

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК. 541.64:542.943

Нурмухамедов Мухиддин Захиритдинович

**Синтез и применение фосфор и азот содержащих
олигомеров на основе местного сырья**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра по специальности 5А320405–
Химическая технология высокомолекулярных соединений

Научный руководитель:
д.х.н., проф.

Джалилов А.Т.

**ТАШКЕНТ-2014
ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение	3
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	
1.1. Актуальность получения эффективных олигомерно - огнезащитных составов.....	6
1.2. Методы испытаний огнезащитных составов и веществ.....	15
1.3. Азот -, и фосфорсодержащие олигомерные антипирены для древесины.....	20
1.4. Использование азот и фосфор содержащих соединений в качестве олигомерного антипирена для полимерных материалов.....	25
Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Характеристика исходных веществ.....	32
2.2 Методы синтеза и исследований.....	35
2.2.1. Синтез фосфор-, азот- и бор содержащих олигомерных антипиренов.....	35
2.2.2. Методики исследования некоторых свойств синтезированных олигомерных антипиренов.....	36
Глава 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Синтез и физико-химические свойства олигомерных антипиренов.....	42
3.1.1 Синтез олигомерного антипирена М-1.....	42
3.1.2. Синтез олигомерного антипиренов Б-2.....	43
3.2. Исследование структуры олигомеров.....	44
3.3. Измерение вязкости растворов олигомеров.....	46
3.4. Исследование кинетики термоокислительной деструкции олигомерного антипирена методами ДТА и ТГА.....	47
3.5. Изучение антипиреновых свойств синтезированных веществ.....	51
Выводы	54
Список использованной литературы	55

Введение

Развитие химической промышленности должно в основном базироваться на наиболее полном освоении собственных ресурсов при обеспечении экологической чистоты производства. Необходимо коренным образом перестроить весь химический комплекс, радикально его технически переоснастить [1].

Ислам Каримов

Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов неоднократно в своих докладах, делает ударение на то, что мы должны думать о посткризисном периоде нашего развития, выработке глубоко продуманной долгосрочной Программы целевых проектов по модернизации и техническому обновлению базовых отраслей нашей экономики, внедрению современных инновационных технологий, призванных дать мощный толчок по выходу Узбекистана на новые рубежи, обеспечивающие конкурентоспособность нашей страны на мировом рынке [57,58].

В нашей Республике актуальной является задача создания эффективных олигомерных антипиренов и ингибиторов коррозии на основе местного сырья, а также отходов и побочных продуктов химического и горно-металлургического производств.

Диссертационная работа посвящена актуальнейшей проблеме-созданию экологически безопасных и экономически целесообразных антипиренов ингибиторов коррозии стали на основе местных сырьевых ресурсов.

В настоящее время наиболее распространенным строительным материалом традиционно остается древесина и изделия из нее. Однако наряду с достоинствами, выгодно отличающих ее от других материалов, древесина обладает и недостатками, главными из которых являются легкая воспламеняемость и горючесть.

В связи с этим значение приобретает проблема огнезащиты древесины различными способами, наиболее эффективными из которых являются обработка огнезащитными покрытиями.

Первый способ огнезащиты заключается в нанесении на поверхность защищаемого материала слоя покрытия, эффективность которого определяется физико-химическими свойствами и адгезией к данной поверхности. При местном воздействии кратковременного источника зажигания огнезащитные покрытия затрудняют горение деревянных конструкций, облегчают тушение пожара, а в ряде случаев исключают возможность его возникновения.

Огнезащита способом пропитки заключается во введении в материал специальных веществ - антипиренов. Этот способ обеспечивает защиту деревянных конструкций от возгорания при локальном огневом воздействии в условиях возникновения пожара. В данном случае наблюдается только обугливание материала, которое ограничивается площадью воздействия пламени. К огнезащитным средствам относятся только покрытия I и II группы огнезащитной эффективности. Покрытия I группы обеспечивают потерю массы защищенной древесины в условиях испытания не более девяти процентов (средства, обеспечивающие получение трудногоряемой древесины), а покрытия II группы - потерю массы в пределах от девяти до двадцати пяти процентов (средства, обеспечивающие получение трудновоспламеняемой древесины).

Важнейшие задачи в области огнезащиты древесных материалов являются следующие:

- разработка технологии применения и организация многотоннажного производства доступных экологически безопасных, активно участвующих в образовании материалов, трудновымываемых и эффективных антипиренов для защиты древесных плит и пластиков;

- развитие теоретических основ огнезащиты древесных материалов, в том числе разработка механизма огнезащитного действия, построение

многокомпонентных огнезащитных и огнебиозащитных препаратов, способных выполнять и такие функции как упрочнение;

- разработка методов оценки огнезащищенности древесных конструкций в условиях реальных пожаров и стандартизация методики оценки «антипиренной активности» на базе распространенного современного оборудования;

- разработка методики расчета, экономической эффективности применения огнезащитных древесных материалов и конструкций на предприятиях и в строительстве.

Настоящая диссертационная работа является одним из этапов исследований, проводящийся на кафедре ТВМСП, задачей которой является получение огнезащитных составов на основе продуктов фосфор и азот содержащих олигомеров на основе местного сырья.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Актуальность получения эффективных олигомерно огнезащитных составов.

Древесина играет важную роль в развитии промышленности, архитектуры, создании новых конструкций и оборудования. В настоящее время, несмотря на появление новых синтетических материалов, способных заменить древесину, ее значение для строительства и промышленности не уменьшается [2,3]. Это объясняется тем, что этот материал не только легко поддается механической обработке, но и обладает рядом других ценных свойств, таких как относительно высокая прочность, небольшая плотность, малая теплопроводность. Однако серьезным недостатком древесины, ограничивающим ее конструктивное использование, является повышенная горючесть, обусловленная органической природой материала [5,6].

Главными целями огнезащиты древесины являются:

1. обеспечение невоспламеняемости древесины от энергии малых калорий;
2. снижение скорости распространения огня по поверхности;
3. обеспечение нераспространения огня по поверхности деревянных конструкций на разных стадиях развития пожара [4,5].

Показатели пожароопасный древесных материалов общего назначения.

Основные показатели пожароопасности твердых материалов (а следовательно, и древесных) общего назначения следующие:

- группа горючести;
- температура воспламенения;
- температура самовоспламенения;
- температура тления;
- условия теплового самовозгорания;
- кислородный индекс;
- индекс распространения пламени;
- коэффициент дымообразования;

- показатель токсичности продуктов горения материалов.

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов — совокупность свойств, характеризующих их способность к возникновению и распространению горения.

Следствием горения, в зависимости от его скорости и условий протекания, могут быть пожар (диффузионное горение) или взрыв.

Рассмотрим кратко наиболее важные показатели пожароопасности древесных материалов.

Группа горючести

Группа горючести — классификационная характеристика способности веществ и материалов к горению.

Горение — экзотермическая реакция, протекающая в условиях ее прогрессивного само ускорения.

По горючести вещества и материалы подразделяют на три группы:

- негорючие (несгораемые): вещества и материалы, не способные к горению в воздухе;
- трудногорючие (трудносгораемые): вещества и материалы, способные гореть в воздухе при воздействии источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления;
- горючие (сгораемые): вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

Древесные материалы относятся к группе горючих, при использовании эффективных огнезащитных средств они могут быть переведены в группу трудногорючих. Негорючими древесные материалы быть не могут.

Группу горючести определяют в приборе ОТМ ГОСТ 12.1.044-89.

После испытания вычисляют:

- максимальное приращение температуры (Δt_{\max})

$$\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_0,$$

где t_{\max} — максимальная температура газообразных продуктов горения исследуемого материала, °С; t_0 — начальная температура испытания, равная 200°С.

- потерю массы образца (Δm) в процентах

$$\Delta m = \frac{m_n - m_k}{m_n} 100\%,$$

где m_n — масса образца до испытания, г; m_k — масса образца после испытания, г.

По значению максимального приращения температуры Δt_{\max} и потере массы Δm материалы классифицируют:

трудногорючие $\Delta t_{\max} < 60^\circ\text{C}$ и $\Delta m < 60\%$;

горючие $\Delta t_{\max} \geq 60^\circ\text{C}$ или $\Delta m \geq 60\%$.

Горючие материалы дополнительно подразделяют в зависимости от времени (t) достижения t_{\max} на:

трудновоспламеняемые $t > 4$ мин;

средней воспламеняемости $0,5 \leq t \leq 4$ мин;

легковоспламеняемые $t < 0,5$ мин.

При классификации материалов, пропитанных негорючими составами или с нанесенными на них огнезащитными покрытиями, используют только показатель Δt_{\max} .

Температура воспламенения

Температура воспламенения — наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие

пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение.

Воспламенение — пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления.

Сущность экспериментального метода определения температуры воспламенения заключается в нагревании определенной массы вещества с заданной скоростью, периодическом зажигании выделяющихся паров и установлении факта наличия или отсутствия воспламенения при фиксируемой температуре [7].

Температура самовоспламенения

Температура самовоспламенения — наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных испытаний наблюдается самовоспламенение вещества.

Сущность метода определения температуры самовоспламенения заключается во введении определенной массы вещества в нагретый объем и оценке результатов испытания. Изменяя температуру испытания, находят ее минимальное значение, при котором происходит самовоспламенение вещества.

Температура тления

Температура тления — температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций окисления, заканчивающихся возникновением тления.

Тление — беспламенное горение твердого вещества (материала) при сравнительно низких температурах (400—600°C), часто сопровождающееся выделением дыма.

Кислородный индекс

Кислородный индекс — минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение материала в условиях специальных испытаний.

Значение кислородного индекса следует применять при разработке материалов пониженной горючести и контроле горючести материалов.

Кислородный индекс обозначают сокращенно КИ, единица измерения - % объемные (кислорода в кислород-азотной смеси).

Чем больше значение КИ, тем меньше горючесть материала.

Индекс распространения пламени

Индекс распространения пламени — условный безразмерный показатель, характеризующий способность веществ воспламеняться, распространять пламя по поверхности и выделять тепло.

Определяют индекс распространения пламени в установке, на образцах, которые поджигают пламенем газовой горелки и определяют скорость перемещения фронта пламени по поверхности образца. Обозначают индекс распространения пламени I . I – величина условная, безразмерная.

Коэффициент дымообразования

Коэффициент дымообразования D_m в $m^2 \cdot kg^{-1}$ — показатель, характеризующий оптическую плотность дыма, образующегося при пламенном горении или термоокислительной деструкции (тлении) определенного количества твердого вещества (материала) в условиях специальных испытаний [10,13].

Значение коэффициента дымообразования применяют для классификации материалов по дымообразующей способности.

Различают три группы материалов:

- с малой дымообразующей способностью — коэффициент дымообразования до $50 m^2 \cdot kg^{-1}$ включ.;
- с умеренной дымообразующей способностью — коэффициент дымообразования св. 50 до $500 m^2 \cdot kg^{-1}$ включ.;
- с высокой дымообразующей способностью — коэффициент дымообразования св. $500 m^2 \cdot kg^{-1}$.

Показатель токсичности продуктов горения материалов

Показатель токсичности продуктов горения H_{CL50} , $г \cdot м^{-3}$ — отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50% подопытных животных.

Сущность метода определения показателя токсичности заключается в сжигании исследуемого материала в камере сгорания при заданной плотности теплового потока и выявлении зависимости летального эффекта газообразных продуктов горения от массы материала, отнесенной к единице объема экспозиционной камеры.

Классификация материалов по значению показателя токсичности продуктов горения приведена в таблице 1.

Таблица 1

Класс опасности	H_{CL50} , при времени экспозиции, мин			
	5	15	30	60
Чрезвычайно опасные	До 25	До 17	До 13	До 10
Высокоопасные	25—70	17—50	13—40	10—30
Умеренноопасные	70—210	50—150	40—120	30—90
Малоопасные	Св. 210	Св. 150	Св. 120	Св. 90

Основные представления о горении и огнезащите древесных материалов.

Горение - сложный физико-химический процесс, основой которого является быстро протекающая химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и пламенем [14].

При горении древесных материалов можно выделить следующие стадии:

- нагревание;
- низкотемпературный пиролиз компонентов древесного комплекса;

- выделение летучих продуктов;
- воспламенение летучих продуктов;
- пламенное горение;
- горение твердого (коксового) остатка.

Последнюю стадию называют также тлением.

Стадия пламенного горения для целлюлозных материалов особенно существенна как основной источник тепловыделения. Так, при горении древесины на долю летучих продуктов приходится 80% общего количества выделенного тепла.

Термическое разложение древесины становится заметным при нагревании ее свыше 150°C. При термообработке древесины в пределах 150...250°C протекает реакция дегидратации. При более высоких температурах возникает энергичное разложение древесины, проходящее, главным образом, по радикальному механизму.

Начало экзотермического разложения древесины обычно относят к температуре 270...280°C. При этом процессе выделяется значительное количество тепла.

Наименее термически стабильный компонент древесины - гемицеллюлозы. Так, ксилан разлагается с потерей массы, начиная с 160...170°C. При этих температурах проходят как экзотермические реакции частичного гидролиза, так и экзотермические процессы уплотнения макромолекул. Максимальная скорость выделения летучих продуктов зафиксирована при 240°C [15,16].

Процесс термического разложения древесины и ее компонентов сопровождается образованием значительного количества химических соединений, в продуктах термического разложения древесины обнаружено свыше 200 соединений. Углеводная часть вносит вклад в образование тепла на стадии пламенного горения, тогда как лигнин обуславливает, главным образом, стадию горения твердого остатка. Горение коксового остатка

представляет собой взаимодействие углерода с кислородом с образованием окиси и двуокиси углерода.

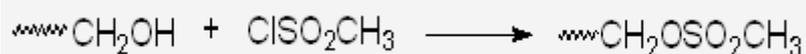
Для огнезащиты чаще всего используют состав, компоненты которого комплексно препятствуют горению:

- в твердой фазе, изменяя процесс разложения целлюлозного материала;
- в газовой фазе, препятствуя окислению продуктов разложения.
- при тлении, ингибируя экзотермический процесс окисления углерода до углекислого газа.

Огнезащитное действие в твердой фазе.

Основной причиной горючести целлюлозных материалов считают разложение промежуточно образующегося левоглюкозана с выделением горючих летучих продуктов.

Создавая условия, задерживающие или полностью исключаящие образование левоглюкозана, можно устранить их воспламенение. Исследованиями установлено, что модификация первичных гидроксильных групп при шестом углеродном атоме в макромолекуле целлюлозы предотвращает образование левоглюкозана при термическом разложении целлюлозы. Так, например, замещение первичных гидроксильных групп метиловыми группами значительно уменьшает образование левоглюкозана:



Такая модификация эффективна для предотвращения стадии пламенного горения.

Для подавления последующего тления требуется введение дополнительно фосфорсодержащего реагента [19,23].

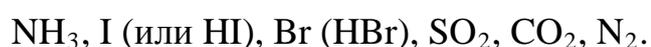
Воспламенение в газовой фазе ингибируется введением в композицию добавок, разлагающихся при повышении температуры на акцепторы свободных радикалов $\text{HO}\cdot$; $\text{H}\cdot$; $\text{O}\cdot$. В этих условиях скорость развития цепной реакции горения понижается ниже критического значения и процесс горения прекращается.

Ингибирование горения в газовой фазе.

Эффективным способом предотвращения горения является уменьшение местной концентрации горючих летучих продуктов термического разложения компонентов древесины и снижение концентрации кислорода воздуха, необходимого для их горения [20].

Такое уменьшение горючести называют эффектом самозатухания. Достигается он введением в зону горения газообразных продуктов, не поддерживающих горения - огнегасящих газов.

По эффективности огнегасящего действия газы располагаются в порядке уменьшения их эффективности следующим образом:



Наиболее эффективен аммиак, поэтому для огнезащитной обработки древесины широко применяют соли аммония, которые при нагревании разлагаются с выделением аммиака.

Ингибирование стадии тления.

Для эффективной огнезащиты целлюлозных материалов требуется не только исключение пламенного горения, но и предотвращение последующего тления, т.е. беспламенного горения карбонизованного остатка, который образуется при огнезащите в увеличенном масштабе [21,23].

Наиболее эффективные ингибиторы процесса тления - фосфаты. При температуре $800\text{...}900^\circ\text{C}$ фосфаты дегидратируют до оксида фосфора, которая образует стекловидный расплав и предотвращает доступ кислорода в зону горения. В результате ингибируется экзотермический процесс окисления

углерода до углекислого газа, температура падает ниже критической и процесс тления затухает [6].

Древесина-это горючий материал. Для защиты ее от горения нужны специальные огнезащитные составы-антипирены, различные составы которых будут рассмотрены в следующих главах.

1.2 Методы испытаний огнезащитных составов и веществ

Для снижения пожарной опасности материалов широко применяются огнезащитные составы и вещества. Огнезащитные составы и вещества для древесных материалов (ОЗСВ) – составы, вещества (смесь веществ) или материалы, обладающие требуемой огнезащитной эффективностью и специально предназначенные для огнезащитной обработки различных объектов из древесины и материалов на ее основе.

Огнезащитные составы – это многокомпонентные смеси различных веществ.

Индивидуальные огнезащитные вещества обычно называют антипиренами.

Общие требования к ОЗСВ для древесины и материалов на ее основе и методы их испытаний установлены НПБ 251-98 (НРБ – нормы пожарной безопасности).

В НПБ 251-98 изложены три метода определения огнезащитной эффективности ОЗСВ:

1) метод определения огнезащитной эффективности – является классификационным и применяется при установлении группы огнезащитной эффективности и сертификационных испытаниях ОЗСВ для древесины и материалов на ее основе; метод изложен также в межгосударственном стандарте ГОСТ 16363-98 «Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств».

2) метод определения устойчивости к старению - применяется при сертификационных испытаниях ОЗСВ, для которых заявитель устанавливает гарантийный срок эксплуатации более одного года;

3) контрольный метод определения огнезащитной эффективности - применяется при проведении контроля качества ОЗСВ и не может применяться для целей сертификации.

Определение огнезащитной эффективности

Определение огнезащитной эффективности ОЗСВ проводится на образцах древесины сосны. Образцы в виде прямоугольного бруска с поперечным сечением 30х60 мм и длиной 150 мм, влажность не более 15%. На образцы со всех сторон наносят покрытие из испытываемого ОЗСВ или пропитывают образцы испытываемым раствором ОЗСВ согласно имеющейся ТД и высушивают.

Испытания подготовленных образцов проводят в установке (рис. 1).

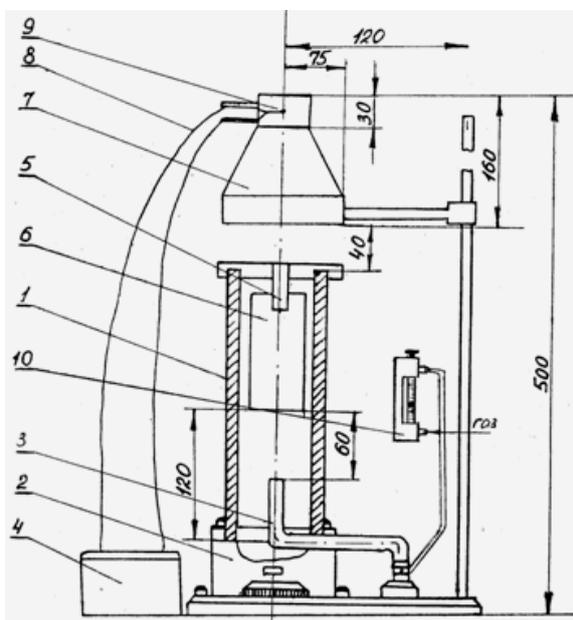


Рисунок.1. Установка для определения огнезащитной эффективности покрытий и пропиток: 1 — керамический короб; 2 — металлическая подставка; 3 — газовая горелка; 4 — ротаметр; 5 — держатель образца; 6 — образец; 7 — зонт; 8 — термоэлектрические преобразователи; 9 — верхний патрубок зонта; 10 — потенциометр КСП-4.

В начале испытаний зажигают газовую горелку и регулированием расхода газа устанавливают температуру, регистрируемую термопарой, 200°С.

Испытываемый образец, закрепленный в держателе, опускают в керамический короб, одновременно включают секундомер. Образец держат в пламени горелки в течение 2 мин. Через 2 мин подачу газа в горелку прекращают и оставляют образец в приборе для остывания до комнатной температуры.

Остывший образец древесины извлекают из керамического короба и взвешивают.

Вычисляют потерю массы образца (Р) в процентах по формуле:

$$P = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1}$$

где m_1 - масса образца до испытания, г;

m_2 - масса образца после испытания, г.

По результатам испытания устанавливают группу огнезащитной эффективности испытанного ОЗСВ при данном способе его применения:

при потере массы не более 9% устанавливают I группу огнезащитной эффективности;

при потере массы более 9%, но не выше 25%, устанавливают II группу огнезащитной эффективности;

при потере массы более 25% считают, что данное ОЗСВ не обеспечивает огнезащиты древесины и не является огнезащитным.

Для исследовательских целей предназначен экспресс-метод испытания защитных средств для древесины, установленный межгосударственным стандартом ГОСТ 30028.3-93.

Экспресс-метод испытания огнезащитающей способности

Сущность метода заключается в определении потери массы и продолжительности самостоятельного горения пламенем и тлением образцов древесины, пропитанных защитными средствами, при огневом испытании.

Испытания проводят на образцах, изготавливаемых из прямослойной воздушно-сухой древесины заболони сосны с плотностью 0,45—0,55 г/см³.

Огневые испытания образцов проводят в установке (рис. 2).

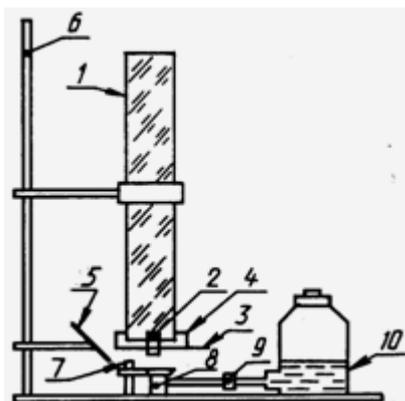


Рисунок. 2. Установка для сжигания образцов:

1 — труба из кварцевого стекла с внутренним диаметром 90 мм, толщиной стенки 5 мм и длиной 800 мм; 2 — образец древесины; 3 — игла для крепления образца; 4 — держатель иглы; 5 — зеркало; 6 — штатив; 7 — заслонка; 8 — устройство для поджигания; 9 — шланг с зажимом; 10 — емкость для спирта.

Образец накалывают в центре шилом и навешивают на острие иглы 3, находящейся в трубе из кварцевого стекла 1, так, чтобы он был расположен по центру трубы и устройства для поджигания 8. Расстояние нижнего обреза трубы от устройства для поджигания — 25 мм. Устройство для поджигания образца древесины наполняют денатурированным спиртом ниже верхнего его обреза на $(1 \pm 0,2)$ мм. Во время испытания уровень спирта в устройстве должен быть постоянным. Поджигают спирт, включают секундомер, через 20 с осторожно, чтобы не сбить пламя с образца древесины 2, перекрывают устройство для поджигания заслонкой 7 и наблюдают за самостоятельным

горением образца древесины. С помощью секундомера фиксируют длительность самостоятельного горения образца древесины пламенем и тлением.

По окончании горения несгоревшие остатки образца древесины осторожно без потерь снимают с острия иглы и взвешивают в бюксе с погрешностью не более 0,02 г.

Защитное средство испытывают не менее чем при пяти поглощениях. По результатам испытаний строят график зависимости потери массы от поглощения ОЗСВ:



Рисунок. 3.

По графику определяют поглощение, обеспечивающее потерю массы образцов древесины при горении.

По значению этого поглощения устанавливают класс огнезащитающей способности защитных средств в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2

Поглощение защитного средства, обеспечивающее потерю массы 25 %, кг/м³	Класс огнезащитающей способности защитного средства
Не более 30	I
Более 30, но менее 50	II
50 и более	III

1.3 Азот - фосфорсодержащие антипирены для древесины

В настоящее время при разработке огнезащитных средств чаще всего учитывается только один показатель пожарной опасности – горючесть.

Для огнезащиты чаще всего используют состав, компоненты которого комплексно препятствуют горению:

- в твердой фазе, изменяя процесс разложения целлюлозного материала;

- в газовой фазе, препятствуя окислению продуктов разложения.

Наиболее эффективными с точки зрения обеспечения огнезащиты в твердой фазе и при тлении являются фосфорсодержащие соединения способные при нагревании разлагаться с образованием фосфорной кислоты. Наличие фосфорной кислоты изменяет отношение CO/CO_2 в направлении ингибирования прямого окисления углерода в CO_2 , снижая в значительной мере экзотермический эффект процесса [25,28].

Неорганические фосфаты – соединения, подавляющие процесс тления целлюлозы. Фосфорная кислота начинает обезвоживаться при $213^{\circ}C$, превращаясь в пиррофосфатную кислоту $H_4P_2O_7$, которая медленно при $800^{\circ}C$ переходит в метафосфорную HP_2O_3 , таким образом, указанные соединения не улетучиваются при температуре активного тления ($500... 700^{\circ}C$). Под влиянием введенного в целлюлозосодержащие материалы фосфора изменяется механизм их термораспада. Превращения целлюлозы в присутствии фосфора характеризуются более низкотемпературным началом деструкции, увеличением выходов угля и воды при меньшем выделении летучих продуктов распада, в том числе горючих (оксид углерода, левоглюкозан и др.). Антипиренный эффект фосфорной кислоты по отношению к древесному комплексу обусловлен в основном резким изменением механизма термических превращений углеводной части древесного комплекса. Она катализирует реакцию дегидратации целлюлозы. В результате этого снижается эффективная энергия активации процесса

дегидратации, понижается температура ее начала, увеличиваются скорость образования и количество выделяющейся воды [5,21,24].

При совместном использовании азот и фосфорсодержащих соединений наблюдается синергический эффект в достижении целей огнезащиты, т.е. действие подобных составов выше нежели эффективность составов в которых используются только фосфор или только азотсодержащие соединения. Синергизм системы азот-фосфор объясняют образованием в процессе термического разложения связей P-N, облегчающих фосфорилирование и усиливающих действие антипиренов как катализаторов дегидратации [29,30].

Состав для огне- и биозащиты древесины на основе фосфорсодержащего и азотсодержащего органического антипирена, содержащего смесь продуктов реакции эквимольных количеств фосфорилирующего агента с карбамидом, отличается тем, что в качестве фосфорилирующего агента применяют фосфористую кислоту, причем необходимую вязкость состава получают добавлением в него воды. Состав дополнительно содержит 0,1-0,5 мас.% поверхностно-активного вещества неионогенного типа [32,54].

Существенным недостатком составов содержащих азот и фосфор является то, что они способствуют выщелачиванию низкомолекулярной части и обесцвечиванию древесины. Это препятствует использованию ее в качестве декоративного материала [33,35].

Для устранения этого недостатка необходимо использовать комплексные огнезащитные составы, в качестве которых в настоящее время большое распространение получили многокомпонентные системы. Данные составы наряду с катализатором дегидратации и карбонизации органической составляющей древесины (фосфорсодержащие соединения), и газообразователя (азотсодержащие соединения) содержат полимерную пленкообразующую основу [36,37,39].

Преимуществом подобных комплексных систем является их способность из относительно тонкого покрытия, при воздействии высокой температуры образовывать защитный вспученный слой предотвращающий доступ огня к поверхности защищаемого материала, и замедляющий его прогрев. В 1948 г. был запатентован способ огнезащиты целлюлозных тканей на основе композиции, состоящей из ортофосфорной кислоты и карбамида. Способ позволяет с помощью термического воздействия при температуре 175°С провести реакцию этерификации 10-15% групп ОН целлюлозы и получить стойкую к стиркам огнезащищенную целлюлозу. В последующем карбамид был заменен на цианамид и дициандиамид [40,55].

В докладе [31,56] проводится сравнительная оценка трех азот-фосфорсодержащих антипиренов для целлюлозных материалов (ОСТМ-2000, Пироватекс, Т-2). По результатам проведенных экспериментов наилучшие результаты проявил огнезащитный состав «ОСТМ-2000», он обладает наилучшим огнезащитными свойствами, при воздействии источника воспламенения имеет наименьшую площадь обугленного участка, не ухудшая прочностные показатели материала. Подобные водные растворы и сейчас широко используются при получении огнезащитных средств для древесины, примером такого состава является ОЗС «Терминус-11» разработанный на кафедре технологии переработки пластических масс Уральского государственного лесотехнического университета (УГЛТУ) совместно с ЗАО ТД «Уралпромсервис». Огнебиозащитный состав «Терминус-11» представляет из себя водный раствор карбамида, азот-фосфорсодержащих соединений органической и неорганической природы и биоцидных добавок [6,5,32,33]. Также были созданы огнезащитные составы Терминус 11, 12, 13, 14. Физико-химические показатели составов приведены в таблице 3. Огнезащитные составы Терминус 11, 12, 13, 14 были сертифицированы по НПБ 251-98 ГУ ГОЧС Свердловской области, результаты сертификационных испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 3

Физико-химические показатели огнезащитных составов

Показатель	Терминус-11	Терминус-12	Терминус-13	Терминус-14
Внешний вид	Прозрачная бесцветная или окрашенная в светло-коричневый цвет жидкость	Прозрачная жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета	Прозрачная бесцветная или слабоокрашенная жидкость	Прозрачная бесцветная или окрашенная в желтые цвета жидкость
Плотность, г/см ³	1,19 – 1,22	1,19 – 1,22	1,05 – 1,15	1,19 – 1,22
Условная вязкость по вискоз. ВЗ-246 с соплом 4 мм при темп. (20±2) °С, с	12 - 15	12 - 15	12 - 15	12 - 15
рН раствора	6,5 – 7,5	6,5 – 7,5	2 – 3	1 – 2

Таблица 4

Результаты сертификационных испытаний в лаборатории ГУ ГОЧС Свердловской области

Состав	Расход состава для группы огнезащитной эффективности, г/м ²	
	I группа	II группа
Терминус-11	350	75
Терминус-12	350	75
Терминус-13	150	75
Терминус-14	100	75

Как видно из приведенных данных, составы марки ТЕРМИНУС® имеют высокую огнезащитную эффективность при низком расходе. Расход составов Терминус-11 и 12 для получения I группы огнезащитной эффективности составляет 350 г/м², что сравнимо с расходом наиболее эффективных известных огнезащитных составов. Для получения I группы огнезащитной эффективности достаточно 2-3 кратной обработки с промежуточной естественной сушкой слоев в течение 4-6 ч.

Терминус-13 относится к группе органорастворимых огнезащитных составов и содержит органический растворитель. Как следствие, особенностью состава является его высокая водостойкость, что позволяет применять для защиты древесины, эксплуатируемой в условиях высокой влажности.

Уникальным по расходу для I группы огнезащитной эффективности (100 г/м²) является Терминус-14 [6].

Первой работой обобщившей достижения в области получения вспучивающихся огнезащитных покрытий по древесине, пожалуй, можно назвать статью опубликованной в 1971 году в журнале «J. Fire&Flammability» [5,34].

1.4. Использование азот и фосфор содержащих соединений в качестве антипиренов для полимерных материалов

Горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс (схема 1), включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов:

- 1) газообразным веществам (горючим и негорючим)
- 2) твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным).

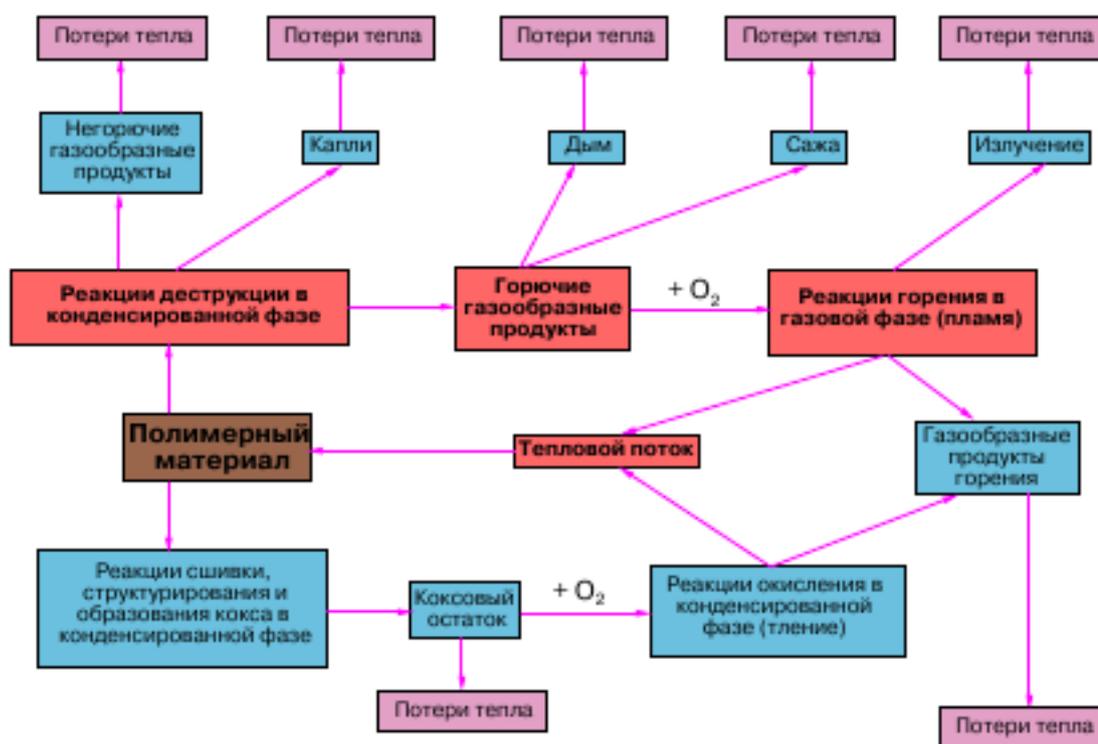


Схема 1. Схема горения полимерных материалов.

При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и пр. Специфической особенностью химии пламен, является наличие сложного пространственного распределения

температуры и концентраций исходных и промежуточных веществ и продуктов, а также для большинства полимеров (тем более для полимерных материалов) – наличие огромного числа разнообразных продуктов деструкции как в конденсированной, так и в газовой, предпламенной области. Все это чрезвычайно затрудняет экспериментальные исследования и создание строгих количественных теорий процессов горения полимеров, которые бы учитывали все химические и другие особенности конкретных систем[46].

Для горения большинства полимерных материалов характерны некоторые общие качественные закономерности.

Процессы горения полимеров делятся на обычное газовое и гетерогенное горение, или тление. В первом случае большая часть тепла, ответственного за поддержание самостоятельного химического превращения, выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимера. При этом область максимальной скорости выделения тепла (газовое пламя) обычно отстоит от поверхности на расстояние порядка миллиметров и более в зависимости от конкретных условий горения. Поверхность полимера в таком случае оказывается значительно холоднее области газового пламени. Температуры поверхности составляют 400 – 650 °С, а максимальные температуры в газовой фазе достигают 1100 – 1200 °С и более. При тлении же все тепло выделяется, главным образом, в поверхностном слое конденсированной фазы, где и наблюдаются максимальные температуры (800 – 900 °С) [50,51].

При горении органических полимерных материалов окислителем является кислород воздуха, а горючим – водород и углеродсодержащие газообразные продукты деструкции полимера, которые в результате окисления превращаются в воду и углекислый газ или – при неполном окислении – в угарный газ (CO). Потoki горючего и окислителя в этом случае пространственно разделены, и химическая реакция их взаимодействия обычно лимитируется подачей реагентов к пламени диффузией или

конвекцией. Газовое пламя носит тепловой характер, то есть его существование определяется наличием достаточно большого теплового эффекта при сгорании продуктов деструкции полимера и сильной температурной зависимостью скорости реакции окисления (большого значения эффективной энергии активации). При горении полимеров наблюдаются критические явления, характерные вообще для процессов горения. Снижение температуры пламени по тем или иным причинам приводит к скачкообразному переходу от одного режима окисления – горения – к другому – очень медленному окислению. Эти режимы различаются между собой по скоростям на многие порядки. Поэтому можно говорить о существовании критических условий, определяющих границы возможного горения данного материала. Следует отметить, что эти условия зависят от геометрии образцов и пламени, температуры полимера и газовой среды и не являются абсолютными характеристиками данного материала.

Одним из наиболее характерных примеров практического использования критических явлений при горении полимеров является экспериментальный метод оценки их горючести, впервые предложенный английским ученым Мартином. Образец в форме длинных брусков или цилиндров диаметром около 10 мм помещают в вертикальную трубу, в которую снизу подают кислород и азот в различном соотношении. Образец поджигают сверху специальной газовой горелкой, после чего горелку убирают, и образец либо продолжает самостоятельно гореть, сгорая практически до конца, либо быстро затухает. Такие опыты проводят при различном составе газовой атмосферы, то есть различном соотношении кислорода и азота. Критическая концентрация кислорода в смеси (в об. %), выше которой самостоятельное горение возможно, а ниже нет, называется кислородным индексом (КИ) и характеризует горючесть данного материала.

Физическая суть метода заключается в том, что при уменьшении концентрации кислорода растет расход тепла на нагрев инертного газа – азота, уменьшается температура пламени и достигаются критические условия

горения. В настоящее время этот метод широко используется экспериментаторами во всем мире [41].

Анализ процесса горения, приведенный на схеме 1, позволяет понять и возможные пути снижения горючести полимерного материала. В большинстве случаев невозможно добиться того, чтобы органический полимер стал абсолютно негорючим материалом и не сгорал в интенсивном огне (пожаре). Однако большинство пожаров возникает от малокалорийных источников тепла и огня – сигарет, спичек, свечей, короткого замыкания. Поэтому очень важно понизить горючесть полимера, чтобы он медленнее загорался, медленнее распространялось пламя, а для загорания требовались бы более жесткие условия (более высокие значения температур, потока энергии и т.д.).

Классификация веществ замедляющих горение полимерных материалов

Вещества, замедляющие горение материалов, можно классифицировать:

- 1) по виду веществ, замедляющих горение;
- 2) по назначению;
- 3) по механизму действия в материале;
- 4) по основному действующему элементу или группировке в замедлителе горения или модифицирующем агенте.

Классификация веществ, замедляющих горение, приведена ниже.

По виду веществ, замедляющих горение:

1. Замедлители горения (первичные или основные; активаторы или синергисты; вещества, изменяющие физическую картину процессов горения);

2. Смеси замедлителей горения или антипирирующие составы, синергические смеси;

3. Антипирирующие модификаторы.

По назначению:

1. Вещества общего назначения;

2. Вещества, применяемые для отдельных видов материалов (резин, тканей, пенопластов, пластмасс и других материалов);

3. Вещества, используемые для отдельных полимеров или классов полимеров.

По механизму действия:

1. Катализаторы коксования; вещества, способствующие образованию на поверхности материала кокса;

2. Ингибиторы горения (в газовой фазе);

3. Вещества, снижающие температуру поверхности материала.

По основному действующему элементу или группировке:

1. Фосфор-, азот-, галоген-, серо-, бор-, сурьму- кремнийсодержащие соединения.

2. Вещества, содержащие фосфор и галоген, или фосфор и азот, или другие два или более действующих элементов или группировок (комбинированные соединения).

3. Вещества, содержащие аллильные группы, гетероциклы, пероксидные группы и другие группировки, способствующие процессам сшивания, коксования.

4. Вещества, содержащие связанную воду, карбонаты и другие соединения, разрушение которых сопровождается фазовыми переходами (гидроксиды алюминия или других металлов, бораты и карбонаты металлов щелочноземельных).

3. Комплексные соединения, оксиды и соли металлов переменной валентности, способствующие коксованию (соединения Fe, Cu, V и др.).

Мировой рынок

Текущее состояние мирового рынка антипиренов определяется двумя основными факторами: применением норм международной, региональной и национальной пожарной безопасности. С каждым годом требования к пожарной безопасности полимерных материалов становятся более строгими

в связи с растущим объемом их потребления. Государственным регулированием, осуществляющим контроль и надзор за экологической обстановкой и здоровьем человека. Под такой контроль попадают все вредные и токсичные вещества, в частности, галогенсодержащие соединения и триоксид сурьмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ литературных данных показывает перспективность синтеза и применения в качестве огнезащитных средств для древесины и полимерных композиционных материалов азот- и фосфорсодержащих соединений.

До сих пор пожары приносят огромный материальный ущерб, исчисляемый десятками миллиардов долларов в год, в них гибнут десятки тысяч людей. Роль современных древесины и полимерных материалов в этом особенно существенна. Поэтому поиски путей, ограничивающих горючесть полимеров и уменьшающих выделение дыма и токсичных продуктов при горении, продолжаются во всем мире и на это тратятся значительные финансовые и интеллектуальные средства. Отметим один важный момент. Многие способы ингибирования процессов горения основаны на введении в материал добавок (антипиренов), содержащих атомы хлора или брома, или на химической модификации полимеров также путем введения в них хлора или брома. В то же время сейчас уже однозначно установлено, что эти элементы, попадая в атмосферу, способствуют разрушению озонового слоя Земли. Поэтому одной из главных задач современного древесины и полимерного материаловедения является разработка без галоидных способов снижения горючести. Таким образом, основные перспективы развития рынка олигомерного антипиренов связаны с неорганическими без галогенсодержащими материалами.

2. Методическая часть.

2.1 Характеристика исходных веществ.

Все использованные вещества перед употреблением тщательно очищались.

Мочевина – Мочевина (карбамид) — химическое соединение, диамид угольной кислоты. Белые кристаллы, растворимые в полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке).

Физико-химические показатели мочевины

Наименование показателей	Нормы
Состояние	белые кристаллы
Плотность	1,32 г/см ³
Температура плавления	132.7 °С
Температура кипения	с разложением 174 °С
Растворимость в воде	51,8 (20 °С)

Борная кислота (ортоборная кислота) — слабая кислота, имеющая химическую формулу H_3BO_3 . структура плоского слоя в ортоборной кислоте. Бесцветное кристаллическое вещество в виде чешуек без запаха, имеет слоистую триклинную решетку, в которой молекулы кислоты соединены водородными связями в плоские слои, слои соединены между собой межмолекулярными связями ($d= 0,318$ нм).

Физико-химические показатели борной кислоты

Наименование показателей	Нормы
Состояние	Твёрдое
Плотность	1,435 (15 °С)
Температура плавления	170.9 °С
Температура кипения	300 °С
Растворимость в воде	4.72 (20 °С)

Формалин (CH₂O) - водный раствор формальдегида (обычно 37-40%-ный), содержащий 6-15% метанола (ингибитор полимеризации формальдегида). Формалин - бесцветная жидкость с характерным острым запахом, при стоянии мутнеет из-за выпадения белого осадка параформальдегида. Устойчивости при хранении способствует повышение температуры. Формалин - источник формальдегида, дезинфицирующее и дезодорирующее средство, его используют для сохранения анатомических препаратов, дубления кож, для бальзамирования.

Физико-химические показатели формалина

Наименование показателей	Нормы
Содержание формальдегида	33,3
Плотность, кг/м ³	1,1109-1,0764 (18 °С)
рН	2,8-4,0
Показатель преломления	1,3766-1,3776

Меламин (1, 3, 5-триазино-2, 4, 6-триамин) — бесцветные кристаллы, малорастворимые в воде. Растворим в воде (0,5% по массе при 20°С, 4% при 90°С), не растворим в органических растворителях. Меламин — основание, с кислотами образует соли (C₃H₆N₆×HCl и др.), разлагающиеся при нагревании. В жидком аммиаке с амидами щелочных металлов меламин образует как продукты присоединения C₃H₆N₆•MNH₂ так и соли, M₃C₃H₃N₆ (M - металл).

Физико-химические показатели меламин

Наименование показателей	Нормы
Плотность	1.574 г/см ³
Температура плавления	345 (разл)
Растворимость в в воде при 20°С	0.31 г/100 мл

Ацетон (диметилкетон, 2-пропанон)— органическое вещество, имеющее формулу $\text{CH}_3\text{—C(O)—CH}_3$, простейший представитель насыщенных кетонов.

Физико-химические показатели ацетон

Наименование показателей	Нормы
Состояние	бесцветная подвижная летучая жидкость с характерным резким запахом
Плотность	0,7899 г/см ³
Температура плавления	–95 °С
Температура кипения	56,1 °С
Показатель преломления	1,3588

Этанол— (этиловый спирт, метилкарбинол, винный спирт или алкоголь, часто в просторечии просто «спирт») — одноатомный спирт с формулой $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (эмпирическая формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), другой вариант: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$, второй представитель гомологического ряда одноатомных спиртов, при стандартных условиях летучая, горючая, бесцветная прозрачная жидкость.

Физико-химические показатели этанол

Наименование показателей	Нормы
Состояние	бесцветная подвижная летучая жидкость
Плотность	0.7893 г/см ³
Температура плавления	-114.3 °С
Температура кипения	78.4 °С
Показатель преломления	1.3611
Растворимость в воде	Неограниченно

2.2. Методы синтеза и исследований.

2.2.1. Синтез фосфор и азот содержащий олигомер.

Реакция взаимодействия Бор содержащих соединении с формалином и аддукт мочевиной (М-1).

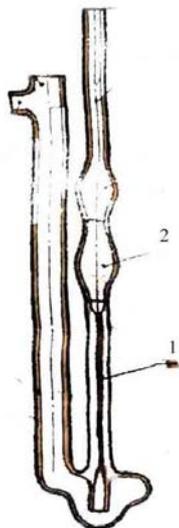
В трехгорлой колбе емкостью 200 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, растворяют 31,5г (0,40 моля) борсодержащие соединении в 150 мл воды. К раствору добавляют 37,5 г (1,17 моля) формалин и смесь нагревают до кипения в течение 1 часа при перемешивании. К этому раствору в течение 1 часа при перемешивании приливают 37,5 г (0,40 моля) – аддукт мочевины при 90⁰С. Реакционную смесь нагревают при 90⁰С ещё 1 час, затем дают охладиться и сушат на открытом воздухе или в термощкафу до постоянной массы. Выход целевого продукта 80 %.

Реакция взаимодействия Бор содержащих соединении с формалином и аддукт меламина (Б-2).

В трехгорлой колбе емкостью 200 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, растворяют 28,5г (0,30 моля) борсодержащие соединении в 150 мл воды. К раствору добавляют 30,5 г (1 моля) формалин и смесь нагревают до кипения в течение 1 часа при перемешивании. К этому раствору в течение 1 часа при перемешивании приливают 37,5 г (0,40 моля) – аддукт меламина при 90⁰С. Реакционную смесь нагревают при 90⁰С ещё 2 час, затем дают охладиться и сушат на открытом воздухе или в термощкафу до постоянной массы. Выход целевого продукта 76 %.

2.2.2. Методики исследования некоторых свойств синтезированных олигомерного антипирена

Измерение вязкости растворов в зависимости от концентрации



Для измерения вязкости растворов используется капиллярный вискозиметр Уббелоде. В левое колено вискозиметра впаяны капилляр 1 и полый шарик 2. Сверху и снизу шарика нанесены метки. Путем разбавления исходного раствора приготавливают растворы различной концентрации. Если в задании указан исходный раствор желатина или в воде, разбавление производится водой, если раствор каучука бензолом. Измерение вязкости начинают с самого разбавленного раствора исследуемого жидкости. В правое колено вискозиметра вводят 15 мл ($D=0,86$ мм) исследуемого жидкости. При помощи резиновой трубки 2 и груши жидкость засасывают колено вискозиметра на столько: чтобы ее верхний мениск был несколько выше верхней метки, дают жидкости стечь из расширения через капилляр и секундомером измеряют время прохождения жидкости от верхней до нижней метки. Перед началом опыта необходимо (растворитель-вода или бензол). Измеряют время протекания растворов, начиная с самого разбавленного.

Для характеристики вязкости раствора пользуются величинами:

1) относительной вязкости, 2) удельной вязкости, 3) приведенной вязкости, 4) характеристической вязкости.

1. Относительная вязкость-величина, равная отношению вязкости исследуемого растворителя, измеренных в одинаковых условиях:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0};$$

-вязкость раствора, η_0 - вязкость растворителя, ρ - плотность раствора, ρ_0 - плотность растворителя, τ - время истечения раствора, τ_0 - время истечения растворителя. Так как концентрация используемых растворов обычно

невелика, можно приближенно считать, что плотности раствора и растворителя одинаковы, что позволяет заменить отношение вязкости раствора и растворителя отношением времен истечения:

2. Удельная вязкость “ $\eta_{уд}$ ”

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1;$$

3. Приведенная вязкость “ $\eta_{прив}$ ”. $\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{C}$; где C -концентрация измеряемого раствора.

4. Для нахождения характеристической вязкости [$\eta_{хар}$] строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации.

ИК–спектры исходных и синтезированных соединений снимали на спектрофотометрах UR–20 и UR–75. Образцы брали в виде порошков на подложке из бромистого калия [47].

Термодеструкцию синтезированных соединений исследовали методом дифференциально – термогравиметрического анализа на дериваторграфе системы Паулик Ф, Паулик И, Эрдей Л, основана на изменении тепловых эффектов при нагревании соединений в интервале температур 293 – 793 К при скорости подъема температуры 2 – 5 К/мин.

Расчет эффективных кинетических параметров деструкции стабилизированных образцов по данным ТГА проводили по методу Фримена и Кэрролла [118,119]. Скорость разложения полимера равна:

$$dW/dt = (A_0/RH)e^{-E/RT}W^n \quad (1.31)$$

где RH — скорость нагрева, W —навеска полимера, A_0 — предэкспоненциальный множитель, n —эффективный порядок реакции, E — эффективная энергия активации термодеструкции полимера. Из графической зависимости в логарифмических координатах уравнения по тангенсу угла наклона находят порядок реакции n , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат–эффективную энергию активации термодеструкции.

Определение рН

Определение рН осуществляют рН-метром или с помощью индикаторной бумаги.

Определение плотности

В чистый цилиндр наливают исследуемое вещество приблизительно на 1/2-2/3 объема цилиндра. Опускают сухой и чистый ареометр. Ожидают 2-3 минуты и определяют значение плотности по делению шкалы на ареометре, против которого установится верхний мениск.

Определение массовой доли сухого остатка

Материалы: продукты фосфорилирования маточников, антипирены.

Оборудование, посуда и реактивы:

- стеклянный бюкс для взятия навески;
- весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г;
- шкаф сушильный с терморегулятором, поддерживающим температуру $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- эксикатор по ГОСТ 25336;
 - кальций хлористый кристаллический по ГОСТ 450.

Ход определения.

Стаканчик с крышкой (бюкс), высушенный до постоянной массы при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$, взвешивают. В стеклянный бюкс, взвешенный с погрешностью не более 0,0002 г, помещают 1-2 г исследуемого материала и взвешивают с той же погрешностью. Бюксы с веществом ставят в сушильный шкаф, нагретый до $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$, и сушат при этой температуре.

Количество стаканчиков, помещаемых в шкаф, не должно быть более восьми, а время загрузки их в шкаф не должно превышать 1 мин. Образцы выдерживают в термошкафу до постоянной массы бюкса.

Стаканчики вынимают из термошкафа, помещают не менее чем на 45 мин в эксикатор с прокаленным хлористым кальцием, далее вынимают и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

Обработка результатов.

Массовую долю сухого остатка X в процентах определяют по формуле:

$$X = (m - m_1) / (m_2 - m_1) * 100,$$

где m – масса бюкса с навеской после сушки, г;

m_1 – масса бюкса, г;

m_2 – масса бюкса с навеской до сушки, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 0,8%, и записывают с точностью до десятых долей процента.

Испытания образцов древесины в установке «Огневая труба»

Метод заключается в определении потери массы образца и времени самостоятельного горения при его испытании в трубе пламенем спиртовой горелки. Испытания проводят в вытяжном шкафу при естественной тяге в установке для огневых испытаний (рис.4). Образцы для испытаний из древесины сосны без дефектов, размеры образцов 100x35x 5 мм. Образец подвешивается на крючок прибора, и крючок закрепляется на штативе так, чтобы нижний край образца выходил из нижнего конца трубы на расстояние 5 мм, а расстояние между нижним концом образца и срезом фитиля спиртовки составляло также 5 мм. Необходимо следить, чтобы образец располагался по центру трубы и не касался ее стенок.

После этого зажигают спиртовку и регулируют ее так, чтобы высота пламени была 40-50 мм (зажигание и регулирование спиртовки производят вне прибора). Зажженную спиртовку помещают на штативе так, чтобы

нижний край образца находился в пламени, причем пламя спиртовки должно быть по центральной оси образца, и включают секундомер.

Образец выдерживают в пламени спиртовки 2 мин, после чего спиртовку убирают (пламя загасить колпачком), под образец ставят

взвешенную чашку Петри, и осматривают образец в трубе с помощью зеркала, которое устанавливают снизу так, чтобы в него был виден весь образец в трубе.

Если пламенное горение образца отсутствует (время самостоятельного горения равно 0) - секундомер выключают, несгоревшие остатки образца осторожно вынимают из трубы и укладывают на чашку Петри. После остывания чашку Петри с несгоревшим остатком взвешивают.

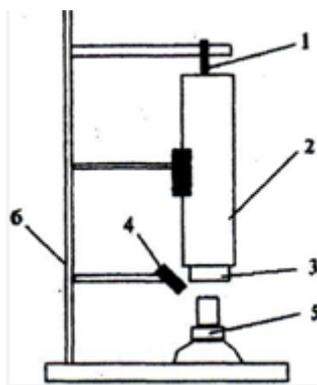


Рисунок.4. Схема установки для огневых испытаний:

- 1 - металлический крючок для крепления образца;
- 2 - металлическая или керамическая труба; 3 - образец;
- 4 - зеркало; 5 - спиртовка; 6 – штатив.

Если после удаления спиртовки образец продолжает гореть самостоятельно (на образце наблюдаются языки пламени) - наблюдают за образцом (исчезновением на образце языков пламени) выключают секундомер и отмечают продолжительность испытания в секундах ($t_{исп}$).

Рассчитывают время самостоятельного горения ($t_{с.г}$ с) по формуле:

$$t_{с.г} = t_{исп} - 120$$

Несгоревшие остатки образца осторожно вынимают из трубы и укладывают на чашку Петри. После остывания чашку Петри с несгоревшим остатком взвешивают.

Потерю массы образца древесины при горении (Δm , %) вычисляют по формуле:

$$\Delta m = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) * 100,$$

где m_1 - масса чашки с образцом древесины до сжигания, г;

m_2 - масса чашки с образцом древесины после сжигания, г;

m_0 - масса чашки, г.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез и физико-химические свойства олигомерных антипиренов

3.1.1. Синтез олигомерных антипиренов М-1

Изучено зависимость к температуре, времени и соотношения при оптимальных условиях полученного олигомерного антипирена М-1, а также влияние катализатора. Для того чтобы повысить производительность синтеза М-1 в различных соотношениях в течение 3 часов изучали производительность реакции и определили, что соотношение компонентов 1:2:2 намного выше (рис.1).

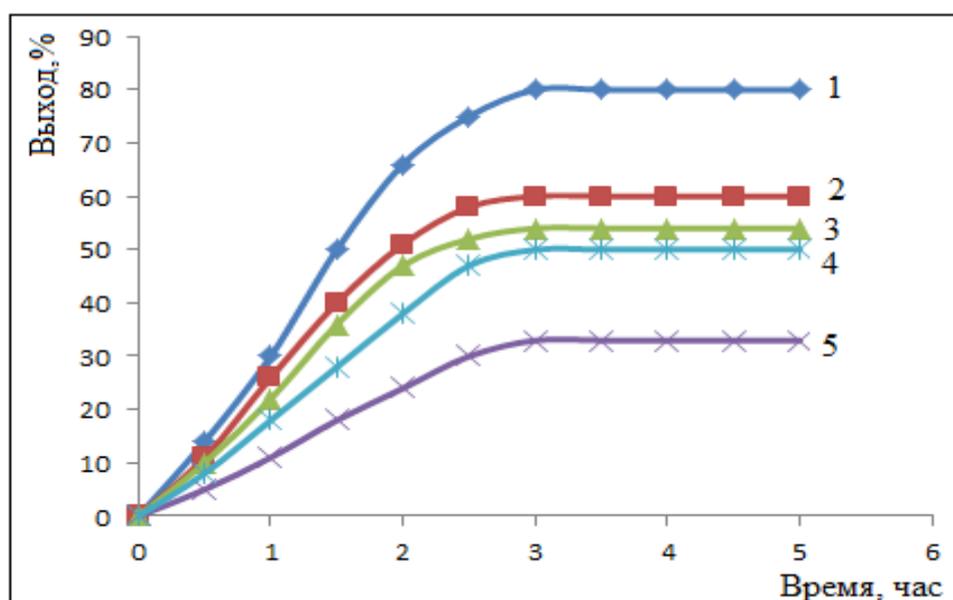


Рисунок.1. Зависимость выхода олигомера М-1 от соотношения исходных веществ от времени, 363К. (1) 1:2:2, (2)1: 2:1, (3) 1:1:1. (4) 2:2:1, (5) 2:1:2.

В таблице 1 показано физико-химические свойства синтезированного олигомерного антипирена.

Таблица 1

Физико-химические характеристики олигомерного антипирена.

Название олигомера	Исходные вещества	Соотнош. (моль)	Выход, %	Агрегатное состояние	pH	Плотность, кг/м ³	Растворимость
М-1	Борсодержащие соединения: формалин: мочевина	1:1:1	50	твёрдые вещество белого цвета	6,5-7,5	1,06	Растворимость в воде
		1:2:1	60				
		1:2:2	80				
		2:1:2	30				
		2:2:1	55				

3.1.2. Синтез олигомерного антипирена Б-2

Синтез олигомерного антипирена Б-2 осуществляли при температуре 363К в течение 4 часа с различными катализаторами, изучали производительность реакции и высокоэффективным получился выход реакции при использовании серной кислоты в качестве катализатора (рис.2) .

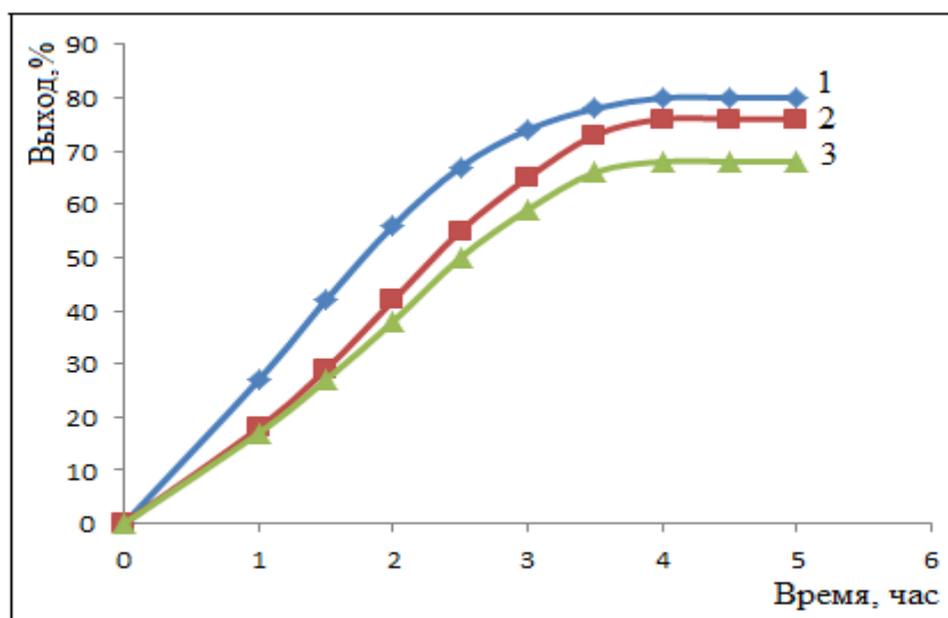


Рисунок.2. Влияние катализатора на производительность реакции Б-2 при 363К (1) H₂SO₄, (2) ZnO, (3) MgO.

В таблице 2 показано физико-химические свойства синтезированного олигомерного антипирена.

Таблица 2

Физико-химические характеристики олигомерного антипирена.

Название олигомера	Исходные вещества	Соотнош. (моль)	Выход, %	Агрегатное состояние	pH	Плотность, кг/м ³	Растворимость
Б-2	Борсодержащие соединение: формалин: меламин	1:1:1	70	твёрдые вещество белого цвета	6,5- 7,5	1,01	Растворимость в воде
		1:1:2	49				
		1:2:1	76				
		2:1:1	55				
		2:2:1	57				
		1:2:2	68				

3.2. Исследование структуры олигомеров

На ИК-спектре М-1 содержатся полосы поглощения в областях 2850-1470см⁻¹ подтверждающие наличие -CH₂- групп, и полосы поглощения в областях 1650см⁻¹ подтверждающие наличие свободном состоянии -CONH₂ группы.

ИК-спектр содержит полосы поглощения в областях 3400см⁻¹ первичные -CONH₂ группа и полосы поглощения в областях 3300-3440см⁻¹ вторичные -CONHR группа. Полосы поглощения в областях 800,1600см⁻¹ подтверждающие наличие -NH₂ группы. Для твердых и жидкостей полимерных гидроксильный веществ наблюдается только одна широкая полоса 3400-3200см⁻¹ (рис.3).

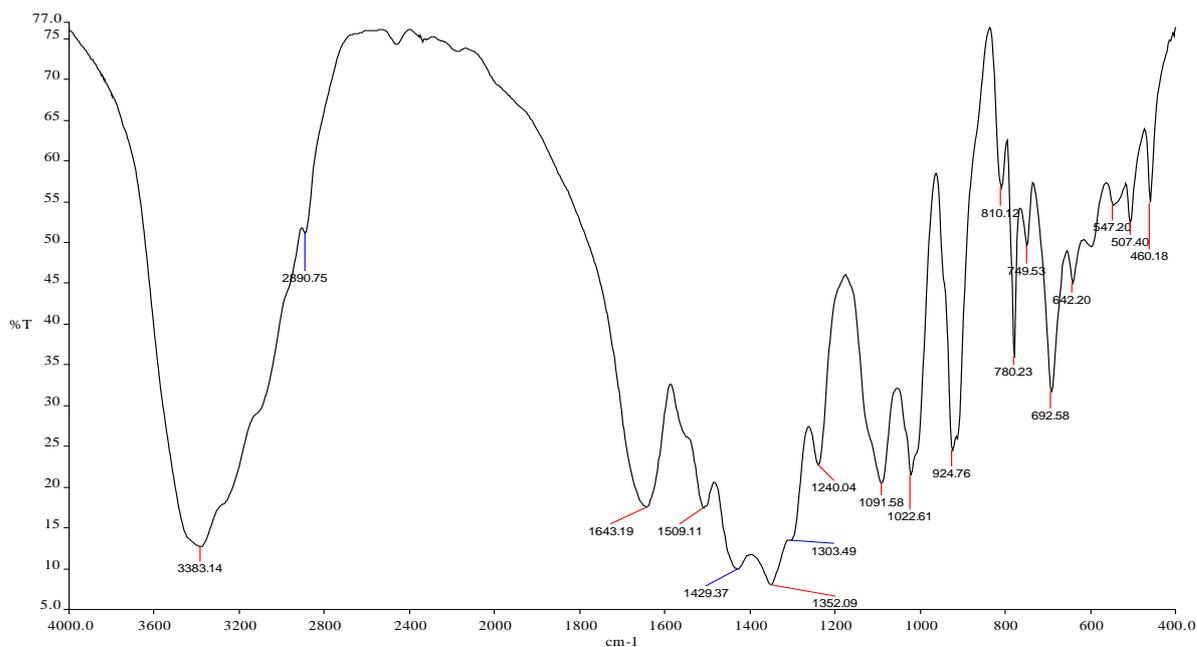


Рисунок.3. ИК-спектроскопия М-1.

Строение этого соединения подтверждено ИК-спектром. Для сравнения, был снят ИК-спектр Б-2. ИК-спектр содержит полосы поглощения в областях $1560, 1360$ и 1180cm^{-1} , подтверждающие наличие Ar-NHR группы и полосы поглощения в областях $800, 1600\text{cm}^{-1}$ подтверждающие наличие аминной группы. Содержатся полосы поглощения при $2850\text{-}1470\text{cm}^{-1}$ соответствующие -CH_2 группам (рис.4).

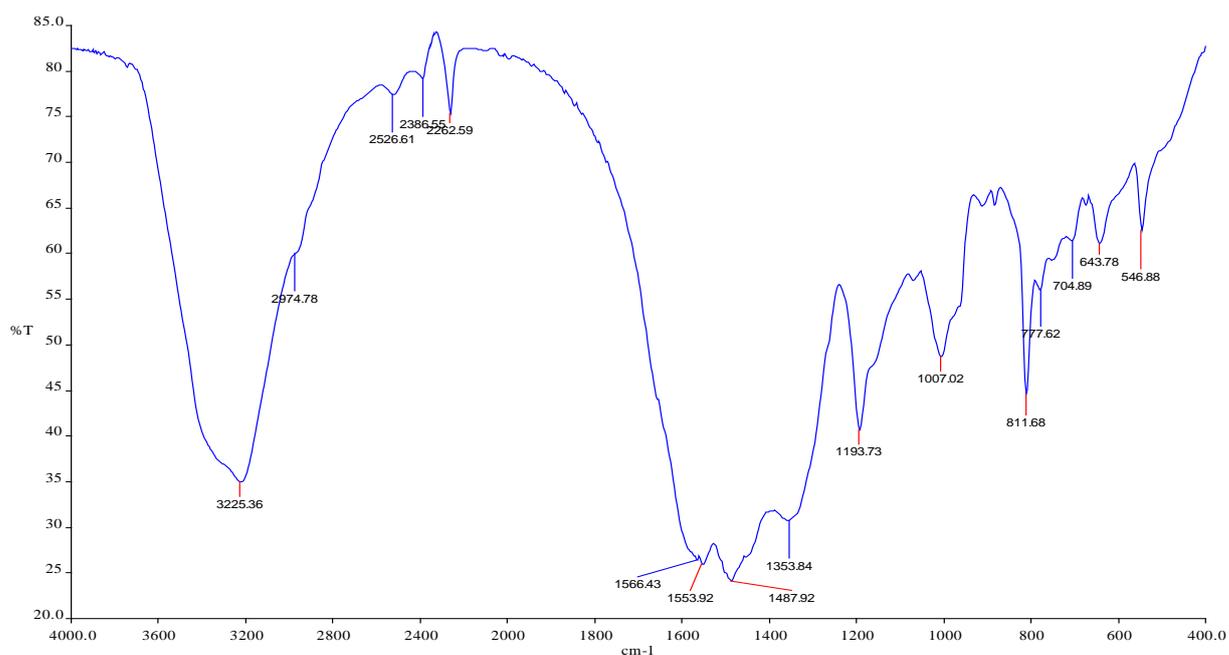


Рисунок.4. ИК-спектроскопия Б-2.

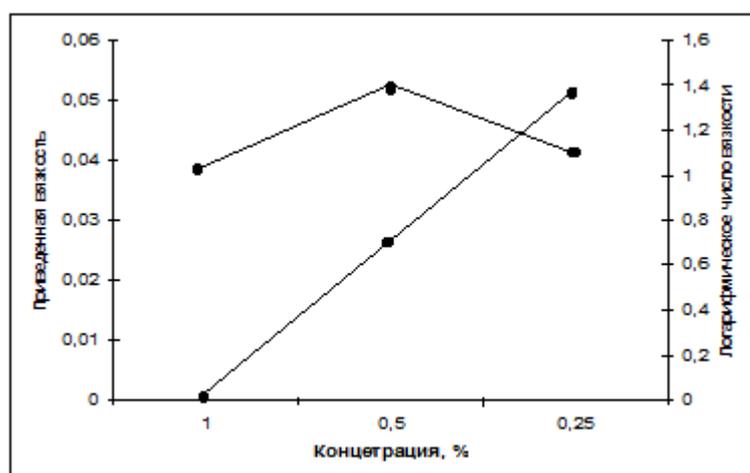
3.3. Измерение вязкости растворов олигомеров

Для определения вязкости растворов олигомеров нами был использован капиллярный вискозиметр Уббелоде и метод, основанный на измерении времени истечения чистого растворителя и растворов различной концентрации (начинали с концентрации 1% - ного раствора со следующим разбавлением концентрации до 0,5%; 0,25%;), при постоянной температуре 295К.

В таблице 3 показаны результаты измерения вязкости для разбавленных растворов М-1 и Б-2.

Таблица 3
Измерение вязкости для разбавленных растворов уретановых олигомеров.

№	Название олигомера.	Концентрация раствора %	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{пр}$	$\eta_{лог}$	$\eta_{хв}$
1	М-1	1	1,038	0,038	0,038	0,039	0,044
		0,5	1,025	0,025	0,051	0,71	
		0,25	1,01	0,010	0,042	1,39	
2	Б-2	1	1,06	0,06	0,06	0,058	0,048
		0,5	1,04	0,04	0,08	0,73	
		0,25	1,01	0,01	0,04	1,4	



А

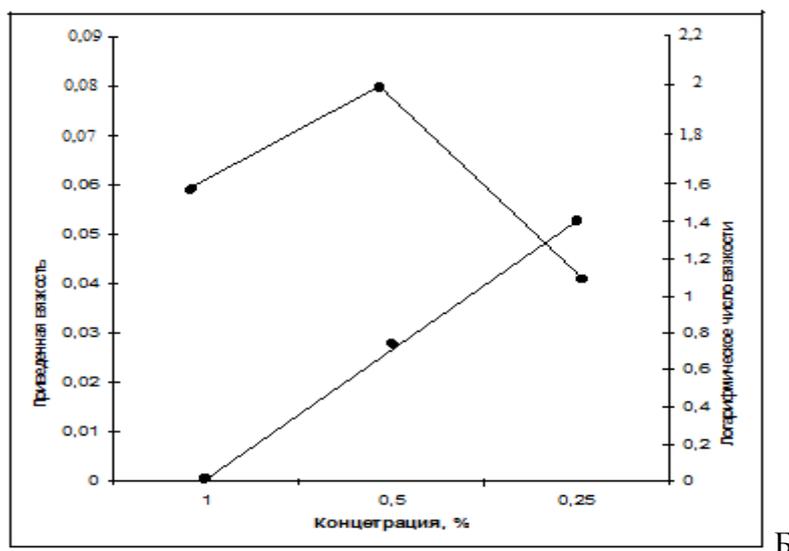


Рисунок.5. Зависимость $\eta_{уд}/C$ или $\ln \eta_{отн}/C$ от концентрации. (А – М-1; В – Б-2;)

3.4. Исследование кинетики термоокислительной деструкции олигомерного антипирена методами ДТА и ТГА

Разработка новых эффективных антипиренов для полимерных и древесных композиционных материалов имеет большое значение для нашего региона, где пластмассы при эксплуатации подвергаются воздействию высоких температур.

Практически все древесные композиционные материалы, благодаря их органической природе (содержащие лигно-углеводные комплексы), являются горючими. В то же время ужесточение требований безопасности во многих сферах нашей жизни диктует необходимость использования негорючих или, по крайней мере, трудно горючих материалов, т.е. таких, которые с трудом воспламеняются и не поддерживают горение самостоятельно. Наиболее эффективными для огнезащиты древесных композиционных материалов являются фосфор-, азот- и борсодержащие составы, действующие на разных стадиях горения и обеспечивающие глубокую защиту древесного комплекса [3].

В настоящей работе изучены новые антипирены и их композиции с

использованием местных сырьевых ресурсов.

Энергию активации термоокислительной деструкции композиционных материалов (E_a) рассчитывали по методу Райха [50].

Нами синтезированы новые полифункциональные олигомерные антипирены, при этом было изучено термический анализ. Для сравнения, по полученным результатам, приведены некоторые данные.

Кривые ДТА и ТГА, полученных образцов, на основе антипиренов, по характеру существенно не отличаются от соответствующих кривых исходного полимера. Это является общей закономерностью для всех исследованных композиций. При введении антипирена незначительно повышается температура плавления. Также видно, что на кривых ДТА фосфор-, азот- и бор- содержащие олигомерного антипирены, на которых имеется ряд эндотермических и экзотермических пиков, соответствуют различным химическим превращениям, происходящим в процессе нагревания образцов.

На кривой ДТА дериватограммы образца М-1 обнаружены восемь эндотермических эффектов при 391, 441, 460, 550, 591, 650, 678 и 713К, и два экзотермических эффектов при 836 и 1056К. Кривая нагревания ДТА образца Б-2 наблюдается шесть эндотермических эффектов при 386, 483, 600, 655, 668, и 680К и три экзотермических эффектов при 793, 883 и 1008К.

Кинетика потери массы М-1 и Б-2 от температуры нагревания представлена на рис. 6. Как видно из рисунка, в рассматриваемом интервале температуры потеря массы связана с различными процессами: окислением полимера, разложением с выделением летучих веществ и др. Потеря массы на кривой ТГА при увеличении температуры обусловлена продолжением деструкции М-1 и Б-2. Этот участок процесса сопровождается экзотермическим эффектом.

На основании результатов, полученных методами ДТА и ТГА анализа, определили кинетические параметры для различных температурных интервалов процесса. Применимость этого метода была подтверждена в ряде работ. Его

преимуществом является возможность вычисления кинетических характеристик во всем температурном диапазоне реакций по одной серии измерений и одному образцу.

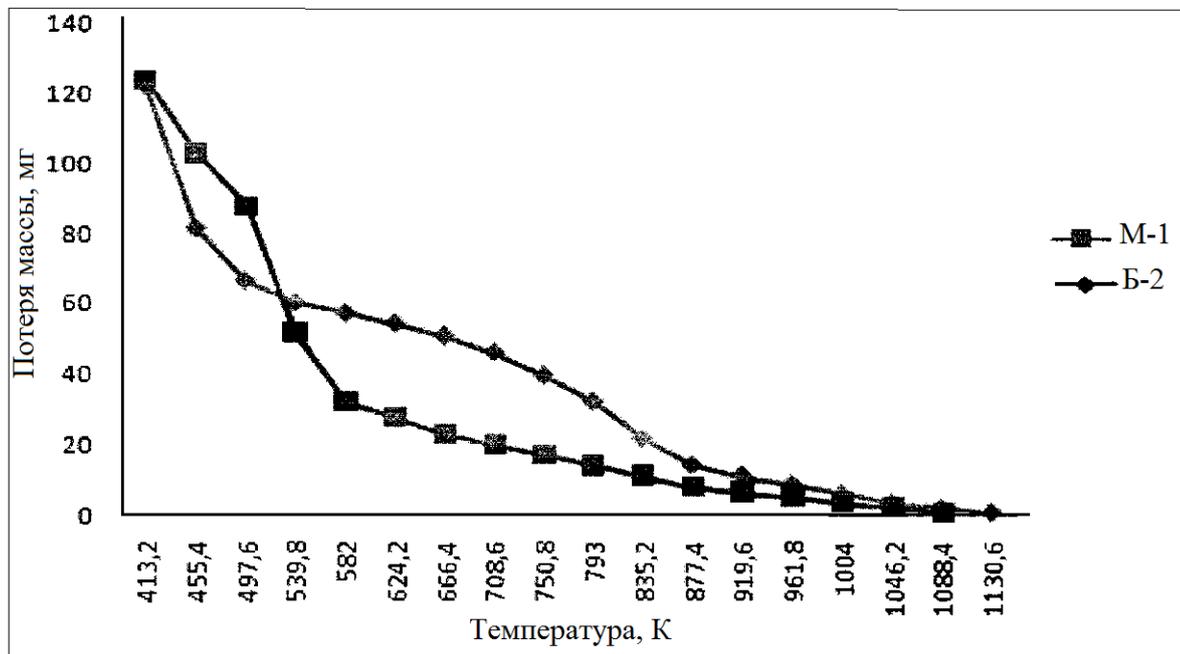


Рисунок 6. Зависимость потери массы М-1 и Б-2 от температуры.

Скорость потери массы (v_m) определяли методом графического дифференцирования кривой ТГА:

$$v_m = \Delta m / \Delta \tau$$

где, Δm — потеря массы, мг; $\Delta \tau$ — отрезок времени, мин.

Результаты исследований зависимости потери массы М-1 и Б-2 от температуры представлены в табл. 4. Полученные данные показывают, что в начальных периодах процесса происходит, в основном, прямое окисление олигомерного антипирена со сравнительно небольшой v_m .

Таблица 4.

**Влияние температуры на потерю массы изученных антипиренов
(М-1,Б-2).**

Температурный интервал, К	Потеря массы, мг	Средняя скорость потери массы, мг/мин
М-1		
417-639,64	102	3,09
639,64-906,28	19,5	0,59
906,28-1172,92	8,5	0,25
Б-2		
413,2-624,2	85,5	0,96
624,2-877,4	40	4,32
877,4-1172,8	14,5	0,48

В табл. 5. приведены результаты окислительной деструкции и значения энергии активации этого процесса для М-1 и Б-2 образцов.

Таблица 5.

Результаты термоокислительного анализа антипиренов (М-1,Б-2).

Образцы	n	E_a , кДж/моль	Потеря массы при 586 К, %
М-1	0,535	5215	60
Б-2	0,466	4542	58

* n - порядок реакция; * E_a – энергия активации.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных по кинетике процессов в интервале температур от 413 до 1172К, исследованы особенности термоокислительной деструкции М-1 и Б-2. На термограммах ДТА обнаружено, что окисление Б-2 идёт при более высокой температур, чему М-1. Максимальная скорость потеря массы при термоокислительной деструкции Б-2 меньше, чем у М-1.

3.5. Изучение антипиреновых свойств синтезированных веществ

Действие антипиренов основано на том, что при наличии их определенной концентрации в древесине, они препятствуют ее горению без источника пламени. При воздействии огня на древесину происходят различные физико-химические процессы, на которые и оказывают огнезащитное действие антипирены. Это может быть плавление легкоплавких веществ, таких как соли фосфорной, борной, кремниевой кислот.

Испытываемый образец древесины сосны подвешивают вертикально в трубе из черной кровельной стали длиной 166 мм и диаметром 50 мм. Под образец, выступающий из трубы на 5 мм, подводят пламя газовой или спиртовой горелки (в наших испытаниях применялась спиртовая горелка). 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 удалению горелки фиксируют продолжительность самостоятельного горения и тления образца.

Исследования огнезащитной эффективности проводились на деревянных элементах. Нанесение состава на обрабатываемую поверхность осуществлялось методом пульверизации. Нанесение производилось послойно (2 слоя). За один приём наносился 500 г/м^2 состава. Интервал между обработками составил не менее 12 часов. На 1 м^2 обрабатываемой поверхности древесины по теоретическому расчету расходовался 1000 г такого состава, без учета потерь. Результаты исследования составов М-1 показали, что в среднем потеря массы образца составила 19,80 %, то есть огнезащитный состав обеспечивает II группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363 «Средства защиты для древесины», (табл.6).

Олигомерный антипирен готовили следующим образом: в теплой (температура воды 323-333К) воде (30% сухого состава и 70% воды) тщательно растворили (растворимость олигомера до 90%) расчетное

количество антипирена. Остаток воды был удален. Приготовленный раствор был тщательно перемешан и процежен через плотную марлю, сложенную в два слоя.

Таблица 6

Огнезащитная эффективность М-1.

№ Образцов	Время		Масса		Потеря массы	
	Самостояте льное горение, с	Тление, с	До испытания, г	После испытания, г	грамм	%
1	Отсутствует		135,66	108,2	27,46	20,24
2			139,04	110,92	28,12	20,22
3			136,72	109,78	26,93	19,69
4			134,19	108,76	25,42	18,94
5			138,58	110,97	27,61	19,92
6			136,33	110,52	25,81	18,93
7			134,85	108,08	26,77	19,85
8			136,97	109,19	27,78	20,28
9			133,89	107,18	26,71	19,95
10			137,41	109,96	27,45	19,98
			В среднем		19,80	

Результаты исследования составов Б-2 показали, что в среднем потеря массы образца составила 17,77 %, то есть огнезащитный состав обеспечивает II группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363 «Средства защиты для древесины», (см. табл.7).

Таблица 7

Огнезащитная эффективность Б-2.

№ Образцов	Время		Масса		Потеря массы	
	Самостоятельное горение, с	Тление, с	До испытания, г	После испытания, г	грамм	%
1	Отсутствует		137,41	112,48	24,93	18,14
2			133,89	110,1	23,79	17,77
3			136,97	111,81	25,04	18,28
4			138,85	114,34	24,51	17,65
5			138,33	115,01	23,32	16,86
6			138,58	114	24,58	17,74
7			134,19	109,74	24,45	18,22
8			136,72	112,13	24,59	17,99
9			139,04	113,85	25,19	18,12
10			135,66	112,61	23,05	16,99
			В среднем		17,77	

Огнезащитная эффективность составов при потере массы более 20%. Анализ пути совершенствования огнезащитных пропиточных составов, их применения в строительном деле для повышения противопожарной устойчивости конструкций и изделий из древесины показал, что приоритетными являются составы, способные при минимальных затратах обеспечить требуемые параметры огнезащитности, не снизив и не ухудшив при этом эксплуатационных свойств древесины. Такой широкий спектр требований к современной огнезащите обязывает исследователей постоянно расширять научные изыскания.

Выводы

1. Составлен аналитический обзор по фосфор-, азот- и бор- содержащим олигомерным огнезащитным составам, антипиренам для древесины и древесных материалов (библиография 54 источников).
2. Исследован процесс взаимодействия борсодержащих соединений с аддукт мочевиной и формалином (М-1), борсодержащие соединения с аддукт меламинам и формалином (Б-2) при различных условиях и соотношениях реагентов. Методами ИК-спектроскопии и элементным анализом определены состав и структура продукта реакции М-1, Б-2. Определены оптимальные условия синтеза олигомера и изучены его основные физико-химические свойства.
3. Изучена огнезащитная эффективность антипиренов на основе продуктов М-1 при различных массовых соотношениях и установлено, что при соотношениях (1:2:2), (1: 2:1), (1:1:1) и (2:2:1), (2:1:2) составы обладают огнезащитными свойствами. Результаты исследования составов М-1 потеря массы древесины составляет от 16 до 24%, следовательно эти составы относятся ко II группе огнезащитной эффективности.
4. Изучена огнезащитная эффективность антипиренов на основе продуктов Б-2 при различных массовых соотношениях и установлено, что при соотношениях 1:2:1, 1:1:1, 1:2:2, 2:2:1, 2:1:1 и 1:1:2 составы обладают огнезащитными свойствами. Результаты исследования составов Б-2 потеря массы древесины составляет от 15 до 19%, следовательно эти составы относятся ко II группе огнезащитной эффективности.
5. Изучена огнезащитная эффективность антипиренов на основе продуктов Б-2 при различных массовых соотношениях и установлено, что составы на основе продукта М-1 при различных соотношениях обладают менее огнезащитными свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономические кризис, пути и меры по его преодоления в условиях Узбекистана. Ташкент. «Узбекистан». 2009.
2. Асеева, Р.М. Горение полимерных материалов [Текст]/ Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков – М.Наука, 1999, 280 с.
3. Weil, E.D. Encyclopedia of chemical technology [Текст]/ E.D. Weil – New York, 2004 V10. P. 348-419
4. Балакин.В.М. Изучение огнезащитной эффективности азот-фосфорсодержащих составов для древесины / Ю.И.Литвинец, Е.Ю. Полищук, А.В. Рукавишников// Пожаровзрывобезопасность Т.16 № 5 2007 С.39-41
5. Романенков И.Г. Огнезащита строительных конструкций [Текст]/ И.Г. Романенков, Ф.А. Левитес, - М. Стройиздат 1991 г. 320с
6. Балакин.В.М. Азот-фосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов. (Литературный обзор)// В.М. Балакин, Е.Ю. Полищук// Пожаровзрывобезопасность Т.17, №2, 2008 С.43-51
7. Литвинец Ю.И. Основы физико-химической модификации древесных плит: Курс лекций для студентов специальности «Технология древесных плит и пластиков». Екатеринбург: УГЛТУ, 2003. - 115 с.
8. Тычино Н.А. Высокоэффективные огнезащитные средства комбинированного действия для обработки древесины/дис. д. т. н. Москва 2006.
9. Тужиков О. И. Повышение огнестойкости древесины растворами, содержащими бишофит, борную кислоту и буру / Тужиков О. И., Польская Н. Н. //РЖХим -2005.-т4-19Ф.6
10. Польская Н. Н. Придание огне- и биостойкости древесине с помощью бишофита и борсодержащих веществ /Польская Н. Н., Тужиков О. И. // РЖХим.-2004.-т16-19Ф.17
11. Судакова И. Г. Защитные составы для древесины на основе суберина коры березы / Иванов И. П. //РЖХим.- 2006.-т2-19Ф.14

12. Кузнецов Б. Н. Синтез вспучивающегося огнезащитного средства на основе мелариновых солей фосфата крахмала /Dong Yan-mao, Bao Zhi-yu // РЖХим.-2006.-т4-19Ф.48
13. Огнебиозащитный состав для древесины "КСД-А"// РЖХим.- 2007.-т04-19Ф.2
14. Амбарцумян Р. Г. Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытия деревянных поверхностей // РЖХим.- 1999.-от6-Ф11П
15. Гречман А. О. Огнебиозащитный пропиточный состав. Гречман Т. А. // РЖХим.- 2000.-т12-Ф8П
16. Огнезащитный состав для древесины (его варианты)// РЖХим.- 2003.-т12-19Ф.21П
17. Огнезащитный состав для древесины// РЖХим.- 2004.-т15-19Ф.10П
18. Михайлов В. И., Землицкий В. Е., Киселев Е. А Состав для защиты древесины от возгораний и биоповреждений //РЖХим.- 2002.-т16-Ф7П
19. Иванова Т. А. Огнебиозащитный состав для обработки древесины / Кошевой П. И., Грекова Н. А //РЖХим.- 1999.-т16-Ф3П
20. Ельцов А. Ю. Состав для огне- и биозащиты древесных материалов, бумаги, тканей. (Варианты и модификации - ВиМ)/ //РЖХим.- 2000.-т24-Ф5П
21. Состав для огне- и биозащиты древесины/ Пат. Россия //РЖХим.-2005.24-19Ф.10П
22. Орлова А.М. Огнезащита древесины [Текст]/ А.М. Орлова, Е.А. Петрова//Пожаровзрывобезопасность №2, 2002 с. 8 – 17.
23. Shanina E.L., Zaikov G.E., Mukmeneva N.A. Studies of the inhibition of autooxidation of polypropylene with 4,4'-bis(2,6- di-tert-butyl-penol). // Can. J. Chem. 2011,- V.73.-№2.
24. Боратов А.Н. Пожарная опасность строительных материалов [Текст]/ А.Н. Боратов, А.А. Андрианов, А.Я. Корольченко и др. под ред. А.Н. Боратова. – М.: Стройиздат 1998. – 380 с.
25. Покровская Е.Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью

- элементоорганических соединений [Текст] – М.:Издательство АСВ, 2003, 104с.
- 26.Петрова Е.А. Снижение горючести материалов на основе древесины [Текст] дис. канд. техн. наук. Москва 2003 132 с.
- 27.Михайлов В. И., Кисляков А. П. Составы для огне- и биозащиты древесины // РЖХим.- 2003.-т08-19Ф.10П
28. Леонович А.А., Шелоумов А.В. Фосфорамид ФКМ новый антипирен для древесноплитных материалов // Древесные плиты: теория и практика. Четвертый научно-практический семинар. 21-22 марта 2001 г. - с.56-59
- 29.Леонович А.А., Шелоумов А.В. Снижение пожарной опасности древесных материалов, изделий и строительных конструкций. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2002. - с.59.
- 30.Сивенков А.Б. Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов. Часть1. Исследование горючести и воспламеняемости [Текст]/ А.Б. Сивенков, Б.Б. Серков, Р.М. Асеева, А.М. Сахаров, П.А. Сахаров И.П. Скибида// Пожаровзрывобезопасность №1, 2002 с.39-44
- 31.Тычино Н.А. Высокоэффективные огнезащитные средства комбинированного действия для обработки древесины [Текст]/ дис. д.т.н. Москва 2006.
- 32.Зубков Н.С. Сравнительная оценка эффективности фосфорсодержащих замедлителей горения для текстильных материалов [Текст]/ Н.С. Зубкова, Н.Г. Бутылкина, Н.И. Константинова, Г.И.Болодьян, О.И. Молчадский./ Крупные пожары: предупреждение и тушение. Материалы 16-й научно практической конференции. Москва 2001 Ч.1. М.: Изд-во ВНИИПО 2001 с. 214-216
- 33.Балакин В.М. Новые огнезащитные составы для древесины серии «Терминус» [Текст]/ В.М. Балакин, Ю.И. Литвинец, М.А. Белобородов, Н.С. Овчинникова// Материалы 26-й международной конференции и выставки «Композиционные материалы в промышленности» г.Ялта; 2006. С.14-16

34. Балакин В.М. Огнебиозащитные составы на основе полиаминометилфосфонатов для древесных материалов [Текст]/ Балакин В.М., Потапов А.В., Литвинец Ю.И., Пазникова С.Н, Черноголов И.А.// Материалы 11-й международной конференции студентов и аспирантов. Казань, КХТУ, 2005 с.222
35. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справ. М.: Спецтехника, 2002. 240 с.
36. Пат 2106938 США Fireproof of wood [Текст]/ Н. Tramm, Carl Clar, Paul Kuhnel, W. Schuff. Опубл 1.02.1999
37. Леонович А. А. Обеспечение огнезащищенности древесно-стружечных плит с помощью амидофосфата КМ [Текст]/ А.А. Леонович, В.В. Васильев// Деревообрабатывающая промышленность. – 1997. №5 С.6-7
38. Талакин В.С. Синтез и свойства водорастворимых полимерных и олигомерных аминометиленфосфоновых кислот [Текст]/ В.С. Таланкин дис. к.х.н. Свердловск 1997 147с.
39. Балакин В.М. Исследование аминометиленфосфонатов в качестве антипиренов для древесных плит [Текст]/ В.М. Балакин, В.С. Таланкин, Ю.И. Литвинец, А.В. Ленилин, В.И. Бирюков, М.П. Гаврилов. А.Н. Васильева// Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. УПИ Свердловск 2000.- с.76-79
40. Балакин В.М. Возможность использования алкиламинометиленфосфонатов в качестве антипиренов для древесных плит [Текст]/ В.М. Балакин, Ю.И. Литвинец, В.С. Таланкин, Т.А. Пастухова // Технология древесных плит и пластиков. Межвузовский сборник. УПИ Свердловск 2005.- с.75-79
41. ТУ 6-09-20-195-91 Амифол. Технические условия [Текст].
42. ТУ 2499-025-16886106-2003 Состав огнезащитный Аммофон-1. Технические условия. [Текст]
43. Котенева И.В., Мясоедов Е.М., Котлярова И.А. Водопоглощение древесины модифицированной боразотными соединениями/материалы 2-ой международ. науч.-техн. конф. Нестационарные, энерго- и ресурсосберег.

процессы и оборудование в хим., нано-и биотехнологии (НЭРПО-2011), Москва, МГОУ, 2011г., с.210-215.

44. Балакин В.М. Фосфорсодержащие карбамидаминоформальдегидные олигомеры: и исследование огнезащитных и физико-химических свойств /, Е.Ю. Полищук, Е.М. Горбунова, А.В. Рукавишников// Пожаровзрывобезопасность Т.17 №5 2008 С. 54-56

45. Таубкин С.И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов [Текст]. – М.: Изд-во МКХ, 2000 – 346с.

46. Способы и средства огнезащиты древесины [Текст]. ГУПО МВД, ВНИИПО. – М., 2001 – 57 с.

47. Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. ИК-Фурье спектроскопия целлюлозы, модифицированной боразотными соединениями/Сборник трудов седьмой Всероссийской научно-практической конференции «Фундаментальные науки в современном строительстве», МГСУ, Москва 2010г., с.93-97.

48. Патент Узбекистана. №IAP03543, Технология получения олигомерных антипиренов. А.Т.Джалилов и др.2007г.

49. Сидоров В.И., Кононов Г.Н. Термодеструкция древесины в присутствии боразотных соединений//Вестник МГСУ, Москва 2010г., №2, с.198-203.

50. Мясоедов Е.М., Сидоров В.И. Изучение капиллярно-пористой структуры модифицированной древесины//Вестник МГСУ, Москва 2010г., №4, Т.3., с.106-111.

51. М.Ж. Жуманиязов, Н.Х. Юлдашев, Б.Д. Дюсебеков, О.Ф. Ходжаев. Антикоррозионные свойства покрытий на основе фосфатов. Уз. хим. жур. 2003, №2, с.47-51.

52. Д.А. Писаненко, И.С. Погребова. Синтез и антикоррозионные свойства четвертичных аммониевых солей на основе 2-ацетилаллилхлорида. Ж. прик. хим. 2002, т75, вып.8, с.1274-1277.

- 53.3.А. Таджиходжаев. Эффективное использование внетехнологического сырья производств при получении ингибирующих композиций. Ж.прик. хим. 2003, т76, вып.3, с.411-413.
54. Сахаров А.В., Просенко А.Е., Жучаев К.В., Рябчикова Е.И., Донченко А.Н. Нарушение формирования осевого скелета свиньи при окислительном стрессе// Сиб. вестн. с.-х. наук, 2009, № 4, с. 41-45.
55. Макеев А.А., Просенко А.Е. Морфофункциональная организация пластинки роста тела позвонка крыс в условиях глюкокортикоид-индуцированного окислительного стресса и применения антиоксиданта тиофана// Вестник КрасГУ, 2009, № 6, с. 105-108.
56. Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Изменение структуры древесины и целлюлозы при химическом модифицировании их поверхности боразотными соединениями/ материалы международной научно-технической конференции «Современные технологические процессы получения материалов и изделий из древесины», Воронеж, 2010г.,с.92-98.
57. <http://uza.uz> ЎзА. 09.06.2014
58. <http://uza.uz> ЎзА. 26.04.2014