткани после выщелачивания (за исключением выщелачивания в морской воде, где соли поглощались составом) при удовлетворительной и неудовлетворительной огнезащите ткани служит дополнительным подтверждением влияния окклюдированных водорастворимых солей. Столь небольшие изменения в содержании только окислов не могли бы сказаться на огнезащитных свойствах состава. Наблюдающийся наименьший привес веществ на ткани после выщелачивания методом кипячения (получился в результате механического осыпания веществ) при удовлетворительной огнезащите ткани также показывает большую важность не количества смытых веществ, а их качества.

О том, что при выщелачивании, приводящем к потере огнезащитных свойств материала, вымываются водорастворимые гигроскопичные вещества, можно судить также из приведенного на рис. 87 графика.

График показывает, что огнезащищенные ткани, обработанные титано-сурьмяным методом, обладают повышенной гигроскопичностью. После выщелачивания в проточной воде (в течение 4 час.) гигроскопичность тканей становится ниже гигроскопичности непропитанного материала.

Физико-механические испытания ткани, обработанной титано-сурьмяным методом, показали, что непосредственно от обработки она мало изменяется. В условиях действия светопогоды (в течение 90 дней) прочность ткани (например, молескина, белого) снижается на 24%, оставаясь все же выше прочности непропитанной ткани (снижение прочности на 46%), подвергавшейся испытаниям в тех же условиях. При испытании на ускоренное старение (стр. 302) (для условий закрытого помещения) прочность ткани остается без изменения.

Титано-сурьмяный состав, обладая ингибиторными свойствами, что выражается в лучшей сохранности прочности обработанной ткани в условиях действия светопогоды, не обеспечивает ее огнезащиты даже в течение 1 месяца таких испытаний. Поэтому указанный состав по огнезащитным свойствам не может рассматриваться как атмосферостойкий.

Ингибиторные свойства титано-сурьмяного состава проявляются также в условиях тепловой радиации. При тепловом облучении с интенсивностью 8 кал/см² мин пропитка ОП дает дополнительное разрушение хлопкового волокна, приводящее к резкому снижению прочности ткани (до 80%) по сравнению с непропитанной тканью.

Обработка ткани титано-сурьмяным методом оказывает защитное действие на ее прочность.

Наблюдавшееся Пономаренко и Федосеевой снижение прочности материала с пропиткой ТС при испытаниях не превышало 21%, тогда как у непропитанной ткани оно составляло 33%.

Из данных табл. 85 видно, что при длительном выщелачивании пропитанной ткани в воде огнезащита ее снижается, а при выщелачивании той же ткани в морской воде снижения огнезащиты не происходит. Это позволило предположить, что обработка выщелоченной ткани морской водой или растворами

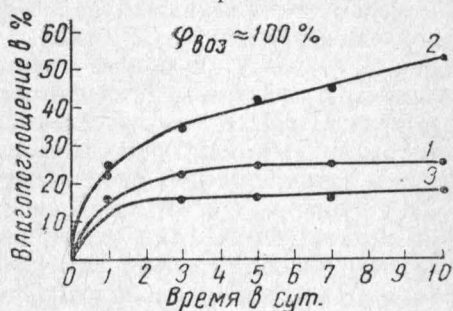


Рис. 87. Кривые влагопоглощения тканью, пропитанной титано-сурьмяным составом:

1 — непропитанная ткань; 2 — ткань, пропитанная титано-сурьмяным составом, до выщелачивания; 3 — то же, после выщелачивания.

солей, содержащихся в ней, может восстановить огнезащиту ткани.

Результаты соответствующей проверки свойств растворов ряда солей: Na_2SO_4 , MgCl_2 , Na_3PO_4 , CH_3COONa , NaCl , морская вода подтвердили возможность восстановления огнезащиты ткани при помощи ее обработки 5-процентными растворами, содержащими NaCl , MgCl_2 , или морской водой.

Рассмотренный выше титано-сурьмяный состав может быть усовершенствован путем замены трохлористой сурьмы трехокисью сурьмы, что обеспечивает его большую экономическую доступность. Эта замена основывается на том, что образующаяся при гидролизе четыреххлористого титана соляная кислота нейтрализуется Sb_2O_3 . В этом случае не требуется введение едкого натрия и трехлористой сурьмы.

Растворение чистой трехокиси сурьмы в водном растворе четыреххлористого титана происходит легко и полностью. Однако при разбавлении полученного титано-сурьмяного раствора до заданной концентрации наблюдается выпадение в осадок окислов, растворяющихся при добавлении соляной кислоты. Потребное ее количество эквивалентно хлору, который содержался в трехлористой сурьме, вводимой в состав титано-сурьмяной пропитки.

Приливание соляной кислоты сдвигает реакцию гидролиза влево, и раствор становится более устойчивым при разбавлении. Однако введение кислоты нежелательно, так как за счет повышения кислотности раствора происходит ослабление пропитываемой ткани.

Учитывая возможность сдвига равновесного состояния реакции гидролиза также при введении иона хлора в виде нейтральной соли, рекомендована добавка в указанный раствор хлористого натрия. Эта рекомендация полностью себя оправдала. Применение более простых веществ — Sb_2O_3 и NaCl в смеси с TiCl_4 вместо SbCl_3 и NaOH — не ухудшает свойства пропитанной ткани.

Повышение доступности рассмотренного выше состава для практического использования достигается также путем уменьшения величины соотношения $\frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2}$ в пропиточном растворе.

Исследованиями С. И. Таубкина, В. М. Бузиной и А. А. Соловьева установлено отсутствие существенных различий в свойствах тканей, пропитанных растворами с отношениями $\frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2}$ от 0,9 до 1,3 (вес.). Это позволяет рекомендовать для практического применения титано-сурьмяный раствор с весовым отношением $\frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2}$ равным 0,9 (вес.).

Возможность использования титано-сурьмяного метода огнезащиты тканей на практике определяется также вопросами

приготовления пропиточного раствора и промежуточной сушки пропитанной ткани перед нейтрализацией. Важность этих вопросов связана в первую очередь с трудностями, возникающими при приготовлении пропиточного раствора. К ним относятся:

1) бурно протекающая реакция растворенная четыреххлористого титана в воде, сопровождаемая выделением большого количества тепла. В силу легкой гидролизуетости $TiCl_4$ при растворении может наблюдаться выпадение осадка.

2) дымообразующие свойства $TiCl_4$. Выделяющийся дым состоит из хлористого водорода и двуокиси титана;

3) сильные коррозионные свойства пропиточного раствора. Для предотвращения указанных трудностей рекомендуется вначале получать растворы $TiCl_4$ с концентрацией не ниже 30%. В этом случае реакция протекает менее бурно и не образуется осадок.

Растворение необходимо проводить медленно, с хорошим охлаждением получаемого раствора и перемешиванием. Поскольку дымообразование происходит на воздухе, введение $TiCl_4$ под уровень жидкости и хорошее перемешивание раствора, повышающее скорость растворения четыреххлористого титана, могут значительно ослабить это явление.

Для защиты от коррозии пропиточного раствора применяется деревянное или металлическое оцинкованное оборудование. Машина для пропитки (плюсовка) и отжимные валы должны быть облицованы резиной.

Необходимая продолжительность промежуточной сушки пропитанной ткани (например, молескина) перед нейтрализацией составляет при температуре 25° примерно 2,5 час.

Однако для фабричных условий такая продолжительность процесса является неприемлемой.

Сокращение времени подсушки пропитанной ткани до 20 мин. возможно путем повышения температуры до 60° .

В этих условиях подсушки обеспечивается приемлемая огнезащита ткани, а ее прочность изменяется в тех же примерно пределах, что и в случае ткани, подсушенной при температуре 25° ¹.

Результаты исследований пропитки титано-сурьмяным методом показывают, что он может применяться для огнезащиты тканей в тех случаях, когда требуется устойчивость к действию не только воды, но и растворов, содержащих щелочные и щелочно-земельные ионы (действие мыльных растворов, морской воды).

Указанная особенность выгодно отличает этот вид пропитки от карбамидо-фосфатного метода.

¹ Данные о прочности пропитанной ТС ткани на разрыв приведены в табл. 90. Ее сопротивление раздиранию составляет примерно 70% от не-пропитанной ткани.

Огнезащита ткани фосфо- и бромосодержащими полимерами

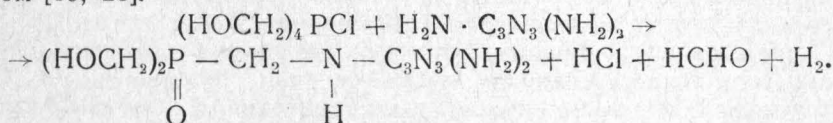
Начиная с 1950 г., все большее значение приобретают огнезащитные составы для хлопчатобумажных тканей, представляющие собой полимерные органические вещества, содержащие фосфор, азот и бром [18, 19, 20, 21, 22]. Эти составы интересны не только с точки зрения своей устойчивости к действию моющих веществ, но и тем, что они характеризуют определенное направление в области разработки новых огнезащитных составов. Огнезащита тканей, осуществляемая при помощи указанных составов, служит дополнительным подтверждением правильности изложенных выше представлений о механизме огнезащиты.

К числу методов, основанных на использовании полимерных органических веществ, относятся:

Метод ТНРС. Этот метод основан на пропитке ткани водным раствором, содержащим тетраоксиметилфосфонийхлорид [23, 24, 25], метилолмеламин, мочевины, триэтаноламин и смягчитель.

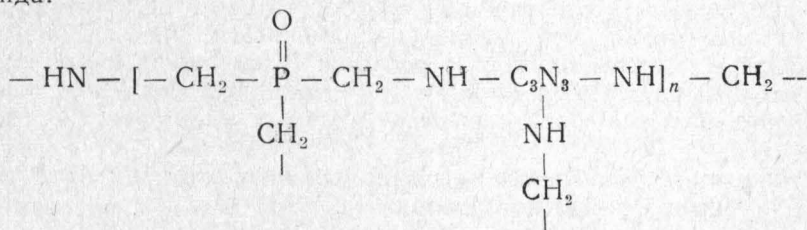
После пропитки ткань сушится и подвергается дополнительному нагреву при повышенных температурах.

Водонерастворимость тетраоксиметилфосфонийхлорида на ткани достигается путем его конденсации с метилолмеламином. Образование одного из возможных первичных продуктов реакции при взаимодействии тетраоксиметилфосфонийхлорида непосредственно с меламином представляется следующим образом [19, 25]:



При реакции с аминами фосфониевое соединение превращается в окись фосфина.

Дальнейший процесс конденсации и полимеризации может привести к образованию смолообразного продукта следующего вида:



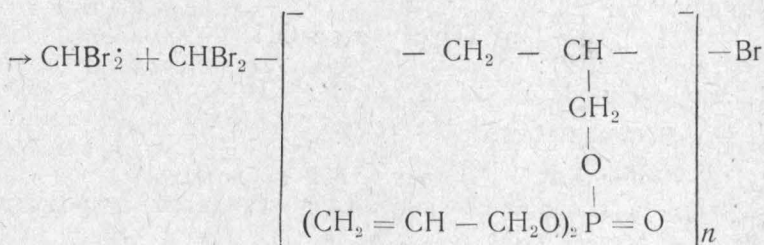
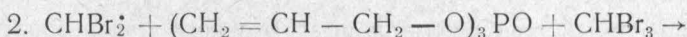
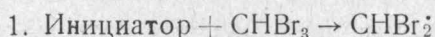
Мочевина используется в составе для нейтрализации хлористого водорода, образующегося в процессе конденсации, и тем самым для защиты ткани от его разрушающего действия.

Триэтаноламин используется для стабилизации раствора смолообразующего состава при комнатной температуре.

Смягчающие средства применяются для обеспечения удовлетворительной прочности ткани на раздираение. В качестве смягчающих веществ рекомендуются, например, аминокосоединения с длинной цепью: цетиламин и стерамид, содержащиеся в пропиточном растворе в количествах 0,5%.

Метод ТНРС—ВАР. Огнезащищенную ткань предлагается получать также путем обработки водной эмульсией, содержащей 65% смолы ТНРС и 35% органического полимера, приготовленного из бромформа и триаллилфосфата (состав ВАР). В качестве эмульгатора этих веществ используется поливиниловый спирт, а катализатора реакции — персульфат калия.

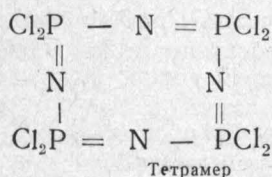
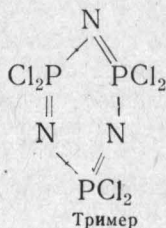
Реакция образования полимера представляется следующими уравнениями [19]:



↓
Полимеры с поперечной связью

Указанная реакция происходит в эмульсии с образованием полимера, содержащего 8% фосфора и 40% брома. Полимер сохраняет некоторые ненасыщенные группы и может полимеризоваться дальше с помощью тепла после нанесения на ткань.

Метод PNE — CHBr₃ — ТНРС. В качестве одного из исходных веществ, предложенных для получения огнезащитных составов, устойчивых к действию моющих агентов, является фосфонитрилхлорид, получаемый по Р. Шенку и Г. Ромеру [26]. Этот продукт представляет собой смесь, содержащую тример и тетрамер, которые имеют следующие структурные формулы:



Непосредственное использование полимерных фосфонитрилхлоридов для огнезащиты тканей оказалось невозможным из-за легкой гидролизуемости их с образованием кислот, резко снижавших прочность целлюлозы.

В связи с этим изучались некоторые производные фосфонитрилхлорида, в которых хлор замещен другими группами. В частности, изучались сложные эфиры, полученные путем замены атомов хлора в фосфонитрилхлориде на группы:



В качестве огнезащитного состава предлагается использовать продукт взаимодействия аллилового эфира (PNE)¹ с бромформом, смешанный с составом ТНРС. Указывается, что этот состав позволяет получить обработанную ткань, огнезащита которой сохраняется после 15 стирок.

Рецептуры водонерастворимых огнезащитных составов

Из проверенных рецептов для практического использования рекомендуются:

а) Пропитка ОП

Состав пропитки:

1. Дициандиамида — 21,8% (вес.);

2. Фосфорной кислоты $\frac{11,2}{a} \cdot 100\%$ (вес.),

где: 11,2 — количество 100-процентной кислоты;

a — % содержания кислоты в техническом продукте;

3. Воды $\frac{100 - \left(21,8 + \frac{11,2}{a} \cdot 100 \right) \% \text{ (вес.)}}{100,0}$.

Приготовление пропиточного раствора. Пропиточный раствор готовится аналогично составу ФД (стр. 262).

Пропитка, сушка и термообработка ткани. Пропитка ткани производится 37,5-процентным раствором фосфорнокислого дициандиамида на плюсовке за один-два раза, до получения привеса раствора на ткани 90%, что обеспечивает введение в ткань около 34% соли.

Температура пропиточного раствора 60°. Пропитанная ткань просушивается и затем термообрабатывается (прогревается) в зрельнике 10 мин. при температуре 160°.

Промывка и сушка. После прогрева ткань содержит значительное количество растворимых веществ. Для уменьшения жесткости и восстановления первоначального туше ткань промывается горячей водой, отжимается и высушивается.

¹ Аллиловый эфир (PNE) получался в результате реакции фосфонитрилхлорида с аллилатом натрия.

Пропитка ОП может одинаково успешно применяться к волокнам, пряже и тканям.

б) Пропитка ТС

Состав пропитки:

Четыреххлористый титан	15,75% (вес.)
Трехокись сурьмы	5,90% "
Поваренная соль	8,0% "
Вода	70,35% "

Итого 100%

Приготовление пропиточного раствора. Поваренная соль и трехокись сурьмы загружаются в металлический оцинкованный или деревянный бак со змеевиком для охлаждения и затем приливается $\frac{1}{4}$ часть (от требуемого количества) воды. Вся масса хорошо перемешивается и после получения однородной смеси в бак медленно, при тщательном и быстром перемешивании и охлаждении, приливается (под уровень жидкости) четыреххлористый титан. Температура массы при этом не должна превышать 60° . Чем ниже температура, тем меньше дымообразование. После слива четыреххлористого титана в раствор заливается при перемешивании оставшееся по расчету количество воды, и раствору дают отстояться в течение 12—24 часов. После отстаивания раствор декантируют. Удельный вес полученного раствора должен быть равным 1,245—1,254 при $t=20^{\circ}$.

Обработка ткани. Пропитке может подвергаться лишь отваренная ткань.

Ткань пропитывается при комнатной температуре приготовленным раствором на плюсовке за один-два раза и отжимается с таким расчетом, чтобы вес отжатой ткани по отношению к весу первоначально взятой воздушносухой ткани составлял величину 200—225%. Это обеспечивает введение в ткань 25—30% антипирена. При пропитке на ткани не должно быть складок, так как их следы будут заметны на обработанной ткани. После пропитки ткань подсушивается при $t=60^{\circ}$ до слегка влажного состояния. При этом вес пропитанной и подсушенной ткани должен составлять примерно 165—170% от первоначального веса ткани. Время подсушки зависит от вида ткани и условий сушки. В каждом отдельном случае время подсушки должно отрабатываться на контрольных образцах. После просушки ткань нейтрализуется 10-процентным раствором тринатрийфосфата.

Промывание ткани производится водой, и затем она сушится на барабанах.

Ткани, обработанные титано-сурьмяным составом, не ядовиты и не вызывают дерматита. Меры предосторожности должны быть приняты при изготовлении и переноске пропиточного раствора в связи с его кислыми свойствами.

5. АТМОСФЕРОУСТОЙЧИВЫЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ

Атмосферостойкая огнезащитная обработка тканей достигается применением веществ, устойчивых к комбинированному действию солнечного света, воды, температур и ветра. Как показали результаты исследований, к числу таких веществ, обеспечивающих огнезащиту тканей, относятся смеси хлорсодержащих органических соединений с окислами некоторых элементов. Представления об огнезащитном действии этих смесей приведены в главе IV (стр. 105).

Характерным для метода обработки указанными веществами является большой их привес на ткани (не менее 50%), необходимый для ее огнезащиты.

Это обуславливается тем, что реакции между хлорсодержащим веществом, окислом и тканью происходят в неоднородной среде и зависят от степени размельчения, смешения и равномерного их распределения на ткани. В значительной мере связанные с этим недостатки компенсируются повышенным содержанием веществ в материале.

Величины необходимых для огнезащиты привесов веществ на ткани зависят также от технологии ее обработки, что лишний раз подчеркивает значение указанных выше факторов. При погружении ткани в пропиточный раствор с последующим отжимом на плюсовке требуется наименьший привес веществ для огнезащиты материала.

В качестве основных компонентов атмосфероустойчивого огнезащитного состава предложены [27, 28, 29, 30, 31]:

- 1) хлорсодержащие вещества — хлорпарафины, хлорнафталин, хлорированное растительное или минеральное масло;
- 2) окислы элементов: сурьмы, селена и висмута;
- 3) вяжущие вещества типа хлоркаучука, хлорвинила, алкидных смол, этилцеллюлозы, льняного масла.

Удаление огнезадерживающих ингредиентов (хлорсодержащих веществ и окислов) с ткани, обработанной атмосфероустойчивым составом, происходит лишь под действием процессов механического трения и эмульсирования, вызываемого моющими средствами. Чтобы уменьшить потери и ослабление защитных свойств обработки, добиваются большего сцепления между химическими веществами и волокном.

Это достигается применением смолоподобных хлорсодержащих веществ и соединений, обладающих вяжущими свойствами.

Пропитка ХП

Наиболее приемлемым с точки зрения предъявляемых требований является состав на основе использования трехоксида сурьмы и хлорпарафина. Состав, отработанный С. И. Таубкиным и В. М. Бузиной, готовится путем затира на краскотерке

смеси хлорпарафина, окиси сурьмы, трикрезилфосфата, стабилизатора и пигмента до однородной пасты. Пропиточным раствором, полученным путем разведения пасты в органическом растворителе, содержащем дополнительно перхлорвиниловую смолу, обрабатывается ткань. Закрепление состава на ткани достигается сушкой.

Хлорпарафин используется в составе ХП в качестве хлорсодержащего соединения, смягчителя и вещества, повышающего водоупорность материала. Хлорпарафин представляет собой нелетучую, вязкую (примерно 25 пуаз при 25°) жидкость янтарного цвета с удельным весом 1,17. Содержание хлора — 43%.

Если рассматривать для наглядности парафин, состоящий из углеводородов, имеющих в среднем длину цепочки в 25 углеродных атомов, то можно считать, что хлорированный парафин с 43% связанного хлора имеет около семи атомов хлора на молекулу, или среднюю эмпирическую формулу $C_{25}H_{45}Cl_7$ [32].

Хлорпарафин не полимеризуется, не окисляется и не отверждается при высыхании. Солнечный свет способствует разложению хлорпарафина с выделением хлористоводородной кислоты. Для предотвращения разложения к нему добавляют стабилизирующие вещества. Хлорпарафин не токсичен и может применяться для обработки тканей, предназначенных для изготовления одежды [32].

Трехокись сурьмы (Sb_2O_3) в смеси с хлорпарафином является огнезащитным веществом.

Обработка ткани одной только смесью хлорированного парафина и Sb_2O_3 , имеет следующие существенные недостатки:

- 1) не устраняет продолжительного тления;
- 2) отличается липкостью и пачкает окружающие предметы;
- 3) вызывает ослабление ткани при воздействии тепла и светопогоды, а также при продолжительном хранении;
- 4) окраска ткани делается непрочной. В связи с этим в состав ХП вводят и другие ингредиенты.

Перхлорвиниловая смола используется в качестве негорючего вяжущего вещества, уменьшающего липкость обработанной ткани и склонность ее к тлению, а также увеличивающего прочность окраски ткани. Липкость устраняется при введении перхлорвиниловой смолы в количестве до 11% от веса пасты. Дальнейшее увеличение ее количества в составе ХП приводит к повышению жесткости материала.

Рекомендуются для этих же целей мочевино- или меламинаформальдегидные смолы [2].

Трикрезилфосфат $(C_6H_4CH_3O)_3PO$ используется в составе ХП как негорючий пластификатор для перхлорвиниловой смолы.

Хорошие результаты по стабилизации хлорпарафина в условиях действия светопогоды на обработанную хлопчатобумажную ткань получены при использовании смеси веществ — мела и основного карбоната магния (магнезия «альба»), а также меламина.

Свойства состава ХП и особенности его приготовления позволяют применять для окраски обрабатываемой ткани минеральные пигменты. Высокая стойкость этих пигментов к действию солнечного света обуславливает хорошую сохранность цвета ткани в условиях инсоляции. Для огнезащитной обработки пригодны только такие пигменты, которые усиливают огнезащиту или не способствуют ее снижению.

Опытами установлено, что окиси хрома и свинца, свинцовый сурик, пиролюзит, крон желтый и оранжевый, ультрамарин, охра, сажа не оказывают существенного влияния на огнезащитные свойства состава ХП и эксплуатационные качества пропитанной ткани.

Как отмечалось выше, состав ХП готовится на органических растворителях. В качестве таковых используются ацетон, бутилацетат, дихлорэтан, толуол и др. Учитывая большую летучесть одних растворителей, дефицитность и высокую стоимость других, применяют часто растворители, состоящие из смеси веществ. Эти смеси содержат два, три и более компонентов.

Использование при обработке тканей горючих органических растворителей является существенным недостатком пропитки ХП.

С экономической точки зрения и пожаробезопасности, более выгодно применение водно-эмульсионных составов. Однако предложенные рецептуры [2] не обеспечивают пока достаточной стабильности получаемых пропиточных составов и способствуют повышенной склонности к тлению обработанной ткани.

Результаты проведенных испытаний ткани, пропитанной составом ХП, показывают, что он обеспечивает огнезащиту ткани, устойчивую к воздействию светопогоды и к мокрым обработкам. После 6 месяцев испытаний в условиях действия атмосферных факторов и дополнительного выщелачивания в водопроводной и морской воде ткань не горит пламенем. Наблюдающееся остаточное тление ограничивается площадью до 10 см^2 , что составляет менее 20% от общей площади образца. Морозостойкость обработанной ткани получается достаточно высокой. При температуре -40° ткань сохраняет свою эластичность. Состав ХП не вызывает коррозии черного металла.

Весьма положительным свойством состава ХП является придание обработанной ткани наряду с огнезащитой водупорности и водонепроницаемости, сохраняющихся при действии светопогоды (табл. 86).

Характеристика образца башмачной ткани	Водоупорность в мм вод. ст. и водопроницаемость в мл воды							
	до испытаний		после 1 месяца испытаний		после 3 месяцев испытаний		после 6 месяцев испытаний	
	водоупор- ность	водопро- ницаемость	водоупор- ность	водопро- ницаемость	водоупор- ность	водопро- ницаемость	водоупор- ность	водопро- ницаемость
Необработанная ткань	50	Не вы- держ. ис- пыт.	40	—	50	—	45	—
	100		50	—	70	—	70	—
			50	—	65	—	60	—
Обработанная ткань со стабилизатором ме- ламином	430	10	360	30	360	25	390	10
	430	15	390	20	450	20	420	10
	390	10	390	20	430	15	420	10
Обработанная ткань со стабилизатором мел и основного кар- бонат магния	420	20	—	—	500	5—7	350	7
	340	30	—	—	430	30	430	8
	340	30	—	—	410	10	470	7—10

Примечания: 1. Испытания на водоупорность и водопроницаемость проводились на аппарате Шоппера.

Водоупорность материала оценивалась по величине давления водяного столба в мм на натянутую ткань \varnothing 125 мм, при котором на поверхности ткани появлялись первые две капли воды.

Водопроницаемость материала определялась по количеству воды в мл, прошедшей через ткань \varnothing 125 мм за 30 сек. при давлении водяного столба в 500 мм.

2. Привес сухих веществ на ткани 50%. В случае применения стабилизаторов — мела и основного карбоната магния — пропитка ХП производилась по рецептуре, приведенной на стр. 298. В опытах с меламином указанные в рецептуре количества мела и основного карбоната магния полностью заменялись на этот продукт.

Состав ХП понижает склонность хлопчатобумажной ткани к гниению, причем обработка ее составом, содержащим меламин, обеспечивает более высокие противогнильные свойства (характеризуется меньшей потерей прочности ткани), чем в случае присутствия мела и основного карбоната магния (табл. 87).

Положительные результаты, полученные для башмачной ткани при ее обработке составом ХП, полностью воспроизводятся и на менее плотных тканях типа «шахтерки» (вес 480 г/м²). Так, например, несмотря на более жесткие условия инсоляции в Средней Азии (по сравнению с условиями инсоляции в Московской области), прочность «шахтерки», обработанной составом

Таблица 87

Характеристика образца башмачной ткани	Потеря прочности ткани (% от не- пропитанной ткани до испы- таний)
Обработанная ткань со ста- билизатором меламинам .	20
Обработанная ткань со ста- билизатором мел и основ- ной карбонат магния . . .	42
Необработанная ткань . . .	100

Примечание. Методика испытаний: образцы натягивались на деревянные рамы и зарывались в садовую землю на 30 дней. По истечении этого срока проверялась степень сохранности их прочности на разрыв.

ХП, за 10 месяцев эксплуатации на открытом воздухе на хлопкозаводе (ткань использовалась в качестве покрытия для бунтов хлопка) осталась выше необработанной ткани. Степень огнезащиты материала при этом не изменилась.

Непропитанная ткань «шахтерка» не обладает водоупорностью. При ее обработке составом ХП она приобретает водоупорность, которая сохраняется в указанных выше условиях эксплуатации. Эта особенность состава ХП позволяет рекомендовать его также для получения хлопчатобумажных брезентов взамен льняных. Чем тяжелее и плотнее ткань, тем она хуже пропитывается составом ХП. Так, например, для бязи отбеленной арт. 49 (170 г/м^2) и полотна льняного сурового арт. 348 (320 г/м^2) привес сухих веществ может достигать 85%, а для парусины суровой арт. 385 (770 г/м^2) при одноразовой пропитке он достигает всего лишь 38—40%. В связи с этим огнезащита парусины суровой получается при качественном испытании по методу горелки неудовлетворительной. Результаты огневых испытаний бязи отбеленной и полотна льняного приведены в табл. 88.

Рецептура состава ХП, приведенная на стр. 298, предназначена главным образом для сравнительно тяжелых хлопчатобумажных тканей типа башмачки, кирзы, «шахтерки» и других подобных материалов. Путем некоторого увеличения количества перхлорвиниловой смолы в рецептуре состава ХП (с 5 до 11% от веса пасты) для устранения липкости можно применить этот вид обработки и для тканей типа марли, миткаля, мешковины. Следует, однако, отметить, что для достижения огнезащиты, например, марли необходимо иметь привесы сухих веществ на ткани более 100%.

Если прочность материала на разрыв от пропитки ХП не снижается, как это было показано выше, то прочность на раздираание падает.

Чем жестче ткань, тем меньше показатель прочности на раздираание. Грубые ткани, обработанные составом ХП, как, например, парусина суровая арт. 382, 384, 385, снижают первоначальную прочность на раздираание значительно в большей степени, чем легкие ткани, сохраняющие после пропитки свою мягкость и эластичность. У бязи, например, падение прочности на раздираание вообще не наблюдается (табл. 89).

Повышение прочности тканей на раздираание возможно путем придания им свойств эластичности. При обработке составом ХП это может быть достигнуто двумя путями: а) уменьшением количества пленкообразующего и вяжущего вещества в составе и б) введением в него повышенного количества пластифицирующих и смягчающих веществ.

Наилучшие результаты получаются при увеличении количества смягчителя — хлорпарафина в составе ХП с 20 до 25 весовых частей. В этом случае прочность на раздираание может быть повышена до 30% (по основе), оставаясь, однако, меньше прочности на

Таблица 88

Наименование ткани	Результаты огневых испытаний ² обработанной ткани после следующих выщелачиваний															
	Привес сухих веществ в %	Без выщелачивания				4 час. в проточной воде				24 час. в водопроводн. воде ¹				24 час. в морской воде ¹		
		потеря веса образцом в %	площадь вытле- вания в см ²	самостоятельное пламенное го- рение	остаточное тление	потеря веса образцом в %	площадь вытле- вания в см ²	самостоятельное пламенное го- рение	остаточное тление	потеря веса образцом в %	площадь вытле- вания в см ²	самостоятельное пламенное го- рение	остаточное тление	потеря веса образцом в %	площадь вытле- вания в см ²	самостоятельное пламенное го- рение
Бязь 170 г/м ² .	87,7	19	4,7	33"	19,0	8,3	Нет	33"	16,6	40,1	Нет	34"	19,5	10,8	Нет	24"
Полотно льня- ное суровое 320 г/м ² . .	85,3	8,0	1,2	39"	12,7	2,3	.	28"	10,1	1,7	.	28"	—	—	—	—

¹ Пятикратная смена воды во время испытаний (стр. 301).

² Испытания проводились по методу горелки.

Наименование ткани	Привес сухих веществ в %	Прочность ткани на разрыв (% от необработанной)		Прочность ткани на раздираание (% от необработанной)		Жесткость ткани в условных единицах	
		по основе	по утку	по основе	по утку	по основе	по утку
Бязь, арт. 49 (170 г/м ²)	87,7	105,0	122,3	116,2	105,5	1,6	0,9
Полотно льняное суровое, арт. 348 (320 г/м ²)	85,3	124,6	176,5	70,7	98,9	8,3	13,7
Парусина суровая, арт. 382 (532 г/м ²)	45,9	128,7	111,1	84,1	65,4	45,2	51,4
Парусина суровая арт. 385 (770 г/м ²)	38,3	133,3	129,1	73,9	60,8	86,5	84,5
Парусина суровая арт. 384 (580 г/м ²)	50,2	139,6	114,1	70,9	48,9	43,4	63,0

раздираание необработанной ткани. Увеличение вдвое количества пластификатора (трикрезилфосфата, дибутилфталата) в составе ХП приводит к невысыханию пропиточного состава на ткани, а показатели прочности получаются значительно хуже, чем в случае добавки хлорпарафина.

Рецептура пропитки ХП. Для практического применения рекомендуется следующая рецептура пропитки ткани.

Состав пропитки ХП (зеленая расцветка ткани)

Хлорпарафин	20	весовых частей	} паста
Трехокись сурьмы	10	"	
Пигмент (трехокись хрома)	9	"	
Трикрезилфосфат	5	"	
Стабилизатор—мел	6	"	
Белая магнезия (альба)	5	"	
Перхлорвиниловая смола	5	"	}
Растворитель (ацетона—25%, бутилацетата—15%, толуола—60%)	25—30	"	

Примечания: 1. При изготовлении пропиточных составов других расцветок количество и характер вводимых пигментов устанавливаются опытным путем — в зависимости от требуемого оттенка.

2. В качестве растворителя может использоваться также дихлорэтан. В этом случае для растворения пасты указанной рецептуры его берется примерно 34 весовых части.

Приготовление пропиточного состава. Расчетное количество перхлорвиниловой смолы загружают в мешалку и растворяют без подогревания при перемешивании в смеси растворителей. Последние добавляются в количестве, необходимом для получения 25-процентного раствора смолы.

Окись сурьмы, окись хрома и наполнитель (мел, магнезия) замешивают в хлорпарафине и трикрезилфосфате и затирают

на краскотерке до получения однородной пасты. В затертую пасту приливают раствор перхлорвиниловой смолы.

Полученная масса при перемешивании разводится растворителем до вязкости по вискозиметру ФЭ-36В (сопло № 2) 25—50" при температуре 20°.

Пропитка ткани осуществляется методом погружения в пропиточный состав и отжима на плюсовке.

Сушка ткани производится при температуре не выше 60°.

Привес состава на ткани зависит от ее веса и структуры и не должен быть меньше 50%.

6. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ТКАНЕЙ

Качество огнезащитной обработки тканей различными составами может быть оценено рядом испытаний. Для получения представления о степени повышения сопротивляемости обработанной ткани огню проводятся в первую очередь ее огневые испытания. Не меньшее значение имеет также определение влияния пропитки на прочность ткани. Если в результате обработки или при практическом использовании обработанной ткани прочность ее значительно снижается, то примененный состав даже в случае отличных показателей по огнезащите должен быть признан неудовлетворительным. В силу этого прочность на разрыв ткани определяется до и после ее обработки огнезащитным составом и после испытания материала в эксплуатационных условиях. В тех случаях, когда это важно, определяется также прочность ткани на раздирание. Повышенная гигроскопичность состава может оказывать существенное влияние на прочность ткани и ее отделку. Поэтому необходимо определять гигроскопичность обработанной ткани, особенно в случае применения водорастворимых огнезащитных составов. Свойства водонерастворимых составов выявляются также целой серией испытаний, связанных с проверкой степени сохранности огнезащиты обработанной ткани после выщелачивающего действия воды, растворов солей и моющих агентов.

Определение стойкости к морской воде, являющееся испытанием с солевыми растворами, имеет значение не только для тканей, подвергающихся действию морской воды в эксплуатационных условиях. Этот вид испытаний помогает также выяснить вопрос стойкости пропитки к химическим реакциям со щелочными и щелочно-земельными ионами, какие могут иметь место при погружении ткани в жесткую воду, при потении или стирке.

Ввиду того, что испытания в действительных эксплуатационных условиях не всегда возможны в связи с их длительностью, трудоемкостью и подчас большими расходами, весьма полезными являются ускоренные методы испытаний, позволяющие

более легко производить сравнительную оценку качества обработки тканей. Испытания в действительных эксплуатационных условиях проводятся в основном после получения определенных результатов по ускоренным испытаниям.

Основой методов ускоренного испытания является изучение влияния только тех факторов, которые могут оказать вредное действие на материал во время его действительного использования. Так, например, устойчивость к хранению в закрытом помещении может проверяться путем попеременного воздействия повышенных температур и относительной влажности воздуха. Ткани, которые в эксплуатационных условиях находятся на открытом воздухе, должны подвергаться испытаниям с применением комбинированного воздействия тепла, света и капельно-жидкой влаги.

В зависимости от назначения обработанных тканей, они могут также подвергаться испытаниям на водо-и воздухопроницаемость, водоупорность, морозостойкость, жесткость, сопротивляемость гниению, токсичность, коррозионное действие и др.

Получение полной характеристики свойств огнезащитной обработки требует много времени и оправдывается только тогда, когда известно, что эта обработка является в какой-то степени эффективной для намеченного использования и тем самым целесообразно ее дальнейшее исследование.

Поэтому сначала проводится предварительная оценка качества обработки, сводящаяся к испытанию на горючесть. Выявляется минимальная концентрация состава, необходимая для огнезащиты, проверяется, как влияет состав на прочность пропитанной ткани, и в случае водостойкой пропитки проверяется его устойчивость к выщелачивающему действию воды.

Ниже приводится описание некоторых методов испытаний, применяемых для определения качества обработки ткани.

Лабораторные огневые испытания

Наиболее приемлемым методом огневых испытаний для быстрой сравнительной оценки эффективности обработки ткани тем или иным составом является метод горелки. Описание этого метода приведено в главе V. В ряде случаев испытание на пламя спички является более наглядным¹. Поэтому рекомендуется проверять огнезащитные свойства состава также по методу спички на полосках ткани шириной 5—6 мм.

При визуальной оценке горючести по методу горелки применяются следующие термины:

Горит — скорость горения защищенного образца аналогична скорости горения необработанной ткани.

¹ В случае недостаточно глубокой и равномерной пропитки волокна составом необработанные волокна не успевают сгореть за время действия слабого источника поджигания и наблюдается остаточное горение образца.

Замедленно горит — распространяющееся горение защищенного образца происходит с меньшей, чем у необработанной ткани, скоростью.

Задержка пламени — самолокализирующееся медленное пламенное горение образца в его обугленной части.

Сильное тление — распространяющееся тление по всей обугленной части образца с переходом на участок, не подвергавшийся действию пламени источника поджигания.

Слабое тление — самолокализирующееся тление в обугленной части образца.

Определение прочности ткани на разрыв и раздирание

Испытания проводятся в соответствии с существующими ГОСТ.

Определение гигроскопичности ткани

Пропитанные испытываемым составом и просушенные образцы ткани в виде кружков диаметром 3—4 см в количестве 4 шт. выдерживаются одни сутки в комнатных условиях. Затем образцы взвешиваются в бюксах (доведенных до постоянного веса) и помещаются вместе с ними¹ в эксикаторы с относительной влажностью воздуха 80 и 100%. Подготовка эксикаторов к испытаниям и их дальнейшее проведение осуществляются так, как указано в инструкции для огнезащитных покрытий².

Испытания на стойкость к действию мокрых обработок

Вымачивание в непроточной воде

Применяются следующие методы:

а) образец ткани вымачивается 24 часа в водопроводной воде с комнатной температурой при модуле ванны 1:30. В течение этого времени пятикратно сменяется вода. Вследствие некоторой жесткости водопроводной воды, она способствует, кроме выщелачивания, также химическому взаимодействию состава с солями;

б) образец ткани прикрепляется к прямоугольной мешалке (из стеклянной палочки) и погружается в стеклянную банку, наполненную дистиллированной водой (модуль ванны 1:300). Мешалка вращается 1 час при комнатной температуре со скоростью 40 об/мин. Дистиллированная вода не вызывает изменения химических свойств веществ, содержащихся в ткани, а слабое перемешивание не способствует их удалению из ткани механическим путем [2].

¹ Образец помещается в бюксе на острие стеклянной подставки.

² См. литературу к главе VII, пункт 5.

Выщелачивание в проточной воде

Образец ткани помещается в стеклянную банку, в которую пропускается водопроводная вода со скоростью примерно 300 мл/мин. В проточной воде образец выдерживается 2 и 4 часа.

Выщелачивание кипячением в воде

Образец ткани опускается в кипящую водопроводную воду и кипятится в ней в течение 15 мин. Модуль ванны 1:30.

Стойкость к морской воде

Применяются следующие методы:

а) образец ткани вымачивается в морской воде при комнатной температуре в течение 24 час. с пятикратной сменой морской воды. Модуль ванны 1:30;

б) образец помещается в стеклянный сосуд, куда заливается 250 мл морской воды, имеющей температуру 20° (модуль ванны 1:20). Сосуд герметически закрывается и вращается со скоростью 12 об/мин. в течение 2 час. [2].

Стойкость к стирке

Образец помещается в литровый сосуд с 20 стеклянными шариками диаметром 1,9 см. В сосуд заливается раствор, применяемый для стирки и нагретый до 70° (модуль ванны 1:30). Сосуд герметически закрывается и вращается со скоростью 40 об/мин. в течение 30 мин. После этого раствор удаляется, в сосуд наливается такое же количество воды, и он вращается еще 10 мин. Затем образец споласкивается свежей водой, нагретой до 90°, и по 3 мин. прополаскивается в 0,05-процентном растворе уксусной кислоты и воде, имеющих комнатную температуру [2].

Каждый образец рекомендуется испытывать отдельно.

Все образцы ткани после испытания на стойкость к действию мокрых обработок кладутся между слоями легко промокаемой ткани, отжимаются для удаления избытка раствора и сушатся в комнатных условиях. По разности весов определяется убыль в весе образцов и производятся их огневые испытания.

Испытания на ускоренное старение

Для условий закрытого помещения

Образец обработанной ткани размером 35×65 см вместе с таким же необработанным образцом (контрольным) выдерживается в термостате при температуре 60° 8 час. и затем 16 час.

в шкафу с относительной влажностью воздуха 100% при комнатной температуре. После этого образцы снова помещаются на 8 час. в термостат с температурой 60°, и 16 час. образцы выдерживаются в нормальных комнатных условиях. 48-часовой период таких испытаний составляет один цикл ускоренного старения.

Испытание на ускоренное старение продолжается 30 суток, что равняется 15 циклам, воспроизводящим условия испытания, описанные для первого цикла.

Для условий действия светопогоды

Метод испытания в естественных условиях

(условия действия атмосферных факторов)

Образец обработанной ткани размером 35×65 см вместе с таким же необработанным образцом (контрольным) устанавливается на крышной станции под углом в 45° в южном направлении и подвергается действию светопогоды в весенне-летне-осенний период.

Метод испытания в искусственных условиях

Обзор литературы показывает большое количество обследований и испытаний на атмосферные воздействия, создаваемые искусственно. При различных изменениях в отдельных частях все методы в общем сходны в том, что ткань так или иначе подвергается действию тепла, света и влаги.

В качестве одного из методов рекомендуется облучение образца двойной вольтовой дугой 17 мин. без воды и 3 мин. с водой при скорости подачи воды 1,9 л/мин. Барабан с образцами вращается со скоростью 1 об/мин. [2]. Длительность испытаний—1 месяц. Испытания проводятся в сравнительных условиях с образцом, устойчивость которого во времени при действительной эксплуатации известна.

В процессе испытаний на ускоренное старение, а также по их окончании фиксируются внешние изменения образцов и определяется сохранность прочности ткани и ее огнезащиты.

Испытания на водоупорность и водопроницаемость ткани

Водоупорность и водопроницаемость ткани определяются на аппарате Шоппера в соответствии с имеющимся описанием. Более достоверные результаты могут быть получены при определении водоупорности ткани по методу кошеля, согласно ГОСТ.

Для испытаний палаточных тканей предлагаются следующие нормативы. Ткань должна быть водоупорной при высоте столба воды в 35 см или давать максимальное просачивание 10 мл воды при высоте столба 20 см в течение 10 мин. [2].

Испытание на воздухопроницаемость ткани

Способность огнезащищенных одежных тканей свободно пропускать воздух может оцениваться на приборе Федорова в соответствии с имеющимся описанием [33].

Испытание на морозостойкость ткани

Морозостойкость определяют путем сгибания образцов, выдержанных в течение часа при определенной температуре в холодильной камере. Морозостойкость оценивается в зависимости от появления характерной ломкости материала.

Испытание на коррозионное действие

Испытание проводится по методике, аналогичной испытанию огнезащитных покрытий [34].

Испытание на токсичность

Под этими испытаниями подразумеваются анализ на токсичность примененных основных химических соединений, испытание ткани на различных этапах производства и хранения, а также испытание законченной отделкой ткани в том виде, в каком она используется на практике.

В случае неисследованных химикалий необходимо провести испытание их на крысах для определения минимальных смертельных доз при глотании, подкожном впрыскивании, прикосновении к коже или при дыхании.

Для испытания обработанной ткани, с целью установления, не вызывает ли она кожных заболеваний при соприкосновении, применяется метод пластыря. На животных, подвергающихся испытанию, при помощи липкого пластыря плотно прижимаются к коже испытуемые образцы ткани. Затем после снятия пластыря исследуются места соприкосновения кожи с опытной тканью.

Испытания на сопротивляемость гниению

Метод чистых культур

Этот метод заключается в том, что образец заражается спорами определенного вида гриба, затем он помещается в термостат в условиях высокой влажности сроком на 2 месяца.

После этого производится определение видимого роста гриба на образце и причиненного грибом поражения ткани, выраженного в единицах снижения прочности ткани. Преимуществом этого метода является легкая воспроизводимость, однако он не соответствует естественным условиям, где имеются смешанные культуры.

Наименование огнезащитного состава	Привес сухих веществ, обеспечивающих огнезащит- ту, в %	Сохранность огнезащитных свойств после				Прочность на разрыв (% от проч- ности необработанной ткани до испытаний) после	Тирскопическая точка при относительной влажности воздуха в %	Примечание				
		вышел чиную- щего действия		стирки	ускоренно- го старения							
		пресной воды	морской воды									
									в условиях за- щени	в условиях дей- ствия атмосфe- рных факторов		
Состав МС . . .	15—20	Нет	Нет	Нет	Да	Нет	Не ниже 90	До 50	—	100	80 %	1 Для саржи полушер- станой
Состав ФД . . .	15—20	"	"	"	"	"	Не ниже 90	До 90	—	—	> 90 %	2 После пропитки
Состав П . . .	20 ¹	"	"	"	"	"	Не ниже 95	До 80	—	—	< 80 %	3 Недостаток —остаточ- ное тление
Состав ОП . . .	34 ²	Да	"	"	"	"	Не ниже 75	До 75	—	—	Не гидро- скопичен	4 Данные для льняной ткани
Состав бора—бор- ная кислота (1:1)	15—18	Нет	"	"	Да ³	"	Не ниже 90	До 85	—	—	> 90 %	5 Недостаток—остаточ- ное тление с площадью вытравливания до 10% (от общей площади образ- цов)
Состав ФМ . . .	15—18	Да	Да ⁴	"	"	Да ⁴	Не ниже 95	До 95	До 90 ⁹	—	Не гидро- скопичен	6 Не выдерживает испы- тания на пламя спички и 7 Данные для сатины и киперной ткани
Состав ТС . . .	25—30 ⁵	"	"	Да	"	Нет	Не ниже 95	До 95	До 75 ⁹	—	> 80 %	8 Данные для киперной ткани
Состав ТНРС . . .	16—30 ⁶	"	"	"	—	"	100	—	—	—	Не гидро- скопичен	9 Прочность обработан- ной ткани в сравнении с прочностью непро- питанной ткани, под- вергнувшейся действию светопогоды, состав- ляет более 100%
Состав ТНРС-ВАР	19—22 ⁷	"	"	"	—	—	—	—	—	До 90	То же	
Состав РНЕ- СНВ ₃ -ТНРС . . .	15 ⁸	"	—	"	—	—	100	—	—	До 95	"	
Состав ХП . . .	Не менее 50 ⁹	"	Да	"	Да	Да	100	—	—	До 85 ⁹	"	

Почвенный метод

Образцы закапываются на определенный промежуток времени в теплую и богатую перегноем почву, после чего определяется уменьшение прочности ткани. Посевной материал в данном случае состоит из сложной смеси грибов и бактерий на всех этапах их развития. Стандартизация этого метода в известной мере затрудняется различной активностью почв, взятых из разных мест или же из одной и той же почвы — в разное время. Кроме того, процесс осложняется химическими или абсорбционными реакциями составных частей почвы с веществами, входящими в состав отделки ткани.

В пользу метода говорит его простота. Условия испытания таковы, что в большинстве случаев материалы или пропитки, выдержавшие его, могут показывать хорошие результаты и при других испытаниях на сопротивляемость гниению.

Показатели качества огнезащитных составов

Для сопоставления в табл. 90 приведены некоторые данные о свойствах составов, применяемых для огнезащиты тканей.

Глава VIII

ОГНЕЗАЩИТА ИЗОЛЯЦИОННЫХ И ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К числу указанных материалов могут быть отнесены: изоляционные, полутвердые, твердые древесноволокнистые плиты, опилки и др.

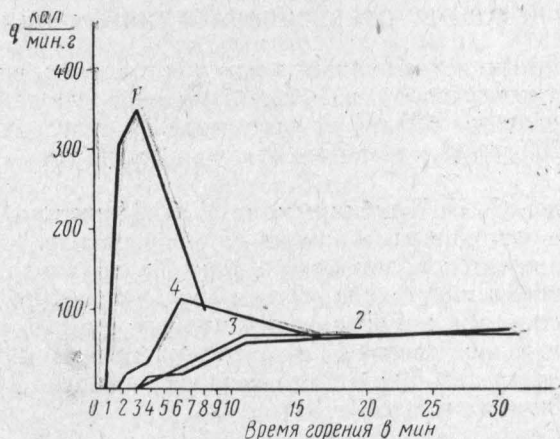


Рис. 88. Сравнительные данные по горючести твердой, полутвердой и изоляционной древесноволокнистых плит и древесины при температуре 300°:

1 — изоляционная древесноволокнистая плита; 2 — древесина; 3 — твердая древесноволокнистая плита; 4 — полутвердая древесноволокнистая плита.

Являясь весьма полезными строительными материалами, они обладают в то же время существенными недостатками: легкой возгораемостью и склонностью к активному тлению. Последним свойством в особенно сильной степени обладают изоляционные древесноволокнистые плиты и опилки.

По легкости возгорания указанные материалы, за исключением твердой древесноволокнистой плиты, превосходят древе-

сину (рис. 88) ¹, в связи с чем их применение в сооружениях особенно увеличивает пожарную опасность. Ряд пожаров, причинивших значительные убытки, явился, например, результатом широкого применения изоляционных древесноволокнистых плит без учета их горючих свойств.

Возникшее стремление ограничить область применения горючих изоляционных материалов определило необходимость разработки мероприятий по их огнезащите.

Успешное решение задачи связано с применением таких огнезащитных составов, которые, повышая сопротивляемость материала огню, не сказываются на его качестве, не требуют серьезных изменений технологии производства, не теряют эффективности во времени и экономически доступны. Следует отметить, что наиболее сложным для выполнения является последнее требование. Сравнительно невысокая стоимость горючих изоляционных материалов резко ограничивает с точки зрения экономики ассортимент огнезащитных составов, которые могут быть применены для указанной выше цели.

1. ОГНЕЗАЩИТА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Древесноволокнистые плиты выпускаются трех видов, различающихся между собой по объемному весу: изоляционные с объемным весом до 400 кг/м³; полутвердые отделочные весом от 500 до 700 кг/м³; твердые отделочные весом от 800 до 1100 кг/м³.

Применение С. И. Таубкиным и Н. С. Никитиной рассмотренных выше методов огнезащиты для повышения сопротивляемости огню древесноволокнистых плит [1] показало, что изоляционные плиты могут защищаться лишь способом покрытий. Метод пропитки для защиты изоляционных плит оказался непригодным, так как введение в массу материала антипиренов даже в количестве до 50% от его веса не исключало активного процесса тления плит (табл. 91).

Таблица 91

Рецепт пропиточного состава	Привес сухогосостава в %	Продолжительность поджигания в мин.	Продолжительность пламенного горения в мин.	Продолжительность самостоятельного тления в мин.	Потеря веса после огневых испытаний в %
(NH ₄) ₂ HPO ₄ —14%	47	2	0	~ 120	65,5
(NH ₄) ₂ SO ₄ — 6%	44,5	2	0	~ 120	72,5
Вода—80% . . .	40,5	2	0	~ 120	68,7

Примечания: 1. Объемный вес образца плиты — 285 кг/м³.

2. Огневые испытания по методу горелки.

¹ Опытные данные Н. С. Никитиной, полученные по методу термоллиза (стр. 143).

Явление тления обработанных плит может быть объяснено особенностью свойств и строения изоляционных плит, обладающих высокоразвитой внутренней поверхностью и малой теплопроводностью.

Благодаря этому создаются благоприятные условия для хорошего контакта угля, образующегося под влиянием антипирена в увеличенных количествах, с кислородом воздуха, накопления в материале тепла и достижения температур, при которых уголь начинает гореть.

Способом введения защитных веществ в массу материала могут защищаться лишь древесноволокнистые плиты, имеющие объемный вес выше 600 кг/м^3 .

Огнезащита изоляционных плит

Применяемые покрытия и свойства огнезащищенных плит

Исходя из требования по водонепроницаемости изоляционных плит и необходимости в связи с этим нанесения на них трудносмываемого огнезащитного покрытия, предложено применение продукта ХЗМ (стр. 196 и 198) в качестве одного из основных компонентов в разрабатываемых рецептурах.

Продукт ХЗМ не растворяется в воде и хорошо растворяется в ряде органических растворителей: хлорбензоле, дихлорэтане, бензоле, толуоле и ацетоне.

Высокая поглощательная способность изоляционных плит (до 200% от их веса) по отношению к растворам продукта ХЗМ в указанных растворителях, а также высокая стоимость растворителей явились предпосылкой для разработки рецептуры огнезащитного покрытия на основе водно-эмульсионных паст. В качестве эмульгатора для приготовления таких паст используется глина типа «мыловки» (например, кудиновская). В глине должно быть не более 10% частиц, остающихся на сите с 900 отв/см^2 .

Для повышения эластичности и прилипаемости пленки покрытия в его состав вводится в допустимых с точки зрения огнезащитных свойств количествах битум марки III.

Разработанная технология изготовления огнезащитного покрытия для изоляционных плит сводится к двум операциям:

- 1) приготовлению водоразводимой пасты продукта ХЗМ (паста БХЗМ);

- 2) изготовлению покрытия БХЗМ.

Процесс получения пасты заключается в смешении расплава продукта ХЗМ и битума с глиняным тестом. Изготовление собственно покрытия сводится к разведению пасты водой с добавлением антисептика и в некоторых случаях этилового спирта. Подробности технологии приготовления и нанесения покрытия приведены в описании [1].

Введение антисептика в покрытие преследует цель обеспечить комбинированное (огнезащитное и противогнилостное) действие по отношению к плитам.

В качестве антисептиков используются: фтористый натрий, оксидифенил, представляющий собой продукт переработки смолы, образующейся при производстве фенола из бензосульфокислоты. В связи с нерастворимостью оксидифенила в воде при

изготовлении покрытия он растворяется в спирте и затем добавляется к пасте, разведенной водой.

Свойства изоляционных древесноволокнистых плит, обработанных покрытием БХЗМ, видны из опытных данных Н. С. Никитиной, приводимых в табл. 95.

Покрытие БХЗМ существенно повышает сопротивляемость плит возгоранию. Об этом свидетельствует, например, вид окрашенного образца (рис. 89) после испытаний по методу огневой трубы в течение 2 мин. Из рис. 89 видно, что образец обуглился только в месте действия источника поджигания. Распространения пламени не наблюдалось.

Результаты лабораторных огневых испытаний подтверждаются укрупненными огневыми опытами на образцах раз-



Рис. 89. Разрез образца плиты, защищенного покрытием БХЗМ, после огневого испытания.

мером $600 \times 560 \times 13$ мм, обработанных покрытием БХЗМ с расходом 800 г/м^2 . Испытаниям подвергались образцы до и после выдержки в течение полутора лет в условиях чердачного помещения.

Поджигание образцов, расположенных под углом 60° к горизонтальной плоскости, производилось пламенем паяльной лампы в течение 3 мин. Защищенные образцы теряли в весе при этих испытаниях не более 5%.

Проверка на водопроницаемость показала значительный водозащитный эффект покрытия БХЗМ, в состав которого входил спирт (табл. 92). Это объясняется, по-видимому, поверхностно-активными свойствами спирта, способствующего лучшему проникновению и закреплению покрытия БХЗМ на плитках.

Сохранность механической прочности защищенных плит в условиях испытания в течение 30 суток на ускоренное старе-

Таблица 92

Рецептура покрытий БХЗМ	Компоненты покрытия в % (вес.)					Расход покрытия на 1 м ² поверхности в г	Процент поглощения воды образцом
	паста БХЗМ сухая	вода	фтористый натрий	спирт	оксидифенил		
Рецепт I	43	55	2	—	—	800	289,0
Рецепт II	43	54	2	1	—	800	25,4
Рецепт III	43,5	54,8	—	1	0,7	700	27,0
Контрольный неокрашенный образец . .	—	—	—	—	—	—	413,0

Примечания 1. Испытанию на водопроницаемость подвергались образцы плит Ляминского завода (без водозащитной проклейки) размером $100 \times 100 \times 20$ мм с парафинированными, путем погружения в расплавленный парафин, торцами. Подготовленные образцы погружались в воду на 24 часа, и затем по привесу влаги и внешнему изменению пленки определялись водостойкость и водопроницаемость покрытия.

2. Рецепт пасты БХЗМ:

Продукт ХЗМ	30% (вес.)
Битум III	10% "
Кудиновская глина	20% "
Вода	40% "

100%

ние¹, а также по истечении одного года атмосферного испытания плит в условиях чердачного помещения указывает на отсутствие разрушающего воздействия покрытия БХЗМ на древесное волокно.

Покрытие БХЗМ не вызывает коррозии черного металла и практически не увеличивает теплопроводности изоляционных плит.

Согласно полученным лабораторией треста «Союзантисептик» данным испытаний на биостойкость по методу чистых культур, покрытие БХЗМ, содержащее фтористый натрий или оксидифенил, обеспечивает устойчивость плит к дереворазрушающим грибам. Опыты показали, что даже при неполной обработке образцов покрытием (незащищенный торец) после испытания на биостойкость образец сохраняется. Наблюдалось лишь незначительное разрушение волокна в свободном от покрытия месте. Контрольный образец за то же время значительно разрушался.

Средняя потеря веса образцов плит, обработанных покрытием со всех сторон, составила за время испытания на грибоустойчивость:

для образца с покрытием БХЗМ—1—2%;

для контрольного образца — 65%.

¹ Методика аналогична испытанию неатмосферостойчивых огнезащитных покрытий (см. лит. к главе VI, пункт 5).

Уменьшение веса защищенных образцов плит объясняется потерей летучих веществ покрытия во время сушки.

Сопоставление приведенных данных показывает, что огнезащитное покрытие БХЗМ не только не снижает качества изоляционных древесноволокнистых плит, но придает им новые свойства: повышенную сопротивляемость огню и гниению. Покрытие обладает также клеящими свойствами и может быть использовано для склеивания плит.

Для огнезащиты изоляционных плит могут применяться с успехом все покрытия, рекомендуемые для защиты древесины. Однако следует учитывать при выборе покрытий условия эксплуатации плит.

Огнезащита полутвердых и твердых волокнистых плит

Потребность в получении защищенных от огня древесноволокнистых плит в процессе их производства и возможность защиты плит с объемным весом выше 600 кг/м^3 более эффективным методом, чем способ покрытия, определили основное направление и содержание исследовательских работ в этой области.

Главное внимание при этом обращалось на разработку рецептуры огнезащиты полутвердых плит, имеющих меньший объемный вес и большую горючесть.

Для защиты полутвердых плит применялись водорастворимые антипирены: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, которые вводились в массу материала. Несмотря на получаемый положительный результат по огнезащите, этот способ имеет ряд недостатков. К ним относятся:

- 1) влияние водорастворимых составов на клеевые краски;
- 2) потеря плитой водозащитных свойств;
- 3) усложнение технологии приготовления плит в связи с необходимостью дополнительных процессов — пропитки готовых плит и их сушки.

Использование водных растворов антипиренов для пропитки волокнистой массы в стадии изготовления плит также малоцелесообразно, так как приводит к большим потерям этих веществ при отливке плит. Реверсирование воды в производстве для сохранения указанных солей усложняет применяемую аппаратуру и требует дополнительного оборудования.

С целью устранения отмеченных недостатков и сохранения существующей технологии производства плит лабораторией завода «Сухая штукатурка» использовался водонерастворимый состав на основе глины и глинозема, который в бассейне для разведения массы специально осаждался на волокне.

Как показали результаты испытаний, этот состав также оказался непригодным по огнезащитным свойствам. Исключая пламенное горение материала, он способствовал его активному гниению.

Работами С. И. Таубкина, Н. С. Никитиной и Л. Л. Бывшевой [1] установлена возможность применения для огнезащиты плит водонерастворимого магнийаммонийфосфата ($MgNH_4PO_4$). Это вещество, в отличие от других водонерастворимых минеральных соединений (гипс, цемент, суперфосфат, известь), в условиях сравнительных огневых испытаний исключает пламенное горение и тление материала (табл. 93).

Таблица 93

Рецептура обработки волокна	Продолжительность поджигания в сек.	Продолжительность самостоятельного пламенного горения	Характер тления	Процент потери веса
Волокно необработанное	10	3'30"	Сильное тление	95
Волокно — 1 весовая часть Известь — 2 вес. части	60	Нет	То же	70
Волокно — 1 вес. часть Гипс — 2 " "	60	"	"	67
Волокно — 1 вес. ч. Суперфосфат — 1 " "	60	1'40"	"	80
Волокно — 1 вес. часть Суперфосфат — 1 вес. ч. Хлористый кальций — 1,1 вес. части Жидкое стекло — 0,4 вес. части	30	Нет	"	78
Волокно — 1 вес. часть Цемент — 1 вес. часть Хлористый кальций — 1,1 вес. части	60	"	Слабое тление	4,1
Жидкое стекло — 0,4 вес. части	120	"	Сильное тление	51,0
Волокно — 1 вес. часть	120	"	Нет	13,5
Магнийаммонийфосфат — 1,5 вес. части	600	"	"	38,5

Примечания: 1. Для опытов использовалось древесное волокно Ляминского завода, в которое добавлялось 30% бумажной макулатуры. Получение огнезащищенных плит проводилось по следующей методике. В волокно, замешанное с водой (1:100), добавлялся при постоянном перемешивании наполнитель, просеянный через сито с 600 отверстиями на 1 см^2 . Из полученной массы отливались и прессовались образцы.

2. Огневые испытания проводились по методу огневой трубы.

В связи с водопроницаемостью плит, защищенных магний-аммонийфосфатом, даже при условии введения в древесноволокнистую массу и в соль парафина (по 1% от веса материала), разработан специальный метод водозащиты, устраняющий этот недостаток. Этот метод заключается в обработке порошка магнийаммонийфосфата битумным лаком, приготовленным по рецепту:

битума (марки III) — 50%;

бензина второго сорта — 50%.

Обработка производится следующим образом.

Битумный лак заливается в магнийаммонийфосфат. Затем масса перемешивается до получения однородного порошка коричневого цвета, который высушивается при температуре 50—60°.

Сушка продукта является обязательным процессом, так как в противном случае происходит отделение лака от магнийаммонийфосфата при замешивании его с древесноволокнистой массой в воде. При отливке плит было установлено, что магнийаммонийфосфат, обработанный битумом, легко переводится во взвешенное состояние, труднее оседает и благодаря этому лучше задерживается на волокне. Потеря его не превышала 10—15% от взятого количества, что позволило снизить количество потребного для огнезащиты плит магнийаммонийфосфата до 0,87 весовых частей на 1 весовую часть волокна.

Положительные результаты по водостойкости получаются при введении в магнийаммонийфосфат 15% битума (от веса сухой соли). Следует отметить, что при работе с магнийаммонийфосфатом, обработанным битумом, древесное волокно дополнительно эмульсией не обрабатывается.

Испытания полутвердых плит, защищенных оптимальным рецептом, в условиях ускоренного старения показали:

1) соответствие получаемых показателей по механической прочности техническим условиям на древесноволокнистые плиты;

2) сохранность огнезащиты.

Эффективность огнезащиты плит магнийаммонийфосфатом (МАФ) проверялась по методу термолиза (см. главу IV) и полигонными огневыми испытаниями на макетах домов.

Как показали испытания по методу термолиза при температуре 400°, наблюдается значительное различие в поведении защищенных составом МАФ и незащищенных плит (рис. 90). Несмотря на снижение скорости горения плит, обработанных МАФ, при температуре 500°, они могут быть отнесены только к группе трудновоспламеняемых материалов.

Основанием для этого служат:

а) наличие некоторого горения плит при 500°, что не характерно для трудносгораемых материалов;

б) отсутствие горения образца при 400° , что наблюдается при испытании сгораемых материалов.

Результаты нижеприводимых полигонных огневых испытаний показали, что плиты, защищенные составом МАФ, вполне могут классифицироваться как трудно воспламеняемые.

Огнезащищенные плиты для полигонных испытаний изготавливались следующим образом.

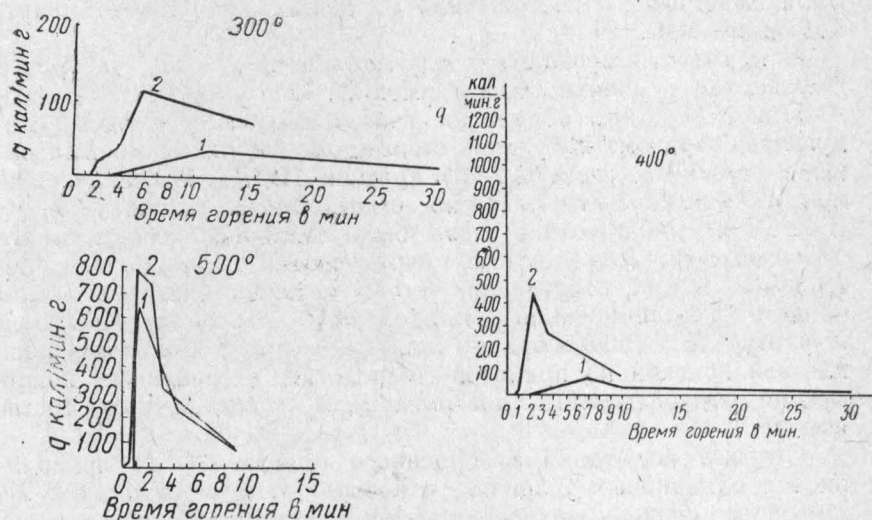


Рис. 90. Сравнительные данные по горючести защищенной составом МАФ и незащищенной полутвердых древесноволокнистых плит при температурах 300, 400 и 500° :

1 — защищенная составом МАФ плита; 2 — незащищенная плита.

В бассейн, где размешивалась древесноволокнистая масса, приготовленная согласно техническим условиям завода, загружалось расчетное количество магнийаммонийфосфата, обработанного битумом (на 1 весовую часть волокна—1 весовая часть МАФ с битумом). Затем масса перемешивалась и насосом передавалась на отливочную машину. Отливка и прессовка плит производились согласно технологическому режиму изготовления обычных полутвердых древесноволокнистых плит.

Контрольные испытания образцов опытной партии огнезащищенных плит дали следующие результаты:

1) плиты обладали водостойкостью и механической прочностью, отвечающими требованиям ГОСТ на полутвердые древесноволокнистые плиты;

2) теплопроводность опытных образцов была аналогична теплопроводности контрольных образцов;

3) удовлетворительной огнезащитой обладали плиты с объемным весом $610\text{--}620\text{ кг/м}^3$ и выше.

Полигонные огневые испытания плит, защищенных МАФ, проводились на макетах домов (№ 1 — защищенный от огня и № 2 — контрольный) каркасного типа размером 3×3 м и высотой до конька крыши 4,5 м. Каждый дом состоял из одной комнаты высотой 2,7 м, имеющей дверь и окно. Чердачное помещение имело одно слуховое окно и отделялось от комнаты междуэтажным перекрытием. Все конструктивные элементы были выполнены в соответствии с типовым проектом стандартного дома КИ-2-45.

В макетах помещалась следующая мебель: стол, табуретка и фанерная тумбочка общим весом 23 кг.

Макет № 1 был обработан огнезащитными средствами следующим образом: наружные стены дома, обшитые шингласом, были окрашены огнезащитной краской ПХВО. На шингловую кровлю макета было нанесено огнезащитное покрытие ХЗМ. В качестве утеплителя в стены были заложены изоляционные древесноволокнистые плиты, окрашенные огнезащитным покрытием БХЗМ. Внутренние стены и потолок макета были обшиты огнезащитной составом МАФ сухой органической штукатуркой (полутвердые плиты), которая окрашивалась клеевой краской по принятой технологии. Деревянные конструкции обрабатывались поверхностным огнезащитным составом ДСК-П.

Огневые испытания защищенного макета (№ 1) проводились в одинаковых условиях с контрольным макетом (№ 2), имеющим обшивку внутренних стен и потолка из незащищенной сухой органической штукатурки, окрашенной клеевой краской.

Поджигание макетов домов производилось одновременно. В качестве огневого импульса для поджигания макетов использовалось 200 г керосина, залитого в целлулоидную коробочку размером 100×100×100 мм, установленную на фанерной тумбочке весом приблизительно 4,3 кг. Тумбочка помещалась в правом от двери дальнем углу макета.

Испытания показали, что момент интенсивного горения у контрольного макета наступил на 13-й мин., и он сгорел через 35 мин. В огнезащитном макете № 1 не наблюдалось развития процесса горения в течение 30 мин. после начала опыта.

Сгорание керосина и тумбочки вызвало слабое горение плитуса. Самостоятельное активное загорание макета № 1 наблюдалось лишь на 33-й мин. после начала опыта (рис. 91—94).

Температурное поле и тепловое напряжение вокруг защищенного макета № 1 (рис. 95) характеризовались значительно более низкими показателями по сравнению с контрольным макетом № 2.

Анализ полученных данных показал, что средства, использованные для защиты от огня макета № 1, тормозили развитие

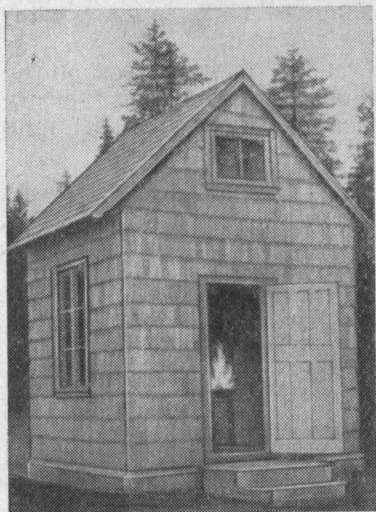


Рис. 91. Вид контрольного макета № 2 в момент поджигания.



Рис. 92. Вид макета № 2 через 23 мин. после начала опыта.

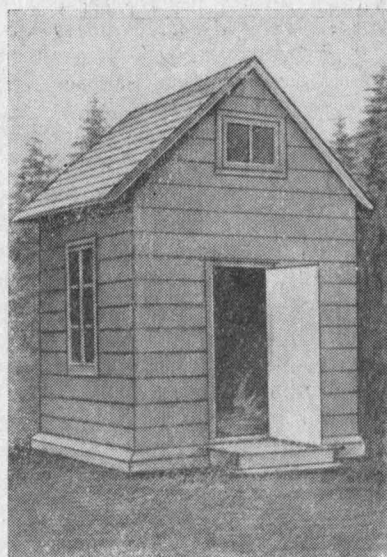


Рис. 93. Вид макета № 1 через 30 мин. после начала опыта.

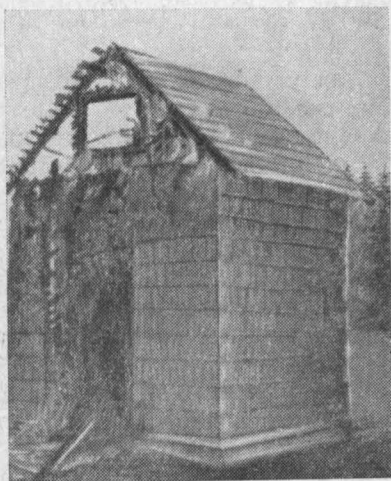


Рис. 94. Вид макета № 1 через 50 мин. после начала опыта.

пожара. Решающее влияние на этот процесс оказывала защищенная от огня сухая органическая штукатурка.

Приведенная выше рецептура защиты полутвердых плит составом МАФ применима и для твердых плит.

Эти древесноволокнистые плиты могут защищаться методом покрытий. Однако продолжительность периода до возгорания защищенного макета в этом случае снизилась бы примерно в три раза.

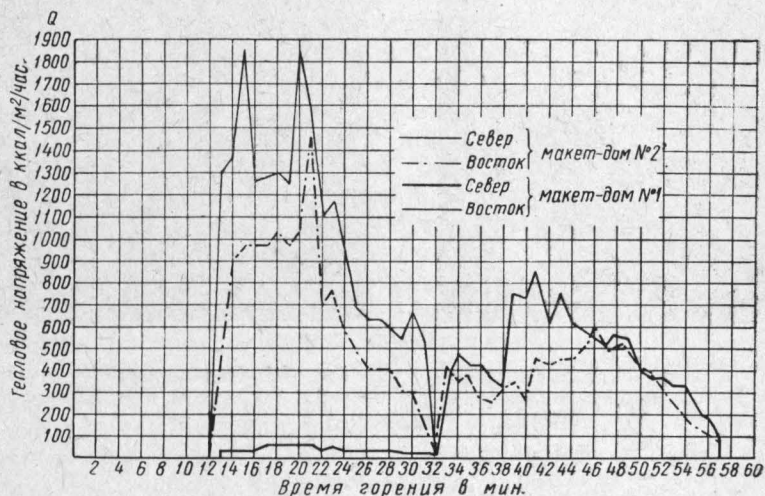


Рис. 95. Тепловое напряжение лучистой энергии пламени на расстоянии 10 м от дома на высоте 2,6 м от уровня земли.

Следует отметить, что разработанное для изоляционных плит водонесмываемое покрытие БХЗМ непригодно для защиты полутвердых и твердых плит.

Это объясняется тем, что развитая поверхность изоляционных плит обеспечивает лучшее сцепление покрытия с материалом, а сравнительно малая их масса ($150\text{--}300\text{ кг/м}^3$) не вызывает при местном кратковременном действии источника поджигания большого газообразования, способствующего отрыву пленки покрытия от защищаемой поверхности.

Для защиты полутвердых и твердых плит могут применяться покрытия, рекомендуемые для огнезащиты древесины.

Выбор покрытия должен определяться условиями эксплуатации древесноволокнистых плит.

2. ОГНЕЗАЩИТА ОПИЛОК

Большое количество опилок, образующихся при механической обработке древесины в ряде производств, определило актуальность их использования не только в качестве топлива,

но и в виде теплоизоляционного материала. Этому способствуют малый объемный вес (до 250 кг/м^3) древесных опилок и небольшой коэффициент теплопроводности ($0,08 \text{ ккал/м} \cdot \text{град} \cdot \text{час}$). В качестве теплоизоляционного материала древесные опилки находят применение для засыпки стенных проемов, утепления чердачных перекрытий, а также в виде прессованных изделий, к числу которых относятся фибробитуминозные плиты.

Опилки очень легко возгораются и весьма интенсивно тлеют, так как древесина в них искусственно приведена в легко проницаемое для воздуха состояние (в опилках зачастую бывают вскрыты все клетки (трахеиды)).

В связи с применением опилок в качестве теплоизоляционного материала в промышленном и жилищном строительстве их огнезащита приобретает важное значение. Этот вопрос необходимо решать комплексно с антисептированием опилок, так как они сравнительно быстро загнивают. Задача защиты опилок от возгорания и гниения дополнительно усложняется необходимостью выбора антисептика с таким расчетом, чтобы он не влиял на огнезащитные составы и они не влияли на него.

Огнезащита опилок, применяющихся в виде засыпного материала

Имеющиеся рекомендации по обработке опилок с целью придания им огнезащитных и антисептических свойств сводятся к смешению опилок либо с известью-пушонкой, предварительно антисептированной креозотовым маслом или динитрофенолятом натрия, либо с раствором смеси антипиренов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с антисептиком NaF.

Однако, как показали исследования Н. С. Никитиной, данные рекомендации не обеспечивают получения огнезащищенных опилок.

Добавка извести активизирует тление опилок настолько, что оно легко визуально выявляется в условиях испытаний по следующей методике.

Опилки объемом 60 мл, равномерно распределенные по поверхности асбестовой сетки в металлическом кольце толщиной 8 мм, подвергаются через асбест подогревающему действию пламени газовой горелки $\varnothing 9 \text{ мм}$ в течение 2 мин. (высота пламени — 6 см; температура пламени 1000° ; расстояние от кромки горелки до асбестовой сетки — 2 см). После этого пламя горелки подносится непосредственно к опилкам до момента их воспламенения. Фиксируются время загорания опилок, продолжительность их горения и тления при перемешивании и без перемешивания (рис. 96).

Повышенная склонность к тлению является весьма опасной в пожарном отношении для материалов, в силу конструктив-

ных особенностей, скрытых от непосредственного наблюдения. В связи с этим применение извести для огнезащиты опилок не является допустимым, тем более в сочетании с горючими антисептиками (креозотовое масло) и особенно с антисептиками, активизирующими горение опилок (динитрофенолят натрия).

Использование креозотового масла и ему подобных антисептиков возможно в отдельных случаях и только в сочетании с антипиренами, могущими обеспечить хорошую огнезащиту материала.

Пропиточный состав, содержащий смесь $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, также не обеспечивает удовлетворительной огнезащиты опилок, что объясняется причинами, аналогичными случаю защиты изоляционных древесноволокнистых плит, рассмотренному выше.

Несмотря на отсутствие тления опилок, защищенных этим составом, при лабораторных огневых испытаниях по указанной выше методике длительность наблюдающегося (в отсутствии источника поджигания) процесса обугливания и сравнительно большой процент потери веса указывают на склонность таких опилок к самостоятельному горению в условиях аккумуляции тепла. Это нашло свое подтверждение в результатах полигонных огневых испытаний на макетах (см. табл. 94).

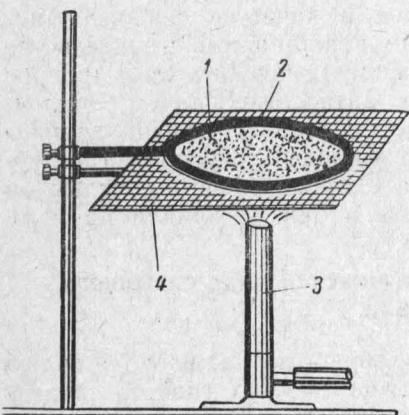


Рис. 96. Огневые испытания опилок при помощи газовой горелки: 1 — опилки; 2 — кольцо диаметром 85 мм; 3 — газовая горелка; 4 — асбестовая сетка.

Исследованиями С. И. Таубкина, Н. С. Никитиной и А. Г. Исправниковой установлено, что склонность к тлению опилок, пропитанных смесью $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, резко снижается при добавке гипса.

В связи с этим рекомендуется для огнезащиты опилок использование суперфосфата производственного, содержащего свободной фосфорной кислоты не менее 9%¹, в смеси с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Взмученный на воде суперфосфат при взаимодействии с сернокислым аммонием образует пропиточную пульпу, содержащую фосфат и сульфат аммония, а также гипс. На 1 м³ опилок (при весе 150 кг) должно приходиться антипирена 21—22 кг. Применение для защиты опилок товарного суперфосфата ока-

¹ Суперфосфат производственный является полуфабрикатом при изготовлении товарного суперфосфата.

залось малоэффективным в связи с небольшим содержанием в нем свободной фосфорной кислоты (до 5%).

Помимо обработки опилок, пропиточной пульпой, для их огнезащиты может применяться не менее эффективный способ непосредственного смешения суперфосфата производственного с опилками. Рецепт приготовления пульпы и огнезащитной обработки опилок методом смешения приведены на стр. 325.

Для антисептирования опилок, огнезащищаемых суперфосфатной пульпой, может применяться креозотовое масло. Однако непосредственное введение его в опилки совместно с производственным суперфосфатом или суперфосфатной пульпой значительно снижает их огнезащитное действие.

Поэтому при необходимости введения креозотового масла в опилки его замешивают предварительно с глиняным тестом. Применение глины вследствие разбавления ею органических веществ и уменьшения их горючести способствует сохранению качества огнезащиты опилок.

Такой антисептик, как фтористый натрий, являющийся весьма эффективным антисептиком для борьбы с домовым грибом в жилищном и промышленном строительстве, не может быть использован в данном случае, так как наличие кальциевых солей в суперфосфате способствует переводу растворимого фтористого натрия в нерастворимый фторид кальция, который не активен. Если при огнезащите опилок путем их непосредственного смешения с производственным суперфосфатом влажность опилок существенной роли не играет, то при обработке пульпой она может значительно сказаться на качестве огнезащиты. При влажности опилок более 15% огнезащита материала ухудшается, так как затрудняется проникновение раствора в массу опилок.

Суперфосфат производственный в значительной степени теряет свои огнезащитные свойства во времени. Это можно объяснить тем, что количество содержащейся в производственном суперфосфате свободной фосфорной кислоты постепенно уменьшается за счет медленно идущей реакции с неразложившейся частью апатита. Меньшее количество фосфорной кислоты, пропитывающей опилки, обуславливает и худшую их огнезащиту. Поэтому чрезвычайно важно обрабатывать опилки свежеприготовленным суперфосфатом, который сохраняет свои огнезащитные свойства в течение месяца после его изготовления.

Существенных изменений в огнезащите обработанного суперфосфатом материала во времени не наблюдается.

Обработанные суперфосфатом производственным или суперфосфатной пульпой опилки при огневых испытаниях обнаруживают удовлетворительную огнезащиту.

Этот вывод подтверждается результатами полигонных опытов на макетах (см. табл. 94). Примененная в опытах конст-

рукция макета представляла собой элемент деревянной стены здания барачного типа. Вид и размеры макета представлены на рис. 97.

С целью получения более полной характеристики поведения собственно защищенных опилок с влажностью не более 9%, засыпанных в деревянную конструкцию, макеты предварительно подвергались обработке раствором поверхностной пропитки ДСК-П, что в значительной мере должно было препятствовать быстрому разрушению конструкции и высыпанию опилок.

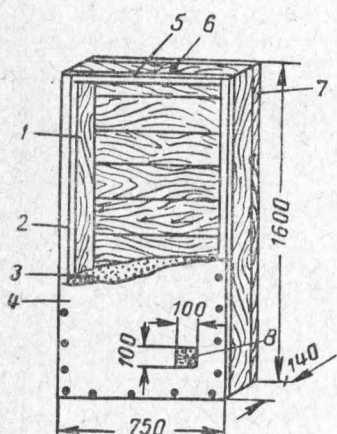


Рис. 97. Общий вид деревянного макета:

1 — брусок $1500 \times 80 \times 40$; 2 — брусок $1500 \times 35 \times 40$; 3 — опилки; 4 — фанера; 5 — брусок $570 \times 35 \times 40$; 6 — брусок $570 \times 80 \times 40$; 7 — доска $750 \times 150 \times 25$; 8 — отверстие для поджигания опилок.

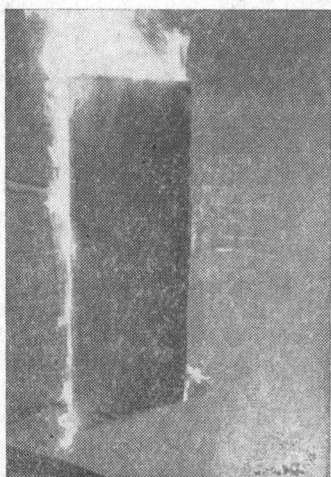


Рис. 98. Контрольный незащищенный макет в момент горения.

Чтобы определить влияние процесса горения опилок на защищенную конструкцию, незащищенные опилки засыпались в макеты, обработанные и необработанные раствором поверхностной пропитки.

Для поджигания опилок использовался бензин (сорт 1), который заливался в окошко макета при его горизонтальном положении. Величина заряда, при котором сгорал контрольный макет, равнялась 0,5 л.

Макет для испытаний устанавливался вертикально в металлическом противне с таким расчетом, чтобы отверстие для поджигания опилок находилось в правом нижнем углу макета.

В период испытаний фиксировались время поджигания, время активного охвата пламенем и общее время горения макета.

На рис. 98 и 99 показаны макеты в момент огневых испытаний и после них. Результаты испытаний приведены в табл. 94.

Данные табл. 94 показывают также эффективность обработки древесины составом поверхностной пропитки.

Защищенные этим составом макеты, будучи заполненными необработанными опилками, значительно дольше сопротивляются действию огня (продолжительность горения до 8,5 час.) по сравнению с незащищенными макетами (продолжительность горения до 2 час. 40 мин.).

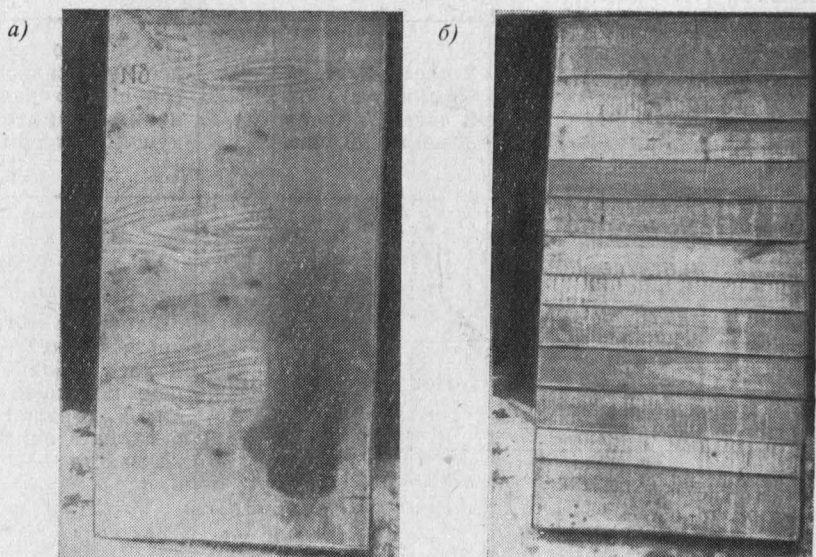


Рис. 99. Огнезащищенный макет после огневых испытаний.
Опилки обработаны суперфосфатной пульпой:

а — вид со стороны отверстия для поджигания опилок; б — вид с обратной стороны.

Обработка опилок производственным суперфосфатом или суперфосфатной пульпой, резко повышая их сопротивляемость огню, сохраняет теплоизоляционные свойства опилок в пределах норм, допустимых для такого рода материалов (табл. 95).

Приготовление огнезащитных и антисептических составов, а также обработка опилок производственным суперфосфатом или суперфосфатной пульпой могут быть осуществлены с помощью подсобной рабочей силы и несложного оборудования, имеющегося на строительной площадке.

При использовании огнезащищенных и антисептированных опилок необходимо учитывать, что введенные в опилки компоненты способны вымываться водой.

Характеристика макета	Рецепт обработки опилок	Количество бензина для поджигания в л	Время (от начала опыта) активного охвата пламенем макета	Продолжительность горения макета	Процент потери веса	Замечания по характеру горения и тления
Незащищенный	Необработанные	0,5	1 час 10 мин.	2 часа 40 мин.	93,83	Интенсивное горение и тление
Защищенный составом поверхностной пропитки ДСК-П	Необработанные	0,5 0,5	2 часа 00 мин 3 часа 30 мин.	8 часов 30 мин. 7 часов 20 мин.	93,36 85,3	Несколько менее интенсивное горение по сравнению с предыдущим макетом
То же	Суперфосфат производственный—210 кг/м ³	0,5 1,0	Нет "	5 часов 20 мин. 6 часов 00 мин.	1,43 5,96	В течение всего времени наблюдалось небольшое коптящее пламя горящего бензина в окошке макета
"	Суперфосфатная пульпа—194 кг/м ³	0,5 1,0	Нет "	1 час 10 мин. 2 часа 00 мин.	0,82 1,80	
"	То же и глина 46 кг/м ³ , креозотовое масло—11,9 кг/м ³	1,0 1,0	Нет "	4 часа 00 мин. 1 час 30 мин.	1,28 1,27	
"	Раствор смеси антипиренов с антисептиками (NH ₄) ₂ HPO ₄ —6 кг/м ³ (NH ₄) ₂ SO ₄ —14 кг/м ³ NaF—1,5 кг/м ³ H ₂ O—50 л/м ³	0,5	24 часа	35 часов 30 мин.	80,6	Интенсивное тление и горение начинаются через сутки момента поджигания макета В течение первых суток наблюдался очень слабый процесс тления

В связи с этим хранение огнезащищенных и антисептированных опилок необходимо проводить в сухом месте, исключающем их увлажнение.

Огнезащищенные и антисептированные опилки рекомендуется применять в условиях относительной влажности воздуха, не превышающей 80 %, так как при этой влажности они обладают примерно той же гигроскопичностью, что и незащищенные (рис. 100). Введение креозотового масла с глиной не изменяет гигроскопичности опилок.

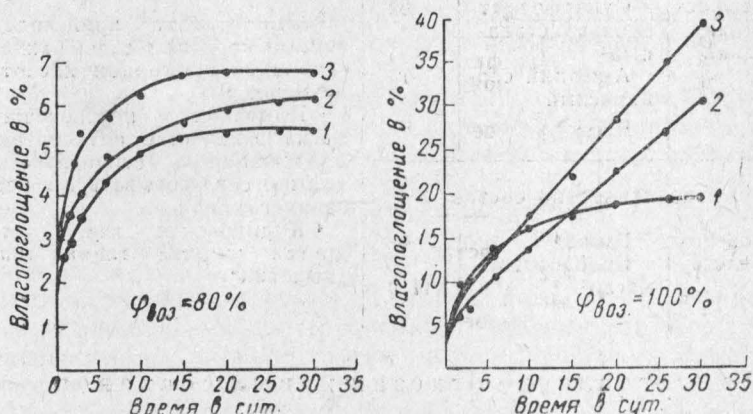


Рис. 100. Кривые влагопоглощения огнезащищенных и незащищенных опилок:

1 — незащищенные опилки; 2 — опилки, обработанные суперфосфатом производственным с расходом 210 кг/м³; 3 — опилки, обработанные суперфосфатной пылью с расходом 194 кг/м³.

Кислые свойства суперфосфата производственного вызывают необходимость защиты металлических изделий в местах соприкосновения с огнезащищенными опилками слоем покрытия на основе олифы, битума или асфальтовым лаком.

Для практического использования рекомендуются следующие рецептуры огнезащитной обработки опилок.

№ рецептов	Наименование рецепта	Компоненты, входящие в состав рецепта	Количество компонентов, расходуемых на 1 м ³ опилок ¹ , в кг	Примечание
Огнезащитные составы				
1	Суперфосфат производственный	Суперфосфат производственный ²	210	¹ Вес 1 м ³ опилок — 150 кг. В случае большего веса опилок соответственно увеличивается количество вводимого огнезащитного состава

№ рецептов	Наименование рецепта	Компоненты, входящие в состав рецепта	Количество компонентов, расходуемых на 1 м ³ опилок ¹ , в кг	Примечание
2	Суперфосфатная пульпа	Суперфосфат производственный ²	82	² Суперфосфат производственный берется с содержанием свободной фосфорной кислоты не менее 9% ³ Применение креозотового масла в качестве антисептика в жилищном строительстве должно согласовываться с Госсанинспекцией ⁴ Кудиновская глина или другая жирная глина типа „мыловки“
		Аммоний сернокислый	15	
		Вода	97	
Антисептический состав				
3	Креозотовая паста	Глина ⁴	46	
		Креозотовое масло ³	11,9	

Приготовление огнезащитных составов

Рецепт № 1

Перед замешиванием с опилками суперфосфат производственный просеивается через механическое сито-грохот (применяется сито, имеющее не менее 100 отверстий на 1 см²).

Рецепт № 2

Производственный суперфосфат взмучивается в деревянном чане на воде при температуре 40—45°.

В суспензию небольшими порциями и равномерно, при непрерывном перемешивании, вводится сульфат аммония.

Пульпа перемешивается в течение часа, после чего ею обрабатываются опилки.

Приготовление антисептического состава

Необходимое количество глины заливается водой из расчета 1 весовая часть воды на 5 весовых частей глины.

Полученное глиняное тесто тщательно смешивается с приливаемым тонкой струей креозотовым маслом, подогретым до 50—60°.

Равномерность замешивания определяется по хорошо видимому потемнению глины.

Сушка глины, обработанной креозотовым маслом, производится на открытом воздухе при периодическом перелопачива-

нии. Конец сушки определяется свободным растиранием массы в порошок между пальцами рук. Готовый антисептический состав растирается на сетке, имеющей не менее 100 отверстий на 1 см^2 .

Обработка опилок суперфосфатом производственным. Суперфосфат производственный, просеянный через механическое сито-прохот, засыпается в опилки и замешивается вручную на бойке (настил из досок) штыковыми лопатами.

Контроль качества обработки определяется путем взвешивания средней пробы опилок определенного объема до обработки и после обработки.

Вес взятого из разных мест объема опилок после обработки их производственным суперфосфатом должен примерно на 80% превышать вес того же объема необработанных опилок.

Обработка опилок суперфосфатной пульпой. Опилки обливаются свежеприготовленной пульпой при тщательном перемешивании их штыковыми лопатами в деревянных ящиках или бочках.

Тестообразная консистенция пульпы делает ручную работу по замешиванию весьма трудоемкой, поэтому целесообразно механизировать процесс путем использования растворешалки.

Равномерность обработки определяется отсутствием отдельных комков пульпы после замешивания.

Сушка опилок, обработанных суперфосфатной пульпой, осуществляется на открытом воздухе до влажности не более 20%. Опилки при этом должны периодически перелопачиваться.

Обработка опилок антисептическим составом. Обработанная креозотовым маслом, высушенная и растертая в порошок глина засыпается в огнезащищенные опилки при тщательном перемешивании перед их засыпкой в дело.

Равномерность обработки определяется по ясно видимому потемнению опилок.

Огнезащита опилок, применяющихся в виде плит

Запрессовка опилок в плиты, сокращая удельную поверхность материала, способствует понижению его горючести, что особенно заметно при применении минеральных вяжущих.

Попытки получения теплоизоляционных плит из древесных опилок на минеральных вяжущих—цементе или гипсе—приводят, однако, к следующим недостаткам:

1) плиты получают с большим объемным весом ($600—700\text{ кг/м}^3$), что вызывается необходимостью обеспечения достаточной прочности (исходя из условий транспортабельности), и пониженными теплоизолирующими свойствами;

2) расходуется значительное количество сравнительно дефицитных вяжущих (300—400 кг/м³).

ЦНИПС в лабораторных и построечных условиях найдены способы замены минеральных вяжущих органическими [2]. Органические вяжущие дают возможность получить теплоизоляционные плиты с объемным весом, почти вдвое меньшим, чем у минеральных.

Материалы на органических вяжущих более пластичны, менее хрупки, лучше сопротивляются изгибающим усилиям, что особенно важно с точки зрения транспортабельности.

В качестве вяжущих рекомендуются: нефтебитум, каменно-угольный пек и деготь, а также отходы нефтеперерабатывающей промышленности и сырые дегти газогенераторных установок.

Применение горючих органических вяжущих для изготовления теплоизоляционных плит на основе опилок повышает значительно их пожароопасность, что не компенсирует выгоды, получаемой от этих вяжущих.

Рекомендации по использованию горючих органических вяжущих в смеси с глиной, на чем основывается способ изготовления фибробитуминозных плит, также не устраняют отмеченного недостатка.

С. И. Таубкиным, Н. С. Никитиной и А. Г. Исправниковой установлена возможность получения огнезащитных теплоизоляционных плит путем замены битума на хлорированное зеленое масло, добавляемое в виде пасты БХЗМ (стр. 311).

Физико-механические показатели, приведенные в табл. 95, характеризуют огнезащищенные плиты как полноценный теплоизоляционный материал, не уступающий по своим свойствам фибробитуминозным плитам.

Для изготовления огнезащищенных плит БХЗМ может применяться следующая рецептура:

Паста БХЗМ (сухая)	23% (вес.)
Заполнитель (опилки и стружки в соотношении 1:1)	20%
Вода	57%
<hr/>	
100%	

Изготовление пасты БХЗМ производится согласно описанию [1].

Огнезащищенные плиты готовятся по технологии, аналогичной изготовлению фибробитуминозных плит [2].

Эффективность огнезащиты изоляционных и отделочных материалов по способам, указанным выше, с достаточной наглядностью выявляется из сопоставления показателей, приведенных в табл. 95.

Характеристика материала	Объемный вес в кг/м³	Горючесть по методу горелки		Группа воз- гораемости	Водостойкость— влагопоглоще- ние в %	Гигроско- пичность— влагопогло- щение в % при		Механическая прочность в кг/см²	Теплопровод- ность в ккал/м · град · час	Биостойкость	Коррозионные свойства—убыль в весе стальных пластинок в г/м² · час
		поредение образца	поте- ря веса в %			φ _{вод} 80%	φ _{вод} 100%				
Изоляционная древесно- волокнистая плита	150— 300	Пламенное горение и сильное тление	98	Сгораемый	413 ¹	—	18,1	4,9	0,045	Неус- той- чив	0,0076
Изоляционная древесно- волокнистая плита, огне- защитная покрытием БХЗМ	180— 330	Не горит	12,4	Трудновос- пламеняе- мый	25,4 ¹	—	10,1	5,2	0,046	Ус- той- чив	0,011
Полутвердая древесно- волокнистая плита (сухая органическая штукатурка)	625— 684	Пламенное горение и сильное тление	95	Сгораемый	10,3	—	—	25,0	0,081— 0,091	—	Не вызы- вает кор- розии
Полутвердая древесно- волокнистая плита, огне- защитная составом МФ	610— 670	Пламенно- го горения нет. Выде- ляется сла- бый дымок в течение 5 мин.	13	Трудновос- пламеняе- мый	7,6	—	—	46,4	0,087	—	То же

Характеристика материала	Объемный вес в кг/м ³	Горючесть по методу горелки		Группа воз- гораемости	Водостойкость волопоглоще- ние в %	Гигроско- пичность— влагопогло- щение в % при		Механическая прочность в кг/см ²	Теплопровод- ность в ккал/м · град · час	Бистойкость	Коррозионные свойства—убыль в весе стальных пластинок в г/м ² · час
		поведение образца	потеря веса в %			80%	100%				
Опилки	150	Пламенное горение и сильное тление ²	85,2	Сгораемый	—	6,8	19,9	—	0,06	Неус- той- чив	Не вы- зывают коррозии
Опилки, огнезащищенные суперфосфатной пылью и антисептированные кре- озотовым маслом	385— 406	Не горят ²	25,2	Трудносо- гораемый	—	6,2	39	—	0,089— 0,090	Ус- той- чив	То же
Опилки, огнезащищенные суперфосфатом производ- ственным и антисептиро- ванные креозотовым мас- лом	354— 400	Не горят ²	21,9	Трудно- сгораемый	—	5,4	30	—	0,077— 0,086	Ус- той- чив	—
Фибробитуминозные плиты	350— 420	Пламенное горение и тление	>80	Сгораемый	80— 100	—	—	2—4	0,09— 0,11	—	Не вызы- вают кор- розии
Огнезащищенные фиброби- туминозные плиты БХЗМ	<400	Не горят	<20	Трудновос- пламеняем.	<50	—	—	>6	<0,09	—	То же

¹ Образцы не имеют водозащитной проклейки.

² Огневые испытания опилок проводились по методу горелки с предварительным подогревом (стр. 320).

Глава IX

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПОСОБОВ ОГНЕЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

Как указывалось выше, целлюлозные материалы могут защищаться от огня при помощи покрытий и при помощи пропитки, основанной на введении в массу материала антипиренов.

1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПОСОБА ОГНЕЗАЩИТЫ ПРИ ПОМОЩИ ПОКРЫТИЙ

К способу огнезащиты при помощи покрытий относятся: окраска, нанесение штукатурки и облицовка несгораемыми плитными и листовыми материалами.

Об огнезащитной эффективности способа окраски сгораемых материалов, и в частности древесины, можно судить из следующих примеров.

На одном из мельзаводов произошло воспламенение мучной пыли от попавшего между валками металлического болта. Пламя по аспирационному воздуховоду проникло во всасывающий фильтр, находившийся на третьем этаже размольного корпуса. Из конуса фильтра пламя распространилось по скребковому транспортеру и, выбив торцовую часть его, охватило деревянный потолок второго этажа.

В связи с тем, что деревянные элементы конструкций мельзавода ранее были обработаны огнезащитным составом поверхностной пропитки (состав ДСК-П)¹, древесина не воспламенилась и не наблюдалось дальнейшего распространения огня по защищенному материалу.

В одном из зданий Ленинграда произошел пожар. Он возник на участке кровли, перекрытом толем, и затем начал распространяться по обрешетке чердачного помещения.

Несмотря на весьма сухую древесину и сравнительно интен-

¹ Данные о составе поверхностной пропитки приводятся в этом разделе потому, что по способу нанесения и огнезащитным свойствам, определяющим области применения, он близок к составам, наносимым методом окраски.

сивный источник огня (горящий толь), пожар не получил распространения благодаря тому, что на деревянные элементы конструкций была нанесена огнезащитная суперфосфатная обмазка. Несмотря на 12-летний интервал между ее нанесением и случаем пожара, суперфосфатная обмазка хорошо сохранилась.

Разнообразие условий, при которых возникает пожар, сложность процесса горения материалов и зависимость его от очень многих факторов затрудняют разработку рекомендаций, руководствуясь которыми, можно было бы определять целесообразность применения метода огнезащитной окраски в каждом конкретном случае.

В связи с этим для определения областей применения метода огнезащитной окраски приходится пока ограничиться общими указаниями, которые основаны на учете следующих особенностей:

1. Большинство пожаров возникает в результате действия сравнительно малокалорийных источников поджигания, к которым относятся: горящий окурок папиросы, пламя спички, искры, короткое замыкание, накал провода, действие нагретых поверхностей, пламя паяльной лампы и разлитого в небольшом количестве керосина, самовозгорание промасленных материалов и т. д.

В случае непосредственного действия указанных источников поджигания на сгораемый материал возможность его возгорания предотвращается огнезащитной обработкой материала методом окраски (такая обработка делает материал трудновоспламеняемым).

2. При возникновении импульсов, превосходящих перечисленные выше источники поджигания по мощности и общему количеству выделяемого тепла, огнезащитная обработка методом окраски будет затруднять вне очага пожара распространение пламени по поверхности защищенных материалов, позволяя сосредоточить основные силы, участвующие в тушении, для ликвидации очага пожара.

Следует учитывать, что обработка методом окраски в основном не повышает предела огнестойкости защищаемых деревянных конструкций. Поэтому, например, возможность проникновения огня из одного помещения в другое через ограждающие деревянные конструкции будет зависеть фактически от предела огнестойкости незащищенных конструкций.

В соответствии с указанными особенностями метод огнезащитной окраски может найти и находит применение для защиты деревянных конструктивных элементов в помещениях, где возникновение пожара возможно в результате непосредственного и локального воздействия начального источника поджигания на защищаемый материал.

К числу таких помещений относятся: литейные и плавильные цехи, кузницы, сварочные цехи, паровозные депо, котель-

ные, механические цехи холодной обработки металлов, электростанции и др.

Весьма эффективным является применение огнезащитных красок в помещениях, не находящихся под постоянным наблюдением, где начальное возгорание защищаемого материала, например древесины, может оказаться незамеченным. К таким помещениям относятся чердачные и некоторые складские строения.

Возможность загорания деревянных мостов, надшахтных сооружений, кровель, наружных стен зданий от действия перечисленных выше малокалорийных источников поджигания, а также лучистой теплоты определяет чрезвычайную целесообразность их защиты указанным методом.

Часто встречаются случаи, когда в помещениях, имеющих деревянные конструктивные элементы, содержится горючая начинка, вероятность первоначального возгорания которой не меньше, чем у древесины.

В таких случаях защита древесины методом окраски является наиболее эффективной при условии одновременного проведения мероприятий по защите горючей начинки от возгорания.

Так, например, в помещениях архивов, при необходимости пользования деревянными стеллажами, защита стеллажей от действия огня должна сопровождаться мероприятиями, исключаящими более вероятное подчас возгорание хранимых документов. С этой целью документы должны быть заключены в негорючие или трудногорючие коробки.

На театральных сценах допускается огнезащитная обработка колосников и других деревянных конструктивных элементов декораций методом окраски при условии полной защиты от возгорания всей горючей начинки сцены.

Метод огнезащитной окраски (покрытие БХЗМ) обеспечивает эффективную защиту от возгорания также древесноволокнистых плит, используемых в качестве теплоизоляционного материала. Эта защита проявляется наилучшим образом при сочетании плит с негорючими или трудногорючими конструктивными элементами. К последним относятся, например, оштукатуренные деревянные перегородки.

В указанном сочетании теплоизоляционный материал может в первое время подвергнуться ограниченному огневому воздействию только в местах растрескивания штукатурки. Благодаря защите плит затрудняется быстрое распространение огня в межпустотном пространстве.

Изоляционные древесноволокнистые плиты значительно легче возгораются, нежели древесина. Поэтому огнезащита плит в известной мере целесообразна даже в случае, если они крепятся на незащищенной поверхности деревянной перегородки (лицевая сторона перегородки должна быть оштукатурена). Однако наилучшая огнезащита может быть достигнута, как

указывалось выше, при условии снижения горючести всей начинки, то есть окраски специальными составами также поверхности перегородок, обращенных к плитам.

При использовании огнезащитных составов следует учитывать соответствие выбираемых рецептов условиям, в которых будет эксплуатироваться защищаемый материал. Данные по областям применения некоторых составов, наносимых методом окраски, приведены в табл. 96.

Таблица 96
Неатмосферостойчивые огнезащитные покрытия

Наименование огнезащитного состава	Цвет покрытия	Область применения огнезащитного состава	Примечание
Силикатная краска СК-Г	Белый	Применяется для внутренней окраски сухих отапливаемых помещений с относительной влажностью воздуха не выше 70%. Краска неустойчива к действию углекислоты	После года эксплуатации покрытие мелит
Силикатная краска СК-ХЭМ	Разные цвета, за исключением чисто-белого	Применяется для внутренней окраски сухих отапливаемых помещений с относительной влажностью воздуха не выше 70% и комнатной температурой. Краска обладает повышенной устойчивостью к действию углекислоты	Запрещается применение краски в кузницах, кочегарках и других помещениях, где выделяется большое количество углекислоты
Силикатная краска СК-Л	Белый	То же	То же
Хлоридная краска ХЛ-К	Белый	Применяется для внутренней окраски отапливаемых помещений с относительной влажностью воздуха не выше 70%	
Мочевинно-формальдегидная краска МФ-К	Разные цвета	Применяется для внутренней окраски помещений с относительной влажностью воздуха не выше 80%	При необходимости декоративной отделки защищаемой поверхности краска может использоваться в качестве грунтовочного огнезащитного слоя
Сульфитно-глиняная краска СГ-К	Коричневый	Применяется для окраски чердачных и других сухих помещений, к которым не предъявля-	

Наименование огнезащитного состава	Цвет покрытия	Область применения огнезащитного состава	Примечание
Суперфосфатная обмазка	Белый	ются требования в отношении внешнего вида Применяется для внутренней окраски сараев, чердачных и других помещений, к которым не предъявляются требования в отношении внешнего вида	
Известково-глино-солевая обмазка ИГС	Белый	Применяется для внутренней окраски чердачных и других сухих помещений	Металлические части должны защищаться от попадания обмазки
Поверхностная огнезащитная пропитка составом ДСК-П	Бесцветная	Применяется для обработки готовых деревянных конструкций в помещениях с относительной влажностью воздуха не выше 80%	Сохранность огнезащитной эффективности пропиточного состава во времени выше, чем у красок. Рабочая консистенция состава позволяет, в отличие от красок, широко механизировать работы по его нанесению
Краска ПХВО	Разные цвета, за исключением чисто-белого	Применяется для окраски деревянных элементов открытых сооружений вместо масляной краски	
Краска ПХВО-А	То же	Применяется для окраски деревянных элементов открытых сооружений	
Краска ХЗМ	Серебристый	Применяется только для окраски деревянных кровель	
Краска МХС	Любой, кроме чисто-белого	Та же, что и для краски ПХВО	

Нанесение штукатурки, а также двусторонняя облицовка сгораемых конструктивных элементов негораемыми плитными материалами являются наиболее эффективными из способов огнезащиты методом покрытий, так как позволяют получить трудносгораемые конструкции.

Наряду с этим штукатурка и облицовка плитными материалами повышают предел огнестойкости деревянных конструктивных элементов. Последние, например, могут быть надежно защищены штукатуркой в течение получаса в условиях развившегося пожара при наличии в жилом помещении горючих твердых материалов в количестве 25 кг/м^2 пола.

При большем количестве горючей начинки штукатурка, не будучи способной локализовать пожар, все же значительно задерживает воспламенение защищаемых ею поверхностей. Области применения указанных способов защиты регламентируются существующими противопожарными нормами строительного проектирования промышленных предприятий и населенных мест.

2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПОСОБА ОГНЕЗАЩИТЫ ПРИ ПОМОЩИ ПРОПИТКИ

Методы введения в массу защищаемого материала антипиренов более сложны, чем окраска (например, для древесины). Однако они представляют и более надежный способ защиты от огня. В результате обработки указанными методами сгораемый материал приобретает новые свойства и может быть оценен в большинстве случаев как трудносгораемый.

Отличие такого материала от защищенного методом окраски, относящегося к группе трудновоспламеняемых материалов заключается в том, что он оказывает повышенное сопротивление действию огня не только в стадии возгорания или самовозгорания, но и в условиях развившегося пожара. Об эффективности метода пропитки можно судить, например, исходя из сравнительных огневых испытаний деревянных дверей, обитых металлом и изготовленных из огнезащищенной методом пропитки древесины. Испытания показали значительные преимущества огнезащищенной древесины. Так, непосредственное одностороннее действие пламени на поверхность дверей вызывало через 8 мин. испытаний коробление обитой металлом двери и проникновение через нее дыма в помещение. Через 15 мин. наблюдатели вынуждены были покинуть помещение. Огнезащищенная деревянная дверь оказывала достаточное сопротивление огню: через 50 мин. она была холодна на ощупь, и наблюдатели оставались в комнате в течение всего часа испытаний.

Опыты по выдерживанию в условиях развившегося пожара ящиков из огнезащищенной древесины и металлического, содержащих бумажную картотеку, наглядно показали наряду с высокой сопротивляемостью действию огня преимущества огнезащищенной древесины и в части теплоизолирующих свойств. Как видно из рис. 101, в деревянном ящике, несмотря на внешнее его обугливание, сохранилась почти полностью картотека. В железном ящике остался один уголь.

Эффективность огнезащиты материалов методом пропитки стимулировала разработку большого количества рецептов составов, о чем указывалось выше.

В зависимости от областей применения рекомендуются:

а) водорастворимые составы на основе фосфорнокислых и сернокислых солей аммония (составы МС), смесей буры с борной кислотой, поташа (состав П), фосфорнокислого дициандиамида (состав ФД) и других веществ;

б) водонерастворимые составы на основе фосфорнокислого дициандиамида (состав ОП), смеси хлорпарафина с трехокисью сурьмы (состав ХП), титано-сурьмяной пропитки (состав ТС), магнийаммонийфосфата (состав МАФ) и других веществ.

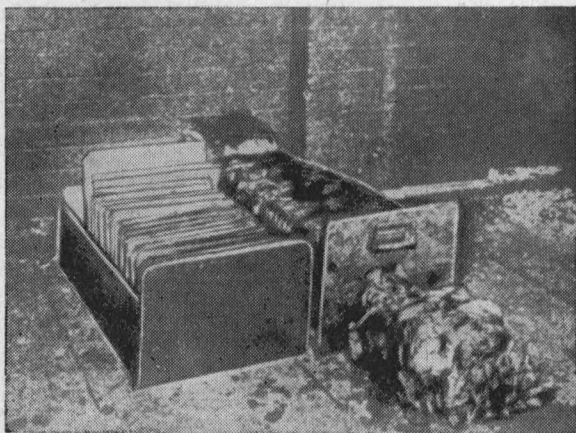


Рис. 101. Ящики (из огнезащищенной древесины и металлический) с картотекой после огневых испытаний.

Наиболее эффективными и экономически доступными составами, используемыми в промышленности для огнезащитной пропитки, являются смеси солей фосфорнокислого и сернокислого аммония.

Они применяются для защиты стораемых материалов, находящихся в закрытых зданиях и сооружениях с комнатной температурой и относительной влажностью воздуха не выше 80%. При большей влажности воздуха в помещениях поверхность, например, огнезащищенной древесины покрывается водозащитными покрытиями. Для тканей такой способ предохранения от увлажнения является неэффективным.

В связи с водорастворимостью состава МС, а также его высокой, сравнительно, гигроскопичностью в ряде случаев применяются более дорогостоящие пропиточные составы.

Метод огнезащитной пропитки может найти и находит применение для защиты древесины, используемой в судостроении, при строительстве пороховых складов и производственных мастерских ВВ, в производстве противопожарных дверей, при постройке электрических станций, жилых домов специального назначения (например, для зимовщиков), высотных домов, ангаров, эллингов, заводов, гаражей, больниц и др.

В большинстве случаев, где допускается, согласно существующим нормам, применение труднотгораемого материала, может использоваться огнезащищенная методом пропитки древесина.

Чрезвычайно большое значение с точки зрения пожарной безопасности имеет также применение метода пропитки для огнезащиты театральных декораций.

Для этих целей могут использоваться следующие составы:

Характеристика тканей	Огнезащитные составы
1. Грунтуемые ткани	а) Пропитка составом МС, ФД с последующим применением грунта на льняном отваре б) Пропитка ОП
2. Негрунтуемые ткани	Пропитка составами МС, ФД и ОП
3. Готовые грунтованные декорации	Опрыскивание обратной стороны декорации 20- % раствором состава МС на льняном отваре
4. Искусственный плюш	а) Пропитка составом ОП б) Опрыскивание обратной стороны плюша 10- % водным раствором состава МС
5. Жесткие декорации	Обработка составом для поверхностной огнезащитной пропитки (состав ДСК-П)

Условия эксплуатации и хранения огнезащищенных декораций приводятся в специальной инструкции.

Для огнезащиты тканей, используемых в качестве укрытия бунтов товаров на железной дороге, морском и речном транспорте, а также на хлопкозаготовительных пунктах, рекомендуется специальная комбинированная (огнезащитная, водупорная, противогнилостная, погодоустойчивая) пропитка тканей (состав ХП). Эта пропитка может применяться также для защиты тканей, идущих на изготовление палаток, огнепреграждающих занавесей, тентов, чехлов и других приспособлений.

Сравнительная легкость возгорания разнообразных тканей, применяемых для отделки помещений, для изготовления спецодежды, фильтров на мельзаводах, а также отделочных материалов типа органической штукатурки и теплоизоляционных материалов (опилки, древесноволокнистые плиты и др.), определяет большую целесообразность их огнезащиты методом про-

питки. Этот метод находит применение и для защиты материалов, готовящихся на нитроцеллюлозной основе. В частности, метод пропитки используется при изготовлении негорючих кож-заменителей и нитролинолеума.

3. ВОПРОСЫ ЭКОНОМИКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ РАБОТ

Если, например, в технике консервирования древесины (защита телеграфных столбов, железнодорожных шпал) принято выражать экономичность как частное от деления стоимости пропитки на среднюю продолжительность службы, то произвести подобного рода экономический расчет для огнезащитных мероприятий невозможно. Объясняется это тем, что в противоположность, например, загниванию телеграфных столбов, приходящих в негодность в среднем через 20—25 лет службы, пожарный убыток является всегда чрезвычайным происшествием. В связи с этим при разработке мероприятий, связанных с повышением сопротивляемости материалов огню при помощи перечисленных выше способов, в основу экономических соображений должны быть положены:

1) подробные статистические данные, характеризующие по количеству пожаров и причиненных ими убытков¹ степень необходимости мероприятий по огнезащите.

При отсутствии таких данных следует учитывать возможность возникновения пожара в здании и вероятный ущерб;

2) размеры расходов, связанных с огнезащитой материалов по сравнению с общей стоимостью здания и его содержимого;

3) возможность в ряде случаев проведения огнезащитных мероприятий за счет снижения затрат по обеспечению огнестойкости зданий.

Такая возможность вытекает из существующей зависимости между требуемым пределом огнестойкости конструкций и степенью горючести материалов. Эта зависимость может быть выражена следующей формулой:

$$P = \frac{n \cdot q \cdot \beta}{K}, \quad (1)$$

где: P — предел огнестойкости конструкции в час;

n — количество горючего материала на 1 м² площади пола в помещении в кг;

q — теплотворная способность в ккал/кг;

¹ При подсчете убытков от пожаров следует учитывать затраты на восстановительные работы, вынужденные простои, неполноценное использование рабочей силы, уменьшение выработки продукции.

K — показатель, равный для твердых горючих материалов с теплотворной способностью до 5000 ккал/кг — 200 000 ккал/м² час;

β — коэффициент, учитывающий степень горючести материала.

Приведенная формула (1) показывает, что с уменьшением, при других равных условиях, степени горючести материалов (это достигается также их огнезащитой) снижается требуемый предел огнестойкости конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

К главам I и II

1. С. И. Ванин. Дровесиноведение. Гослесбуиздат, 1949.
2. П. П. Викторов. Химическая технология волокистных веществ. Ч. 1. Гизлегпром, 1940.
3. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. Госхимиздат, 1939.
4. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина. Химия целлюлозы и ее спутников. Госхимиздат, 1953.
5. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1950.
6. В. М. Никитин. Химия дровесины и целлюлозы. Гослесбуиздат, 1951.
7. А. П. Закошиков. Нитроцеллюлоза. Оборонгиз, 1950.
8. Е. Кнехт. Chem. Abstracts. Т. 14 и 17, стр. 2860—2861, 1920.
9. Н. Кожин. Журнал «Хлопчатобумажная промышленность» № 3, стр. 29, 1936.
10. А. А. Фрейман и В. Н. Щербакова. Журнал прикладной химии. Т. XXIV, выпуск 7, стр. 754—760, 1951.
11. Ф. И. Садов. Действие света и атмосферных условий на хлопчатобумажные ткани. Гизлегпром, 1945.

К главе III

1. Колик, Черч, Литтл. Ind. Eng. Chem. Т. 42, № 3, стр. 415—418, 1950.
2. Класон, Гайдештам и Норлин. Ztschr. angew. Chem. 22, 1206, 1909.
3. В. И. Шарков, В. С. Муромцев, Г. Д. Парамонова. Журнал прикладной химии. Т. 21, выпуск 10, 1948.
4. Сборник Лесохимическое производство под ред. проф. Никитина, Гослестехиздат, 1938.
5. А. Ф. Астафьев. Инженерная справочная книга. Т. II, ОНТИ, 1937.
6. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, 1947.
7. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. ГОНТИ, 1939.
8. В. П. Линчевский. Топливо и его сжигание. Металлургиздат, 1947.
9. С. И. Таубкин. Вопросы пожарной профилактики и пожаротушения. Информационный сборник ЦНИИПО, стр. 48—49. Изд. МКХ РСФСР, 1956.
10. А. М. Камерон. Химия — пожарная опасность — пожаротушение. Изд. НКХ РСФСР, 1940.

11. Н. П. Сечкин. Research of National Bureau of Standards. Т. 43, № 6, стр. 598—608, 1949.
12. О. Р. Браун. Fuel in Science and Practice. Т. XIV, №№ 1, 6, 1935.
13. С. Патай и Е. Гофман. «Химия и химическая технология». Реферативный журнал № 9, стр. 324, 1952.
14. Б. А. Захаров. Доклады АН СССР. Т. LXXXI, № 3, стр. 417—419, 1951.
15. С. И. Таубкин. Способы и средства огнезащиты древесины. Изд. НКХ РСФСР, 1944.
16. Сборник № 1. Деревостроительный материал. Под редакцией проф. Карлсена, ОНТИ, 1936.
17. Ф. Боннет. Rayon Textile Monthly. Т. 26, № 7, стр. 62—64, 1945.
18. С. И. Ванин. Древесиноведение. Гослесбумиздат, 1949.
19. Quarterly of the NFPA. Т. 45, № 2, стр. 165—172, 1951
20. Fire Eng. Т. 102, № 11, стр. 862, 1949.
21. И. Москаленко. Журнал «Морской флот» № 7, 1947.
22. Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборский. Химия горения. Изд. НКХ РСФСР, 1940.
23. Г. Портер. Ind. Eng. Chem. № 8, стр. 1034—1036, 1940.
24. В. В. Коршак. Известия АН СССР. Отделение химических наук, № 6, стр. 753—755, 1951.
25. Ind. Eng. Chem. 32, № 9, стр. 1181—1186, 1940.

К главе IV

1. А. Я. Дринберг, Н. А. Снедзе, А. В. Тихомиров. Технология лакокрасочных покрытий. Госхимиздат, 1951.
2. С. Дорно. Gerlands Beitrage zur Geophysik. Т. 32, стр. 15—24, 1931.
3. Х. Л. Альдрих. Am. Paint g. Т. 36, № 47, 1952.
4. А. В. Думанский. Учение о коллоидах. Госхимиздат, 1948.
5. П. Г. Демидов. Основы горения веществ. Изд. МКХ РСФСР, 1951.
6. Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборский. Химия горения. Изд. НКХ РСФСР, 1940.
7. М. Гей-Люссак. А. Ch. 18, стр. 211—216, 1821.
8. Н. А. Ричардсон. J. Ch. Ind, стр. 202—204, июнь 1937.
9. Л. Метц. Holz als Roh und Werkstoff, № 6 (7 Mitteilung), 1938.
10. Р. В. Литтл. Flameproofing Textile Fabrics. Нью-Йорк, 1947.
11. Р. Шлегель. Untersuchung über die Grundlagen des Feuerschutzes von Holz. Берлин, 1934.
12. Копик, Черч и Литтл. Ind. Eng. Chem. Т. 42, № 3, стр. 415—418, 1950.
13. Рамсботтом и Сноуд. The Fireproofing of Fabrics. Лондон, 1930.
14. Шьютен, Веавер, Рейд. Ind. Eng. Chem. Т. 47, № 7, стр. 1433—1439, 1955.
15. Швальбе и Шепп. В. № 2, стр. 319, № 5, стр. 881, 1924.
16. Х. Прингсхейм и К. Вард. Cell. 13, № 4, 65, 1932.
17. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. ОНТИ, 1939.
18. Г. Херд. Пиролиз соединений углерода, ГОНТИ, 1938.
19. К. Гесс. Химия целлюлозы и ее спутников, ГОНТИ, 1934.
20. Н. Орлов и О. Радченко. Журнал прикладной химии. Т. V, № 2, стр. 207, 1932.
21. Т. Кухаренко. ДАН СССР, т. LXXXIX, № 1, стр. 133, 1953.
22. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, 1953.
23. А. И. Шатенштейн. Теории кислот и оснований. Госхимиздат, 1949.
24. Г. Генин. Peintures, Pigments Vernis. IV, т. 30, № 4, стр. 305—10, 1954.
25. Р. Литтл. Textile Research g. Т. 21, № 7, стр. 901.

26. С. И. Таубкин. Информационный сборник ЦНИИПО «Противопожарная профилактика», стр. 30—43, Изд. МКХ РСФСР, 1952.
27. Труакс, Гаррисон и Бехлер. Труды Американской деревопропиточной ассоциации, 4-й и 5-й доклады, 1933—1935.
28. Textile Manufacturer. Т. LXII, № 737, стр. 200, 1936.
29. Дэвис, Финдлей и Роджерс. J. Textile Institute. Т. 40, № 12, 1949.
30. А. Вильсон, Ж. Гутсри. Textile World. II, т. 104, № 2, стр. 101, 176, 178, 180, 182, 1954.
31. Г. К. Галлидж и Г. Р. Сейдель. J. Ind. Eng. Chem. Т. 42, № 3, стр. 440—444, 1950.
32. Ван-Аркель. Химическая связь. ОНТИ, 1935.
33. С. Д. Бесков. Техно-химические расчеты. Госхимиздат, 1950.
34. Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1951.

К главе V

1. П. Лохтин. Dinglers Polytech g. 290B, стр. 230, 1893.
2. О. Граф и Ф. Кауфман. V. D. I. Zeitschrift. Т. 81, № 19, стр. 531—536, 1937.
3. Е. Ф. Хартманн. Procs. Amer. Wood Preservers Assocn. Т. 33, стр. 292—300, 1937.
4. К. Швальбе и К. Берлинг. Ch. Ztg. № 89, 1933.
5. Г. М. Хунт, Т. Р. Труакс и С. А. Гаррисон. Procs. Amer. Wood Preservers Assocn. Т. 26, 1930.
6. И. В. Суггитт. Cand. Chem. Processing. IX, т. 36, № 10, стр. 90—91, 1952.
7. Amer. Soc. Materials Proc. Т. 41, стр. 238—275, 1941.
8. П. З. Нейман. Невоспламеняемые материалы в авиации. Оборонгиз, 1944.
9. Строительный кодекс г. Нью-Йорка. Стандартгиз, 1936.
10. Д. Н. Лекторский. Пропитка древесины. Гослестехиздат, 1940.
11. С. Г. Веденкин. Защита дерева от огня. Гострансиздат, 1932.
12. М. А. Аудиг. «Peintures, Pigments Vernis». VI, № 6, стр. 345—351 и VII № 7, стр. 425—30, 1951.
13. Труды Всероссийского пожарного съезда. 1902.
14. С. В. Детвейлер. Let. Circular. № 467, Nat'l Bur. St. 1936.
15. Требования, предъявляемые к огнезащитной обработке текстильных изделий. Nat'l Fire Protection Assocn. Бостон, 1941.
16. Fed. Spec. CCC-A-746, февраль 17, 1939.
17. ASTM. St. Text. Materials, стр. 51—52, 1942.
18. Е. Ф. Гартман, Р. Хикс и Т. Гартман. Fire Eng. № 8, т. 92, стр. 336—339, 1939.
19. Quart Nat'l Fire Protection Assocn. Т. 34, № 1, стр. 400—410, 1940.
20. Я. Е. Рамсботтом и А. В. Сноуд. Research Com, Dept. Sci. and Ind. Research Second Report, 1930.
21. Г. Дурст. Textilberichte. Т. 18, стр. 824, 1937.
22. Е. В. Акин и А. Р. Макормик. Am. Dyestuff Report. Т. 30, стр. 91, 1941.
23. Шульт, Нуссер и Курц. Of. dig. Fedn. Paintd Varnish Prodn. Clubs. № 2—14, стр. 123—134, 1942.
24. Ф. И. Садов и П. В. Стеблов. Журнал «За реконструкцию текстильной промышленности», т. II, стр. 313, 1932.
25. Ч. Квиллард. Recherches Inv. Т. 17, стр. 95—97, 1937.
26. В. И. Шарков и В. А. Ефимов, В. С. Муромцева, А. В. Цаликова. Журнал прикладной химии, Т. XXVI, № 6, стр. 626, 1953.
27. Е. П. Джонстон. Am. Dyestuff Report. Т. 39, № 6, стр. 194—197, 1950.
28. Brit St. Def. fire res. Combustibility and noninflammability of building materials and Structures. 1932.

29. С. И. Таубкин и Н. С. Никитина. Способы и средства огнезащиты древесины. Информационный сборник ЦНИИПО, Изд. МХ РСФСР, 1952.
30. А. П. Закошиков. Нитроцеллюлоза. Оборонгиз, 1950.
31. П. Н. Федянец. Научно-технический сборник ЦНИИПО № 4 (6). Изд. НКХ РСФСР, 1941.
32. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. IV, вып. 1, ГОНТИ, 1940.
33. С. В. Парр и Кунс. Ind. Eng. Chem. 17, № 2, 118, 1925.
34. С. И. Ванин. Древесиноведение. Гослесбумиздат, 1949.
35. К. П. Браун. J. Research Nat'l Bur. St. № 2, стр. 217—239, 1938.
36. М. М. Попов. Термометрия и калориметрия. Изд. Московского университета, 1954.

К главе VI

1. С. И. Ванин. Древесиноведение. Гослесбумиздат, 1949.
2. С. И. Таубкин. Способы и средства огнезащиты древесины. Изд. НКХ РСФСР, 1944.
3. Противопожарные нормы строительного проектирования промышленных предприятий и населенных мест (Н 102—54). Изд. литературы по строительству и архитектуре, 1954.
4. П. Н. Григорьев. Растворимое стекло. Гизлегпром, 1938.
5. С. И. Таубкин и Н. С. Никитина. Способы и средства огнезащиты древесины. Информационный сборник ЦНИИПО, Изд. МХ РСФСР, 1952.
6. Paint¹ manuf. т. II, № 4, стр. 75, 1941.
7. Paint Oil Chem Rev. № 12, стр. 34, 1948.
8. В. В. Шелягин. Магнезиальный цемент. Госстройиздат, 1933.
9. Г. С. Петров, Б. Н. Рутовский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, 1946.
10. Пфанер. Flamschutz. Берлин, 1940.
11. Ind. Eng. Chem. T. 30, № 2, стр. 144—147, 1944.
12. Paint Ind. Mag. № 5, стр. 168, 1940.
13. Ind. Finishing. T. 18, № 4, стр. 94—97, 1942.
14. Ч. Р. Брагдон. Am. Paint Gour. T. 38, № 28, стр. 76—86, 1954.
15. С. С. Довня. Paint. manuf. T. 16, № 1, стр. 13—16, 1946.
16. Paint oil Chem Rev. T. 106, № 23, стр. 28—32, 1946, т. 117, № 24, стр. 40, 1954.
17. Г. Генин. Peintures Pigments Vernis. T. 113, VI, pt 9, стр. 843—859, 1954.
18. А. А. Соловьев. Информационный сборник ЦНИИПО «Пожарная профилактика и средства пожаротушения», стр. 44—60, Изд. МХ РСФСР, 1955.
19. Статон, Хенсон. Ind. Eng. Chem. T. 38, № 5, стр. 466—472, 1946.
20. Л. М. Перельгин. Древесиноведение. Гослесбумиздат, 1949.
21. С. В. Якубович. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. Госхимиздат, 1952.
22. Д. М. Хант и Г. А. Гаррат. Fire Retarding Treatments Woodpreservation. Стр. 402—421, Нью-Йорк, 1938.
23. С. Г. Веденкин. Защита дерева от огня. Гострансиздат, 1932.
24. П. З. Нейман. Невоспламеняемые материалы в авиации. Оборонгиз, 1944.
25. Т. Б. Труакс, С. А. Гаррисон, Р. Х. Бехлер. Pros. Am Wood Preservers Assn. 1930—1935.
26. Р. Шлегель. Untersuchungen über die Grundlagen des Feuerschutzes von Holz. Берлин, 1934.
27. Н. А. Алексич. Журнал «Лесохимическая промышленность» № 8. Технология огнестойкой пропитки древесины под давлением. 1939.

28. С. И. Таубкин и М. Н. Колганова. Журнал «Пожарное дело» № 7, 1958, № 2, 1959.
29. А. А. Соловьев. Информационный сборник ЦНИИПО. Изд. МКХ РСФСР, 1954.

К главе VII

1. Д. Е. Рамсботтом и А. В. Сноуд. The Fireproofing of, Fabrics. Лондон, 1930.
2. Р. В. Литтл. Flameproofing J. Textile Fabrics. Нью-Йорк, 1947.
3. Купери и Мартин. Ind. Eng. Chem. № 6, стр. 627—631, 1938.
4. Ф. Вард. J. Soc. Dyers Colourists, T. 71, № 10, стр. 569—578, 1955.
5. Дж. Перри. Справочник инженера-химика. Т. 1, ОНТИ, 1937.
6. Д. Рейд и Л. Мазено. Ind Eng. Chem. T. 41, № 12, 1949.
7. Д. Рейд, Л. Мазено, Д. Бурас и Э. Бурас. Ind. Eng. Chem. T. 41, № 12, стр. 2831—2834, 1949.
8. Ф. В. Дэвис, Д. Финдлей, Е. Роджерс. J. Textile Institute, T. 40, № 12, 1949.
9. Г. Херд. Пиролиз соединений углерода. ГОНТИ, 1938.
10. Вельтциен. Lieb. Ann. pharm. № 107, стр. 219, 1858.
11. Вернер и Белл. Ind. Eng. Chem. T. 32, № 9, стр. 1181—1186, 1940.
12. Штолле и Крауш. В. 46, 2337, 1913.
13. Э. В. Брицке, А. П. Дунаев и Е. П. Похвалинская. Фосфорнокислый аммоний. Изд. научно-технического управления ВСНХ, 1928.
14. В. Шлеманн. В т. 1, стр. 1020, 1893.
15. Г. Майер. Анализ и определение строения органических веществ, ОНТИ Украинской ССР, 1935.
16. Г. К. Галлидж и Г. Р. Седель. Ind. Eng. Chem. T. 42, № 3, стр. 440—44, 1950.
17. И. М. Пэник, В. Ф. Салливан. Am. Dyestuff Rept. T. 39, № 16, стр. 509—516, 1950.
18. В. А. Ривс и Д. Д. Гутри. Bu. Agr. Ind. Chem. Bull. № 364, 1953.
19. Д. Д. Рейд, С. Гамалайнен, Д. Д. Гутри и В. А. Ривс. Textile Res. J. T. 26, № 2, стр. 136—149, 1956.
20. Д. Д. Гутри, Ж. Л. Драйк, В. А. и Дж. Ривс. Am Dyestuff Rept. T. 44, № 10, стр. 328—332, 1955.
21. Ф. Татерсаль. Rub. Plastics Age. T. 37, № 2, стр. 98—103, 1956.
22. Дж. С. Фрик, Дж. В. Веавер и Д. Д. Рейд. Textile Res J. T. 25, № 1, стр. 100—105, 1955.
23. А. Гофман. J. Am. Chem. Soc. 43, 1684, 1921.
24. В. А. Ривс, Ф. Ф. Флини и Д. Д. Гутри. J. Am. Chem. Soc. 77, 3923, 1955.
25. В. А. Ривс и Д. Гутри. Журнал «Химия и химическая технология» № 3, стр. 60, Изд. ИЛ, 1957.
26. Р. Шенк и Г. Ромер. В. 57B, 1343, 1924.
27. Textile Institute. T. 31, стр. 256, 1940; № 7, стр. 333, 1941.
28. Cotton. T. 107, № 3, стр. 71, 1943.
29. Textile World. IV. т. 93, стр. 90, 1943.
30. Chem. Ind., стр. 203, февраль 1944.
31. Soc. Dyers Cold. № 8, стр. 279, 1941.
32. В. Шеер. Chem. Ind. T. 54, № 2, стр. 202—205, 1944.
33. А. А. Авилов, И. И. Тугов. Контроль производства заменителей кожи. Гизлегпром, 1950.

К главе VIII

1. С. И. Таубкин. Информационный сборник ЦНИИПО «Противопожарная профилактика». Изд. МКХ РСФСР, 1952.
2. Б. Н. Кауфман и М. Л. Будянская. Журнал «Строительная промышленность» № 10, стр. 12—14, 1949.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-------------	---

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Глава I. Общие сведения о целлюлозных материалах	5
Глава II. Целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы и их свойства	7
1. Целлюлоза	7
2. Лигнин	16
3. Гемицеллюлозы	17
Глава III. Горючесть целлюлозных материалов	19
1. Свойства целлюлозных материалов в условиях нагрева	19
2. Горение целлюлозных материалов и факторы, влияющие на этот процесс	24
Глава IV. Основные принципы огнезащиты целлюлозных материалов	57
1. Защита при помощи покрытий	57
2. Защита при помощи пропитки специальными составами (химический способ огнезащиты)	70
Глава V. Методы огневых испытаний	115
1. Методы испытаний эффективности огнезащитных составов	115
2. Методы оценки пожароопасности огнезащищенных материалов	145

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава VI. Огнезащита древесины	167
1. Дерево как строительный материал и поведение его в огне	167
2. Способы огнезащиты древесины	169
Глава VII. Огнезащита тканей	239
1. Общие сведения	239
2. Способы огнезащитной обработки тканей	241
3. Водорастворимые огнезащитные составы	246
4. Водонерастворимые огнезащитные составы	262
5. Атмосферостойчивые огнезащитные составы	292
6. Методы испытаний огнезащитных тканей	299
Глава VIII. Огнезащита изоляционных и отделочных материалов	307
1. Огнезащита древесноволокнистых плит	308
2. Огнезащита опилок	318

Глава IX. Области применения способов огнезащиты материалов . 331

1. Области применения способа огнезащиты при помощи покрытий 331

2. Области применения способа огнезащиты при помощи пропитки 336

3. Вопросы экономики при производстве огнезащитных работ . 339

Литература 341

Соломон Исаакович Таубкин
Основы огнезащиты целлюлозных материалов

Редактор *А. А. Соловьев*
Редактор издательства *А. С. Корогодин*
Техн. редактор *А. А. Лелюхин*
Корректоры *О. Ю. Каперская* и *Л. Н. Устинкина*

Сдано в набор 11/XII 1959 г.	Подписано к печати 16/V 1960 г.			
Формат бум. $60 \times 92\frac{1}{16}$	Печ. л. 21,75	Уч.-изд. л. 22,70		
Л1130800	Изд. № 511	Тираж 3500	Цена 12 р. 35 к.	Заказ 4321

Типография изд-ва Министерства коммунального хозяйства РСФСР,
г. Перово, ул. Плющева, 22.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
12 18 21	17 сверху 18 сверху 15 сверху	глюковидному $C_5H_{10}O_5$ на основании данных табл. 5 [2]	глюкозидному $\alpha C_5H_{10}O_5$ на основании данных табл. 5 (приведены в вес. %) [2]
37 42 72 196	11 сверху 7 сверху 8 снизу 22 снизу	$K = K_0 \cdot l^{-\frac{E}{RT}}$ $\frac{Q_1}{400^\circ}$ испытанию	$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ $\rightarrow Q_1$ 400° , в г/кал испытания
211	16 снизу	$\frac{P_0}{P}$	$\frac{P}{P_0}$
235 270 271 278	1 сверху 4 сверху 19 снизу 24 сверху	до 2% 5 мин. испытания, 45	до 20% 15 мин. испытания 4—5