ДЕРЕВООБРОБНІ ТА МЕБЛЕВІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 614.842 http://dx.doi.org/10.31548/forest2019.03.098

ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ЕНЕРГІЮ АКТИВАЦІЇ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ДЕРЕВИНИ

Ю. В. Цапко, *доктор технічних наук, професор,*
orcid.org/0000-0003-0625-0783,
О. Ю. Цапко, *аспірант, orcid.org/0000-0003-2298-068X*
Національний університет біоресурсів і природокористування України
E-mail: juriyts@ukr.net

Досліджено вплив наповнювачів на втрату маси деревини, захищеної покриттям на основі неорганічних та органічних речовин у процесі термічного впливу, особливістю якого є дослідження вогнезахисної ефективності композиції. Це завдання виконано за стандартними методиками. Встановлено вплив наповнювачів за дії високотемпературного теплового потоку на зміну процесу втрати маси вогнезахищеної деревини та визначено механізм кінетики дії наповнювачів, який характеризується зниженням швидкості та втрати маси. Зокрема, для зразка деревини з вогнезахищеним покриттям з високотемпературним наповнювачем, відбувається поступове зниження температури, тобто зафіксовано роботу покриття, а відповідно зниження димоутворювальної здатності деревини з вогнезахищеним покриттям. Із метою встановлення вогнезахисної ефективності при застосуванні високотемпературних наповнювачів покриття (із додаванням алюмосилікатних мікросфер, перліту, базальтової луски, золи, металургійного шламу) було проведено дослідження щодо визначення групи горючості деревини за показниками втрати маси та приросту температури димових газів і встановлено, що при обробленні деревина переходить до групи важкогорючих матеріалів. За результатами термогравіметричних досліджень визначено втрату маси покриттів залежно від температури, досліджено енергію активації за температурного розкладу покриттів і встановлено, що для органо-неорганічного покриття вона сягає 21,87 кДж/моль, а у разі введення високотемпературних речовин – збільшується утричі, що дає можливість зробити висновок про доцільність застосування наповнювачів на основі

високотемпературних речовин для підвищення ефективності. Однак додавання до покриття металургійного шламу спочатку протидіяло термічному впливу, але згодом призвело до підвищення.

Ключові слова: *вогнестійкість, покриття, деревина, втрата маси, температура, енергія активації.*

Актуальність та аналіз останніх досліджень. Зниження пожежної небезпеки будівельної деревини є не лише економічним завданням, а й має соціальну та екологічну спрямованість. Важливою проблемою забезпечення життєдіяльності та безпечного функціонування об'єктів будівництва, як зауважує Tychino (2002), є розроблення з економічного, технологічного та екологічного поглядів спучуючих вогнезахисних покриттів для будівельних конструкцій, що можуть використовуватись не тільки нарівні з наявними аналогами, а й бути високоефективними у всіх галузях будівництва, що допоможе запобігти техногенним аваріям. У будівництві триває інтенсивний пошук нових високоефективних засобів вогнезахисту деревини (Leonovich, 1996). Однак вогнезахист сьогодні має не тільки забезпечувати нормовану вогнестійкість деревини, а й зберігати її експлуатаційні параметри, вирішувати екологічну безпеку і довговічність (But & Zhartovs'kyy, 2004).

На сьогодні існує два способи вогнезахисту деревини. Перший – це просочення антипіренами, найчастіше на основі неорганічних солей. При зволоженні деревини вогнезахисні речовини розчиняються у вологому середовищі й поступово вимиваються на поверхню, тому з часом вогнезахисний ефект знижується (Carosio & Kochumalayil, 2015). Засіб на основі кислот не вимивається під дією зміни вологості деревини, як зазначають Tsapko Yu. & Tsapko A. (2018), однак, проникаючи вглиб структури деревини і взаємодіючи з клітчаткою, знижує параметри міцності (Khalili & Tshai, 2017). Тому цей засіб небезпечно використовувати для відповідальних несучих конструкцій. Другий засіб – це нанесення на поверхню деревини покриття на органічному або неорганічному в'яжучому (Tsapko & Tsapko, 2017). Засіб на органічному в'яжучому має підвищене димоутворення і виділення токсичних речовин, тож його використання небезпечне (Tsapko & Tsapko, 2017). Встановлено, що більш ефективними антипіренами на основі фосфоровмісних сполук є полімерні конденсовані форми (Subasinghe, Das & Bhattacharyya, 2016), за вмісту поліфосфату амонію, коефіцієнт спучування вогнезахисної композиції збільшується у десятки разів.

Мета дослідження: визначення впливу високотемпературних наповнювачів на енергію активації покриття для захисту деревини і встановлення ефективності вогнезахисту обробленої деревини.

Матеріали і методи дослідження. Експериментальні зразки покриттів деревини готували на основі органо-неорганічної системи, що містить 18 ÷ 20 % ПФА, 12 ÷ 14 % меламіну, 10 ÷ 12 % ПЕР і в'яжучого, що складається з 16 % ПВА-дисперсії та води. Для покриття деревини наведену органо-неорганічну масу перемішували,

вводили наповнювачі у кількості 10 % і наносили на дерев'яні зразки, які виготовляли з деревини (товщина дошки – 30 мм, середні розміри – 150×60 мм), вогнезахищені модельні зразки було оброблено вогнезахисними покриттями на органічній основі з додаванням (за витрати 210 г/м^2) алюмосилікатних мікросфер, перліту, базальтової луски, металургійного шламу, золи.

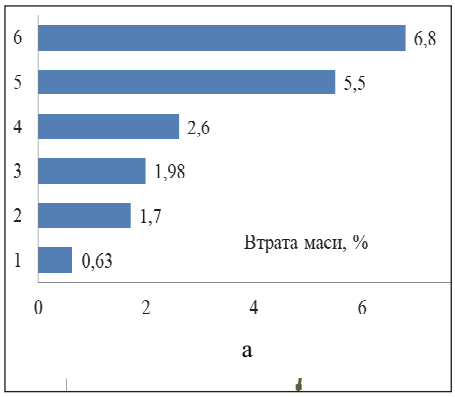
Дослідження з визначення групи горючості деревини, обробленої запропонованим покриттям, проводили згідно з чинною нормативною базою. Суть методу випробувань експериментального визначення групи важкогорючих і горючих твердих речовин і матеріалів полягає у впливі на зразок, розташований у керамічній трубі установки ОТМ, полум'я пальника із заданими параметрами (температура газоподібних продуктів горіння на виході з керамічної труби становить 200°С ± 5°С). Під час проведення експериментальних досліджень фіксують максимальний приріст температури газоподібних продуктів горіння (Δt) та втрату маси зразка (Δm). За результатами випробувань матеріали класифікують як:

– важкогорючі – $\Delta t < 60$ °С та $\Delta m < 60$ %;

– горючі – $\Delta t \geq 60$ °С чи $\Delta m \geq 60$ %.

Результати дослідження та їх обговорення. Результати досліджень із визначення втрати маси зразків (Δm, %) та приросту максимальної температури газоподібних продуктів горіння (Δt, °С) зразків вогнезахищеної деревини у лабораторних умовах наведено на рис. 1.

Дослідження показали, що вогнезахищена деревина, яка оброблена покриттям на неоргано-органічній основі, має підвищену втрату маси



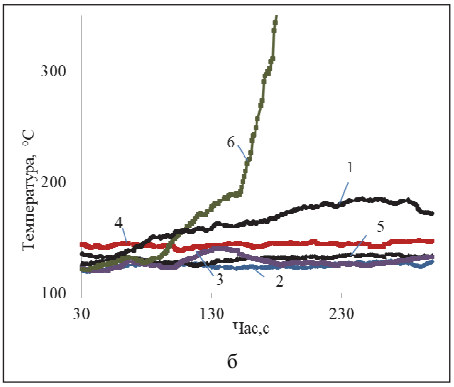


Рис. 1. Результати втрати маси зразків Δm, % (а) і динаміка температури димових газів (б) деревини з вогнезахищеним покриттям із додаванням: 1 – без наповнювачів; 2 – алюмосилікатних мікросфер; 3 – перліту; 4 – базальтової луски; 5 – золи; 6 – металургійного шламу

зразка за температурного впливу та відповідно вищу температуру димових газів.

Деревина з додаванням алюмосилікатних мікросфер, перліту, базальтової луски та золи витримала температурний вплив і належить до важкогорючих матеріалів за показниками втрати маси й наростання температури димових газів. Однак після

1. Результати випробування термічного розкладу покриття

Без наповнювача						
Втрата маси (%) за температури						
100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
2,0	5,0	20,0	40,0	47,0	52,5	54,0
Залишок за 700 °C: 46,0 %						
Характеристика максимумів піків DTG (Tmax,°C / швидкість втрати маси, % хв-1)						
Інтервал	210–655 °C					
Пік	240/0,4	330/4,9	350/3,3	380/2,7	425/1,2	525/0,8
Характеристика ефектів DTA (Tmax, °C / тип ефекту)						
Інтервал	210–670 °C					
Пік	240/ендо	330/ендо	380/ендо	480/екзо	625/екзо	
За додавання перліту						
Втрата маси (%) за температури						
100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
1,1	5,7	19,3	28,4	40,0	44,8	45,6
Залишок за температури 720 °C: 53,7 %						
Характеристика максимумів піків DTG (Tmax,°C / швидкість втрати маси, % хв-1)						
Інтервал	20–580 °C					
Пік	95/0,58	190/1,35	210/1,16	245/2,51	475/1,84	
Характеристика ефектів DTA (Tmax, °C / тип ефекту)						
Інтервал	20–340 °C				340 - 610 °C	
Пік	95/ендо		195/ендо	245/ендо	475/ендо	
За додавання металургійного шламу						
Втрата маси (%) за температури						
100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
3,5	5,5	20,0	42,0	46,5	54,5	55,0
Залишок за 700 °C: 45,0 %						
Характеристика максимумів піків DTG (Tmax,°C / швидкість втрати маси, % хв-1)						
Інтервал	40–640 °C					
Пік	70/0,5	230/0,7	320/4,1	340/3,8	460-565/0,8	
Характеристика ефектів DTA (Tmax, °C / тип ефекту)						
Інтервал	210–670 °C					
Пік	325/екзо	345/ендо	415/екзо	460/екзо	565/екзо	
За додавання золи						
Втрата маси (%) за температури						
100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0,96	1,9	19,5	38,7	45,8	50,0	51.4
Залишок за 680 °C: 49,9 %						

1. Результати випробування термічного розкладу покриття
(продовження)

Характеристика максимумів піків DTG (Tmax,°C / швидкість втрати маси, % хв-1)							
Інтервал		30–210	210–600 °C				
Пік	100/0,27	220/0,34	280/2,1	310/3,9	350/2,7	355/2,4	405/0,88
Характеристика ефектів DTA (Tmax, °C / тип ефекту)							
Інтервал		210–670 °C					
Пік		320/ендо	339/ендо	418/екзо	459/ендо	560/екзо	
За додавання алюмосилікатних мікросфер							
Втрата маси (%) за температури							
100 °C		200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0,5		4,0	14,5	21,8	28,6	35,7	39,5
Залишок за 700 °C: 60,5 %							
Характеристика максимумів піків DTG (Tmax,°C / швидкість втрати маси, % хв-1)							
Інтервал		50–700 °C					
Пік		190/0,9		290/1,6		450/0,8	590/0,6
Характеристика ефектів DTA (Tmax, °C / тип ефекту)							
Інтервал		160–230 °C		230–700 °C			
Пік		190/ендо		340/екзо		470/екзо	590/екзо
За додавання базальтової луски							
Втрата маси (%) за температури							
100 °C		200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0,8		6,6	20,0	26,5	30,5	36,0	40,5
Залишок за 700 0C: 59,5 %							
Характеристика максимумів піків DTG (Tmax,°C / швидкість втрати маси, % хв-1)							
Інтервал		50–700 °C					
Пік		190/0,9		300/1,7		560/0,5	
Характеристика ефектів DTA (Tmax, °C / тип ефекту)							
Інтервал		180–440 °C				440–700 °C	
Пік		195/ендо		280/екзо		470–670/екзо	

додавання металургійного шламу покриття спочатку протидіяло термічному впливу, однак згодом це призвело до підвищення температури і відповідно більшої втрати маси зразка та підвищення температури горіння.

Для визначення області температур, за яких термічна деструкція покриття відбувається найбільш інтенсивно, проводили термогравіметричне дослідження процесів термічної деструкції у динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D (Subasinghe A., Das R., Bhattacharyya D., 2016). Досліджували зразки покриття з додаванням мінеральних добавок в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню – 21 % об.).

Маса зразка – 80 мг, швидкість нагрівання – 10 град/хв, атмосфера – статична повітряна, зразок порівняння – порошок α-корунду, матеріал тиглів – алунд, чутливість гальванометрів: DTA – 250 мкВ, DTG – 500 мкВ, T – температурна крива; DTA – крива диференційного термічного аналізу; TG – крива втрати маси; DTG – крива швидкості втрати маси. У табл. 1 наведено дані щодо термодеструкції покриття у разі додавання наповнювачів.

Отримані термогравіметричні показники дають можливість визначити швидкість термічного розкладу матеріалу за заданої температури та концентрації кисню в навколишньому середовищі і відповідно показати якісну оцінку теплових ефектів, але важливішим завданням є визначення енергії активації термоокислювальної деструкції покриттів.

Розрахунки кінетичних параметрів за кривою ТГ, яке задовільно описує кінетику розкладу твердих речовин, ґрунтується на рівнянні Broido (1969):

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m^n, \qquad (1)$$

де m – маса зразка, яка вступила в реакцію розкладу, мг; n – порядок реакції; k – питома швидкість реакції розкладу матеріалу.

Залежність питомої швидкості розкладу матеріалу від температури описується рівнянням Ареніуса:

$$k = A \cdot e\left(-E/RT\right), \qquad (2)$$

де A – передекспоненціальний множник; E – енергія активації, кДж/моль; R – універсальна газова стійка, кДж/(моль·К).

Для розділених стадій деструкції можливим методом розрахунку енергії активації є метод, у якому показано, що параметр E, за інших рівнозначних умов, є мірою стійкості до термоокислювальної деструкції матеріалу.

Для деревини характерна така схема розкладу:

$$A_{(тв)} \rightarrow B_{(тв)} + C_{(газ)}. \qquad (3)$$

Визначення швидкості реакції розкладу уможливлює рівняння:

$$-\frac{dm}{dT} = \frac{A}{V_{нагр}} \cdot e^{-E/RT} \cdot m^n. \qquad (4)$$

Розрахунок E і n ґрунтується на математичному обробленні даних табл. 1 із використанням залежності:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T}. \qquad (5)$$

У цьому рівнянні Δm – втрата маси (%) за кожної температури в інтервалі розкладу матеріалу, яка є процесом 1-го порядку (n = 1) та за умови лінеарізації залежності:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = \ln\left(\ln 100/\left(100-\Delta m\right)\right) \qquad (6)$$

від температури Т, К.

Значення енергії активації (E) обчислюють за залежністю:

$$E = tg\phi \cdot R. \qquad (7)$$

На рис. 2 наведено графічну залежність швидкості деструкції покриття від оберненої температури, а в табл. 2 наведено значення енергії активації.

Отже, з розрахунку виявлено, що при наповненні високотемпературними добавками енергія активації за термічного розкладу покриття збільшується в 1,5÷4 рази. Тому це покриття можна ефективно використовувати як вогнезахисний засіб.

2. Розраховане значення енергії активації за термічного розкладу покриття при додаванні мінеральних речовин

№ пор.	Покриття	Енергія активації, Е (кДж/моль)
1	без додавання	21,87
2	із додаванням металургійного шламу	34,50
3	із додаванням золи	60,61
4	із додаванням перліту	57,20
5	із додаванням базальтової луски	80,73
6	із додаванням алюмінатних мікросфер	87,55

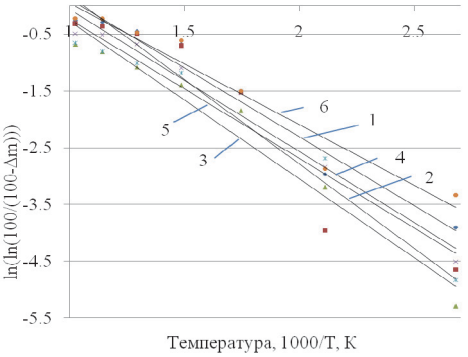


Рис. 2. Графічна залежність швидкості деструкції покриття від оберненої температури за додавання: 1 – алюмосилікатних мікросфер; 2 – перліту; 3 – базальтової луски; 4 – золи; 5 – металургійного шламу

Наявність добавок у кількості 10 % (алюмосилікатні мікросфери, перліт, базальтова луска, металургійний шлам, зола) призводить до зшивання шару пінококсу за рахунок утворення тугоплавких сполук і відповідно до покращення стійкості до полум'я. Вочевидь такий механізм впливу добавок є фактором підвищення енергії розкладу покриття, а відповідно й ефективності теплоізолювання матеріалу

Висновки і перспективи. Вогнезахищена деревина, яка оброблена покриттям на органо-мінеральній основі, має низьку втрату маси зразка за температурного впливу та відповідно нижчу температуру димових газів, тож її можна віднести до важкозаймистих матеріалів.

Додавання добавок (алюмосилікатні мікросфери, перліт, базальтова луска, металургійний шлам, зола) до покриття сприяє підвищенню енергії активації за термічного розкладу покриття в рази за рахунок утворення тугоплавких сполук, які утворюються під час термічного розкладу, та відповідно збільшенню стійкості до полум'я.

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення процесів структуроутворення захисного шару, встановлення взаємозв'язку між складовими і властивостями покриттів та їх оптимізації.

Список літератури

Broido, A. (1969). A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data. J. Polym. Sci, 7 (2), 1761–1773.

But, V. P. (2004). A new approach to firebiosis products from cellulozi. Overvoltage protection, 5, 31–32 [in Russian].

Carosio, F., Kochumalayil, J., Cuttica, F., Camino, G., & Berglund, L. (2015). Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components Mechanisms for Superior Fire Protection Properties. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 7 (10), 5847–5856.

Khalili, P., Tshai, K. Y., Hui, D., & Kong, I. (2017). Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy comp. Composites Part B: Engineering, 114, 101–110.

Leonovich, A. A. (1996). Chemical approach to the problem of perceiving the prevalence of wood materials. Predictable damage to the soles and materials, 3, 10–14 [in Russian].

Subasinghe, A., Das, R., & Bhattacharyya, D. (2016). Study of thermal, flammability and mechanical properties of intumescent flame retardant PP/kenaf nanocomposites. International Journal of Smart and Nano Materials, 7:3, 202–220.

Tsapko, Yu., & Tsapko, A. (2017). Simulation of the phase transformation front advancement during the swelling of fire retardant coatings. Eastern-European Journal Enterprise Technologies, 2/11 (86), 50–55.

Tsapko, Ju., & Tsapko, A. (2017a). Establishment of the mechanism and fireproof efficiency of wood treated with an impregnating solution and coatings. Eastern-European Journal Enterprise Technologies, 3/10 (87), 50–55.

Tsapko, Yu., & Tsapko, A. (2018). Installation of fire fighting efficiency of processed processing solution and coverage. Eastern-European Journal Enterprise Technologies, 4/10 (94), 62–68.

Tychino, N. A. (2002). Features of practical application of fire and bio-protective means for impregnation of wood. Predictable damage to the soles and materials, 6, 38–43.

Yu. V. Tsapko, O. Yu. Tsapko (2019). Influence of high temperature fillers on activation energy of coating for wood protection. *UKRAINIAN JOURNAL OF FOREST AND WOOD SCIENCE, 10(3): 98-105. http://dx.doi.org/10.31548/forest2019.03.098.*

The article reflects the results of research on influence of a number of fillers on weight loss of wood protected with a coating based on inorganic and organic substances in the process of thermal impact. A specific feature was the research of fire retardant efficiency of a coating composition. The solution to this problem was searched for by the standardized methods. The influence of the fillers under conditions of a high-temperature heat flux on the dynamics of weight loss of wood treated with fire retardants was revealed, and the mechanism of the kinetics of the influence of the filler was determined. The latter is characterized by lowering rate and weight loss. Inter alia, for a sample of wood with fire retardant coating containing high-temperature filler a gradual temperature decrease occurs, i.e., the functioning of the coating was noted, and hence, the lowering of smoke formation ability was revealed. To determine the fire retardant efficiency when using high-temperature fillers of coating, the combustibility groups of wood were established by loss of weight and increase of smoke fumes temperature. It was revealed that the treated wood has become a hardly combustible material. The loss of weight of coatings versus temperature was determined as a result of the thermogravimetric analysis. Based on the named analysis, the activation energy was studied under conditions of thermal decomposition of the coatings. It was found that the latter was equal to 21.87 kJ/mole for the coating based on organic and inorganic substances, but in case of introduction of high-temperature substances, it increased three times. This fact makes it possible to draw a conclusion on the expedience of application of fillers based on high-temperature substances for raising the efficiency of coatings based on organic and inorganic substances.

Keywords: *fire resistance, coating, wood, weight loss, temperature, activation energy..*

Отримано: 20.11.2018 р.