

**В. В. БОГДАНОВА, О. И. КОБЕЦ**

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ-АММОНИЯ,  
ПРОЯВЛЯЮЩИХ ОГНЕЗАЩИТНЫЙ И ОГNETУШАЩИЙ ЭФФЕКТ**

*НИИ физико-химических проблем*

*Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Среди компонентов антипиреновых систем для целлюлозных материалов наиболее эффективными являются фосфор-, азотфосфор-, металлфосфорсодержащие соединения [1, 2]. На основании литературных данных и ранее проведенных нами исследований установлено, что фосфаты металлов-аммония (ФМА, где М = Al, Mg, Ca, Zn) могут служить основой огнезамедлительных систем для

лесных горючих материалов (ЛГМ) и торфа. Это связано с тем, что ФМА содержат в своем составе синергическую пару огнегасящих элементов (азот и фосфор); могут быть синтезированы из доступного сырья; температура их термического разложения совпадает с интервалом начала интенсивной термодеструкции защищаемых природных материалов; экологически безопасны, в низких концентрациях действуют на растительные объекты как микроудобрения [3, 4]. К тому же ФМА, полученные из раствора, образуют большое количество соединений, состав и свойства которых в значительной степени возможно регулировать, варьируя соотношения и природу реагирующих веществ, их концентрацию, порядок сливания, длительность взаимодействия, интенсивность перемешивания, температуру, рН среды [5, 6].

Ранее исследованы физико-химические, огнезащитные и огнетушащие свойства по отношению к ЛГМ и торфу огнезащитных (ОС) и огнетушащих (ОТС) суспензий на основе ФМА, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы. Присутствие этих соединений приводит к изменению условий тепло- и массопереноса между конденсированной ( $\kappa$ -фаза) и газовой фазами за счет вспенивания антипиреновых систем при нагревании, расширения температурного интервала образования изолирующих расплавов и карбонизованных слоев (в результате дегидратирующего действия ОС и ОТС на тлеющие горючие материалы), а также более полного выхода летучих азотсодержащих химических ингибиторов пламенных реакций [7, 8]. В качестве объектов сравнения использовали известные суспензии: огнезащитную (Метафосил, ОС1) и огнетушащую (Тофасил, ОТС1).

С целью оптимизации химического состава и физико-химических свойств фосфатов металлов-аммония продолжены исследования по нахождению степени участия продуктов термолитиза композиций на основе ФМА в огнезамедлительных процессах в газовой и  $\kappa$ -фазах при горении природных материалов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ОС и ОТС, представляющие собой устойчивые водные суспензии фосфатов двух-, трехвалентных металлов-аммония в растворе дигидрофосфатов аммония и/или натрия, получали золь-гель методом по ранее описанным методикам [7, 8]. В этих же работах приведены методики определения огнезащитной, огнетушащей эффективности ОС и ОТС по отношению к ЛГМ и торфу.

Теплоизолирующую способность расплавов и вспененных структур ОС и ОТС оценивали по скорости остывания до комнатной температуры разогретой (360 °С) металлической пластины с нанесенной на поверхность огнезащитной или огнетушащей композицией по сравнению с такой же чистой пластиной. Вспенивающую способность определяли по высоте вспененного слоя продуктов прогрева (300—350 °С) ОС и ОТС.

Теплопоглощающие свойства композиций исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке Netzsch STA 449 С путем расчета по площади комплексных пиков эндотермических эффектов суммарной теплоты ( $Q$ , Дж/г), поглощенной в процессе физико-химических превращений ОС и ОТС в интервале температур 20—350 °С при скорости съемки 5 град/мин в атмосфере кислород/азот. Комплексный термический анализ (ДТА, ТГ) композиций проводили на дериватографе системы Paulic—Paulic—Erdey («МОМ», Венгрия) в условиях повышения температуры со скоростью 5 град/мин от 20 до 600 °С на воздухе.

Содержание общего азота определяли микрохромовым методом Тюринга с отгонкой аммиачного азота с водяным паром [9]. Количество улетучивающегося азота определяли по разнице его содержания в исходных и термообработанных образцах.

Вязкость расплавленных ОС (ОТС) оценивали косвенно сравнительным методом по испытаниям на растекаемость согласно ГОСТ Р 50045 (ИСО 4534) [10]. Показатель растекаемости по длине определяли по формуле:  $F_L = L_n / L_1$ , где  $L_n$  — длина растекания испытуемой композиции в интервале температур 350—400 °С, мм;  $L_1$  — длина растекания композиции сравнения, мм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния изменения природы и соотношения исходных реагентов на огнезащитные и огнетушащие свойства композиций в сопоставительном плане исследованы такие физико-химические параметры вновь полученных и известных ОС и ОТС, как теплопоглощение при нагревании, теплоизолирующая способность вспененных структур, растекаемость расплавов. Для этого из серий ОС и ОТС, полученных на предыдущих этапах исследования [7, 8], выбраны пары огнезащитных и огнетушащих композиций, отличающихся природой и/или содержанием соединений щелочноземельных металлов (Ca, Mg), мольным соотношением нейтрализующих агентов ( $\text{NH}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ ), а также по эффективности огнезащитного или огнетушащего действия (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав, огнезащитная и огнетушащая эффективность синтезированных продуктов по отношению к древесине и торфу

Обозначение композиции	Мольные соотношения компонентов композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{MgO} : \text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 :$ $: \text{SiO}_2^* : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{NH}_3 : \text{Na}_2\text{O}$	Эффективность	
		Огнезащитная (древесина), $\Delta t$ , %	Огнетушащая (торф), $\Delta t$ , %
ОС1	0,25 : 0,75 : 0 : 0 : 3,10 : 0,43 : 0 : 5,85 : 0	16,0	—
ОС2	0,25 : 0 : 0 : 0,75 : 3,10 : 0,43 : 0 : 1,34 : 2,7	44,2	—
ОС3	0,25 : 0 : 0 : 0,75 : 3,10 : 0,43 : 0 : 4,50 : 0,82	10,0	—
ОС4	0,25 : 0,25 : 0,25 : 0,25 : 3,10 : 0,43 : 0 : 1,34 : 2,70	42,5	—
ОС5	0,25 : 0,25 : 0,25 : 0,25 : 3,10 : 0,43 : 0 : 4,5 : 0,82	15,2	—
ОТС1	0,25 : 0,75 : 0 : 0 : 5,40 : 0,43 : 0,15 : 13,35 : 0	—	2,7
ОТС2	0,25 : 0,75 : 0 : 0 : 5,40 : 0,43 : 0,15 : 13,35 : 0	—	3,2
ОТС3	0,25 : 0 : 0,75 : 0 : 4,20 : 0,43 : 0,15 : 13,35** : 0	—	2,0

\* Кремнийсодержащий компонент нейтрализующего агента при получении суспензий ОС1—ОС5 и ОТС1 — силикат натрия (жидкое стекло); при получении ОТС2 и ОТС3 использован щелочной нейтрализующий агент на основе природного силиката (трепела).

\*\* Суммарное содержание аммонийного и аминного азота в пересчете на  $\text{NH}_3$ .

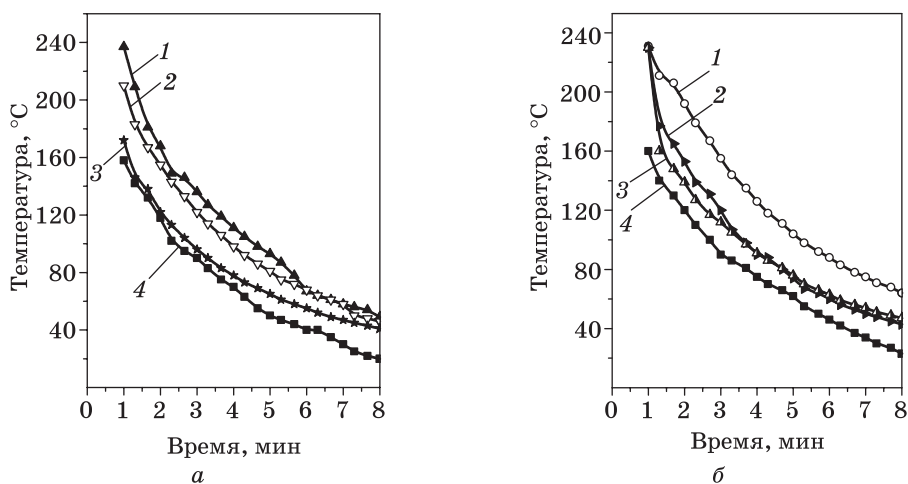
Согласно результатам огневых испытаний исследуемые композиции по возрастанию огнезащитной, огнетушащей эффективности (уменьшению потери массы образцов огнезащитной древесины и торфа) располагаются в ряды:

$$\text{OC2 (OC4)} < \text{OC1} < \text{OC3 (OC5)} \text{ и } \text{OTC2} < \text{OTC1} < \text{OTC3}.$$

При исследовании теплоизолирующей способности ОС и ОТС установлено (см. рисунок), что введение соединений кальция и/или магния в рецептуры композиций, а также увеличение соотношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{NH}_3$  приводят к усилению их вспенивающих свойств (табл. 2). Это способствует возрастанию теплоизолирующей способности новых ОС и ОТС по сравнению с таким же параметром для известных композиций (ОС1 и ОТС1).

Результаты исследования дают основание расположить огнезащитные и огнетушащие композиции по возрастанию их теплоизолирующей способности в следующие ряды:  $\text{OC1} < \text{OC3 (OC5)} < \text{OC2 (OC4)}$  (рис., а);  $\text{OTC1} \approx \text{OTC2} \ll \text{OTC3}$  (рис., б). Из этого следует, что для кальций- и/или магнийсодержащих огнезащитных композиций для древесины и ЛГМ теплоизолирующая способность максимальна при мольном соотношении азот- и натрийсодержащих реагентов  $\text{NH}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1,34 : 2,70$  (ОС2 и ОС4). Среди огнетушащих композиций для торфа магнийсодержащая (ОТС3) обладает самыми высокими теплоизолирующими свойствами. При этом не наблюдается полного соответствия между расположением ОС и ОТС в рядах эффективности и теплоизолирующей способности.

Данные калориметрического (ДСК) и дифференциального термического (ДТА) анализов ОС и ОТС свидетельствуют, что в интервале температур от 20 до 350 °С, соответствующем первой стадии термодеструкции древесины, ЛГМ, торфа, термолиз огнезамедлительных систем происходит в эндотермическом режиме с поглощением тепла (см. табл. 2). На кривых ДТА в этом температурном интервале для каждой из композиций наблюдается серия следующих друг за дру-



Теплоизолирующая способность  
огнезащитных и огнетушащих композиций:  
1 — ОС2 (ОС4); 2 — ОС3 (ОС5); 3 — ОС1 на рис. (а); 1 — ОТС3; 2 — ОТС1;  
3 — ОТС2 на рис. (б); 4 — исходная пластина на рис. (а), (б)

гом эндотермических эффектов, обусловленных термопревращениями (плавление, дегидратация, конденсация) компонентов, входящих в их состав: фосфатов металлов-аммония, дигидрофосфатов аммония и/или натрия [11].

Таблица 2

## Данные ДТА и ДСК, вспенивающая способность синтезированных продуктов

Обозначение композиции	Температуры минимумов эндотермических эффектов ДТА, °С	$\Sigma Q$ , Дж/г	Вспенивающая способность, мм
ОС1	90, 147, 193, 275	168	2,5
ОС2	80, 175, 300, 350	132	6,6
ОС3	90, 182, 294, 350	234	6,0
ОС4	80, 190, 240, 310	112	7,2
ОС5	190, 250, 310, 340	174	6,2
ОТС1	62, 139, 191, 230, 310	172	1,3
ОТС2	85, 190	179	2,6
ОТС3	64, 139, 172, 191, 302, 320	258	4,6

Примечание: интервал температур термопревращений 20—350 °С.

Можно предположить, что на начальном этапе термодеструкции исследуемых огнезащитных горючих материалов (20—350 °С) синтезированные продукты за счет поглощения тепловой энергии в процессе их физико-химических превращений в  $\kappa$ -фазе способны активно отводить тепло с поверхности древесины, ЛГМ и торфа. Вследствие этого может происходить охлаждение зоны реакции и поверхности пиролизующихся природных материалов, что является одним из условий подавления реакций горения твердых горючих материалов. При сопоставлении данных табл. 1, 2 по теплопоглощающей способности ( $\Sigma Q$ ) и эффективности новых и известных ОС и ОТС очевидно, что наиболее эффективные композиции (ОС3, ОТС3) в большей степени способны отнимать тепло, снижая скорость процесса термодеструкции ЛГМ и торфа. Тем не менее нельзя однозначно судить об эффективности исследуемых металлофосфатных систем на основании только усиления теплоизолирующих и теплопоглощающих свойств. Например, огнезащитные композиции для древесины и ЛГМ различной огнезащитной эффективности (ОС1 и ОС5) практически не отличаются по теплопоглощающей способности; для более эффективной известной огнетушащей композиции для торфа (ОТС1) по сравнению с малоэффективной (ОТС2) как теплоизолирующие, так и теплопоглощающие характеристики примерно одинаковы.

При исследовании зависимости изменения огнезащитных и огнетушащих свойств при варьировании природы и соотношения металлосодержащих компонентов огнезамедлительных систем нами показано [7, 8], что существует корреляция между эффективностью ОС и ОТС и суммарным поступлением летучих (в основном азотсодержащих) ингибиторов горения в газовую фазу. При этом высказано предположение, что различия в огнезащитном и огнетушащем действии композиций могут быть обусловлены неодинаковой вязкостью расплавов ОС и ОТС, в ре-

зультате чего в газовую фазу поступает разное количество летучих азотсодержащих соединений, тормозящих химические реакции горения. Для проверки этого предположения определены показатели растекаемости расплавов ОС или ОТС различной эффективности с одинаковым содержанием азота (табл. 3).

Таблица 3

**Сравнительные данные по растекаемости расплавов\*,  
суммарной потере азота и огнезащитной и огнетушащей  
эффективности синтезированных продуктов**

Обозначение композиции	Показатель растекаемости по длине, $F_L$	$\Sigma N$ , г	Эффективность, $\Delta m$ после горения, %
ОС3	2,5	16,30	10,0
ОС5	1,1	16,16	15,2
ОТС2	0,7	17,27	3,2
ОТС3	0,9	20,84	2,0

\* Температурный интервал прогрева 200—500 °С.

Установлено, что из двух огнезащитных композиций для древесины и ЛГМ ОС3 и ОС5 более эффективной (в 1,5 раза) является первая, содержание соединений щелочноземельного металла (кальция), показатель растекаемости расплава и суммарная потеря азота ( $\Sigma N$ ) которой выше по сравнению со второй композицией (ОС5). Большая огнетушащая эффективность по отношению к торфу присуща магнийсодержащей композиции ОТС3 с большим показателем растекаемости расплава и более высоким суммарным выходом газообразных азотсодержащих соединений по сравнению с композицией ОТС2, не содержащей соединений щелочноземельных металлов. Тем самым подтверждено существование связи между растекаемостью расплавов композиций на основе фосфатов металлов-аммония, являющейся характеристикой их вязкости [10, 12], количеством поступающих в газовую фазу химических азотсодержащих ингибиторов горения и огнезащитной и огнетушащей эффективностью ОС и ОТС.

### ВЫВОДЫ

Установлено, что выход азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу при термоллизе (200—500 °С) природных материалов в присутствии огнезащитных и огнетушащих композиций на основе ФМА зависит от вязкости их расплавов, обусловленной варьированием природы, количества и/или соотношения азот- и металлсодержащих компонентов в их рецептуре. Одним из подходов к улучшению огнезащитных, огнетушащих свойств исследуемых систем с одинаковым количеством азота является снижение вязкости расплавов продуктов термоллиза при увеличении содержания щелочноземельных металлов (кальция, магния) для создания в  $\kappa$ -фазе условий для более полного выхода летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу. При этом одновременно достигается изменение условий теплообмена между газовой и  $\kappa$ -фазой за счет усиления теплоизолирующей и теплопоглощающей способностей ОС и ОТС, что вносит дополнительный вклад в их огнезащитную и огнетушащую эффективность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Кодолов В. И.* Замедлители горения полимерных материалов. М. : Химия, 1980. 274 с.
2. *Tian C. M.* // *Termochim. Acta.* 1995. Vol. 253. P. 243—251.
3. *Богданова В. В.* // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Минск : БГУ, 2003. Вып. 2. С. 344—375.*
4. *Богданова В. В., Кобец О. И.* // *Весці НАН Беларусі, сер. хім. нав. 2000. № 3. С. 105—108.*
5. *Продан Е. А., Самускевич В. В.* Стабильность и реакционная способность фосфорных солей. Минск, 1994. 235 с.
6. *Комиссарова Л. Н., Жижин М. Г., Филаретов А. А.* // *Успехи химии.* 2002. Т. 71, № 8. С. 707—740.
7. *Богданова В. В., Кобец О. И., Банасевич Е. В.* // *Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 135—141.*
8. *Богданова В. В., Кобец О. И.* // *Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 125—133.*
9. *Аринушкина Е. В.* Руководство по химическому анализу почв. М., 1970. 487 с.
10. ГОСТ Р 50045—92 (ИСО 4534—80). Эмали стекловидные. Определение характеристик текучести. Испытание на растекаемость: введ. 1993.01.01.
11. *Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М.* Термограммы неорганических фосфатных соединений: справ. Л. : Наука, 1984. 334 с.
12. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976. 232 с.

Поступила в редакцию 29.06.2010.