

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ БИОАНТИПИРЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕЙ БИОМАССЫ

© 2020 г. С. М. Ломакин<sup>1\*</sup>, А. В. Хватов<sup>1</sup>, П. А. Сахаров<sup>1</sup>, Е. В. Коверзанова<sup>1</sup>,  
С. В. Усачев<sup>1</sup>, Н. Г. Шилкина<sup>1</sup>, С. Д. Варфоломеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: lomakin@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 13.12.2019;

после доработки 13.12.2019;

принята в печать 20.01.2020

В работе представлены результаты по изучению механизма огнезащитного действия нового класса биоантипиренов, полученного на основе окисленной древесины. С помощью термогравиметрического и термомеханического анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии и хромато-масс-спектрометрии изучен интумесцентный характер поведения биоантипиренов в условиях пиролиза и горения. Предложен формальный механизм процесса интумесценции с учетом химического аспекта пиролитической трансформации биоантипирена.

**Ключевые слова:** биоантипирены, биомасса, горение, древесина, интумесценция, термический анализ, пиролиз.

**DOI:** 10.31857/S0207401X20110102

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повсеместное использование горючих полимерных и древесных материалов в различных областях человеческой деятельности приводит к значительному росту числа неконтролируемых возгораний и крупномасштабных пожаров, которые сопровождаются гигантскими материальными потерями и человеческими жертвами. Поэтому создание эффективных методов управления процессами горения — крайне актуальная задача современной науки и технологии [1].

Для снижения горючести материалов применяются специальные добавки — антипирены. Значительные успехи в поиске экологически безопасных антипиренов на современном этапе развития мировой науки обусловлены использованием в этом качестве нанодисперсных наполнителей: слоистых силикатов [2, 3], углеродных нанотрубок и многослойного графена [4–6], а также нового класса биоантипиренов на основе возобновляемого природного сырья и природных полисахаров [7–10]. При этом главными критериями отбора для современных представителей антипиренов являются эффективность огнезащитного действия при минимальных концентрациях последних, экологическая безопасность применения и использования [11], а также экономическая целесообразность их производства. Как показали недавние ис-

следования, окисленные производные природного возобновляемого сырья, представляющие собой целлюлозосодержащие и крахмалосодержащие (полисахара) реагенты, могут найти применение в качестве эффективных антипиренов для конструкционных изделий и материалов из древесины благодаря своему уникальному свойству — интумесценции (вспучиванию) в условиях температурного воздействия [12, 13]. Интумесценция в процессе горения на поверхности происходит вследствие одновременного вспенивания и карбонизации горящего материала. Интумесцентные добавки принято считать экологически безопасными антипиренами из-за практического отсутствия в окружающей среде высокотоксичных продуктов их сгорания. С тех пор как первые интумесцентные покрытия (материалы) были запатентованы в 1938, механизм огнезащиты посредством формирования коксообразной пены объяснялся с точки зрения изолирующего барьерного действия между пламенем и поверхностью полимерного материала [12].

В настоящей работе рассмотрены химические аспекты процесса интумесценции и предложен формальный механизм образования пенококса в процессе высокотемпературного пиролиза и горения образцов древесины, обработанной биоантипиреном, полученным посредством каталитического окисления древесной муки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты исследования и методика синтеза биоантипирена*

Основным объектом исследования служил биоантипирен, полученный методом жидкофазного каталитического окисления древесной муки хвойных пород марки MD-E. Синтез антипирена проводили в лабораторном стеклянном реакторе-смесителе по следующей методике: в нагретую до 75°C дистиллированную воду в количестве 0.5 л при медленном перемешивании добавляли сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) марки х.ч в количестве 0.5 г. После этого засыпали 75 г древесной муки хвойных пород марки MD-E и добавляли едкий натрий ( $\text{NaOH}$ ) марки х.ч до получения показателя pH раствора, равного 14.

Процесс жидкофазного окисления газообразным кислородом проводился в течение 8 ч при быстром перемешивании (1000 об/мин) реакционной смеси. После достижения значения pH реакционной смеси, равного 12.5, был получен прозрачный раствор биоантипирена красно-коричневого цвета, который в дальнейшем использовался для поверхностной обработки образцов древесины. Для испытания на горючесть проводилась поверхностная пропитка образцов древесины (сосны) раствором биоантипирена в течение 1 мин.

Раствор биоантипирена высушивали в течение 24 ч при температуре 120°C до постоянной массы, в результате чего был выделен твердый светло-коричневый порошок биоантипирена, который использовали при проведении термоаналитических испытаний. Расчетная концентрация биоантипирена в образцах древесины после высушивания при комнатной температуре в течение 24 ч до постоянной массы составляла около 5 мас. %.

### *Методы исследования*

Горючесть образцов древесины в форме дисков диаметром 10 и толщиной 2 мм изучали с помощью лабораторного масс-калориметра при воздействии внешнего теплового потока в 20 кВт/м<sup>2</sup>. Критерием горючести в данном случае служила величина максимальной скорости потери массы, которая в отсутствие газофазного ингибирования горения прямо пропорциональна скорости тепловыделения — общепринятой характеристике пожароопасности материалов [14].

Феноменологическое уравнение, связывающее скорость потери массы ( $\dot{m}$ ) и скорость тепловыделения ( $\dot{Q}$ ) в условиях горения, можно представить в виде [11]

$$\dot{Q} [\text{кВт/м}^2] = \chi \Delta H_{\text{сг}} \dot{m},$$

где  $\chi$  — эффективность горения,  $\Delta H_{\text{сг}}$  — теплота полного сгорания. При условии отсутствия газо-

фазных процессов ингибирования в пламени величина  $\Delta H_{\text{сг}}$  остается постоянной для испытуемых материалов, т.е. скорость тепловыделения  $\dot{Q}$  линейно зависит от скорости потери массы  $\dot{m}$ . В этом случае коэффициент линейного уравнения,  $\chi$ , характеризует эффективность горения или полноту сгорания и непосредственно зависит от количества и структуры твердого коксового остатка. Поскольку огнезащитный механизм материалов, содержащих интумесцентные и коксообразующие антипирены, в основном описывается твердофазными реакциями, то, как правило, эффективные значения теплоты сгорания не зависят от введения антипирена. В этих случаях общепринятый показатель горючести — максимальная скорость тепловыделения ( $\dot{Q}$ ) прямо пропорциональна максимальной скорости потери массы ( $\dot{m}$ ), которая, в свою очередь, служит характеристикой горючести материалов (ISO 5660: Reaction to fire tests-Heat release, smoke production and mass loss rate. ASTM E 1354: Method of test for heat and smoke release rates for materials and products using an Oxygen Consumption).

Исследования термических характеристик сухого твердого биоантипирена проводили методом синхронного термогравиметрического и ИК-фурье-анализа (ТГ–ИК-фурье-анализ) на термоаналитических весах TG 209 F1 фирмы “Netzsch” и ИК-фурье-спектрометре Tensor 27 фирмы “Bruker” в динамическом режиме со скоростью нагрева 20°C/мин на воздухе. Навеска образцов составляла 5 мг.

С помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 фирмы “Netzsch” изучали фазовые переходы в процессе нагревания твердого биоантипирена, а с помощью термомеханического анализа (ТМА 202 фирмы “Netzsch”) регистрировали изменение размера образца антипирена (тепловое расширение), возникающее при вспучивании. В обоих случаях измерения проводили в условиях динамического нагрева со скоростью 10°C/мин в атмосфере N<sub>2</sub>.

Хромато-масс-спектрометрический анализ состава антипирена проводили на газовом хроматографе Tracer-1310 с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором ISQ. Для разделения продуктов использовалась кварцевая капиллярная колонка TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0.32 мм с неподвижной фазой, состоящей из 5% фенил- и 95% метилполисилоксана. Температуру колонки повышали от 40°C до 300°C со скоростью 15°C/мин. Температура интерфейса — 250°C, температура инжектора — 250°C, газ-носитель — гелий. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл, при этом использовался режим с делением потока 1 : 40. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным уда-

ром с энергией 70 эВ по полному ионному току. Диапазон сканирования — 45–600 а.е.м. Идентификацию и интерпретацию компонентов смеси проводили путем сравнения масс-спектров полученных хроматографических пиков с масс-спектрами электронной базы данных NIST-2011 и масс-спектрами стандартных соединений, а оценку количественного содержания отдельных компонентов в анализируемой смеси — по методу нормализации по площадям пиков, описанному ранее [15].

#### *Подготовка проб для хромато-масс-спектрометрического анализа*

Экстракция углеводородных соединений, содержащихся в растворе биоантипирена, проводилась при добавлении к 50 мл образца 20–30 мл органического растворителя (эфира, гексана). Растворитель и образец интенсивно перемешивали в течение 10 мин. После разделения слоя органического растворителя полученный экстракт отделяли и проводили фильтрацию через слой безводного сульфата натрия на бумажном фильтре. Экстракцию повторяли дважды с использованием свежей порции растворителя. Объединенные экстракты концентрировали на ротаторном испарителе под вакуумом при 40°C до объема 1–2 мл.

Так как процесс окисления древесины происходил в среде с высоким содержанием NaOH, то в полученном растворе биоантипирена содержались производные карбоновых кислоты в виде их солей ( $R-COONa$ ). Поскольку соли карбоновых кислот не способны экстрагироваться из раствора и в чистом виде не могут быть проанализированы методом газовой хроматографии, то для идентификации соединений этого класса проводилось протонирование с заменой иона  $Na^+$  на  $H^+$ . После этого стало возможным количественно экстрагировать эти соединения органическими растворителями.

К навеске 40–50 мкг антипирена добавили 200 мкл воды, затем по каплям добавляли концентрированную соляную кислоту до достижения значения  $pH = 6-7$ . Полученную смесь сушили под вакуумом над сухой гидроокисью натрия в течение 2 ч, а затем — на воздухе при температуре 50°C в течение 20 ч. Для последующей хромато-массспектрометрической идентификации соединений проводилось силилирование полученного сухого продукта с применением двух агентов: N-(триметилсилил)-имидазола (ТМСИМ) и N,O-бис(триметилсилил)-трифтор-ацетамида (БСТФА). К навеске 10–15 мкг высушенного образца добавляли 5 мкл ТМСИМ или БСТФА и проводили реакцию силилирования при 50°C в течение 15 мин. Полученные производные экстрагировали в 300 мкл гексана и анализировали методом газовой хроматографии—масс-спектрометрии (ГХ—МС), как описано выше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее по методу “огневой трубы” (ГОСТ Р53292-2009) мы провели испытания по горючести образцов древесины (сосны), обработанных раствором биоантипирена с расходом в 200 мл/м<sup>2</sup> (содержащим 5–7 мас.% сухого биоантипирена), в которых были получены хорошие показатели огнезащитного действия биоантипирена (2 группы огнезащитной эффективности) [16].

В настоящей работе для оценки горючести древесных образцов был использован лабораторный масс-калориметр, позволяющий определять динамику процесса горения образцов при постоянном воздействии внешнего теплового потока. На рис. 1 представлены временные зависимости скорости потери массы исходного образца древесины (кривая 1), а также образца древесины, обработанного биоантипиреном (кривая 2), полученные при испытании образцов на горючесть при внешнем тепловом потоке 20 кВт/м<sup>2</sup>. Расчетная концентрация высушенного антипирена, нанесенного на древесный образец, составляла 5 мас.%.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что максимальная скорость потери массы образца древесины, обработанного биоантипиреном, снижается более чем в два раза (на 60%) по сравнению с исходным образцом. Полученные результаты говорят о значительном снижении горючести древесных образцов, обработанных биоантипиреном. Более того, в ходе проведения исследований на масс-калориметре наблюдалось увеличение периода индукции воспламенения образца древесины, обработанного биоантипиреном (42 с), по сравнению с исходным древесным образцом с 19 до 42 с что также свидетельствует в пользу высокой эффективности биоантипирена (рис. 1).

Характерной особенностью пиролиза образцов древесины, обработанных биоантипиреном, является образование пенококса на их поверхности, предшествующее горению, вследствие интумесценции биоантипирена. Пенококк создает эффективный тепловой барьер на поверхности древесины, который оказывает влияние на тепловой и материальный баланс в зоне пламени и, в конечном итоге, способствует его затуханию.

Основной целью настоящей работы были исследование химической природы процесса интумесценции биоантипирена. Непосредственно данный процесс может быть исследован с помощью синхронного ТГ—ИК-фурье-анализа который позволяет определять состав летучих продуктов в динамике процесса термодеструкции. На рис. 2 представлены результаты такого анализа высушенного образца биоантипирена, позволяющие установить сложную последовательность процессов терморазложения.

Исследование показало, что, несмотря на сложный характер процесса термодеструкции

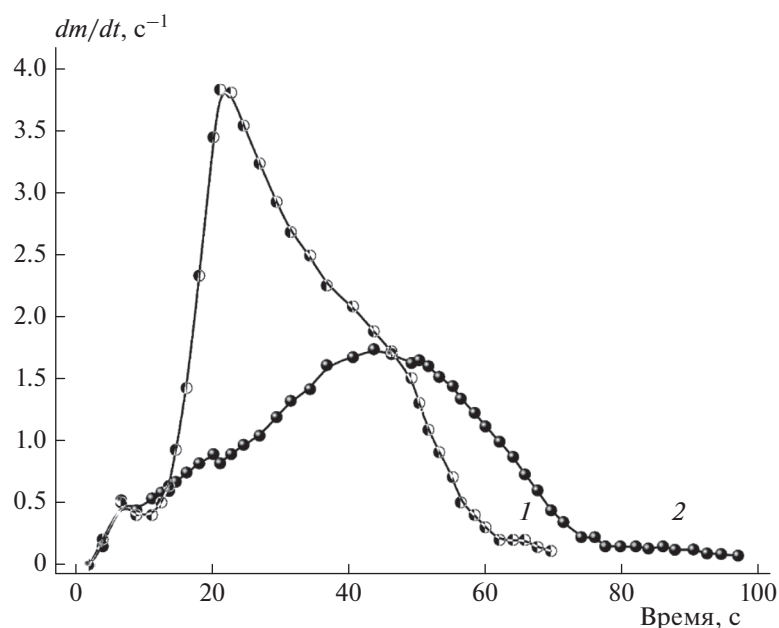


**Рис. 1.** Зависимости скорости потери массы исходного образца древесины (1) и образца древесины, обработанного биоантипиреном (2), в условиях горения при постоянном внешнем тепловом потоке 20 кВт/м<sup>2</sup>.

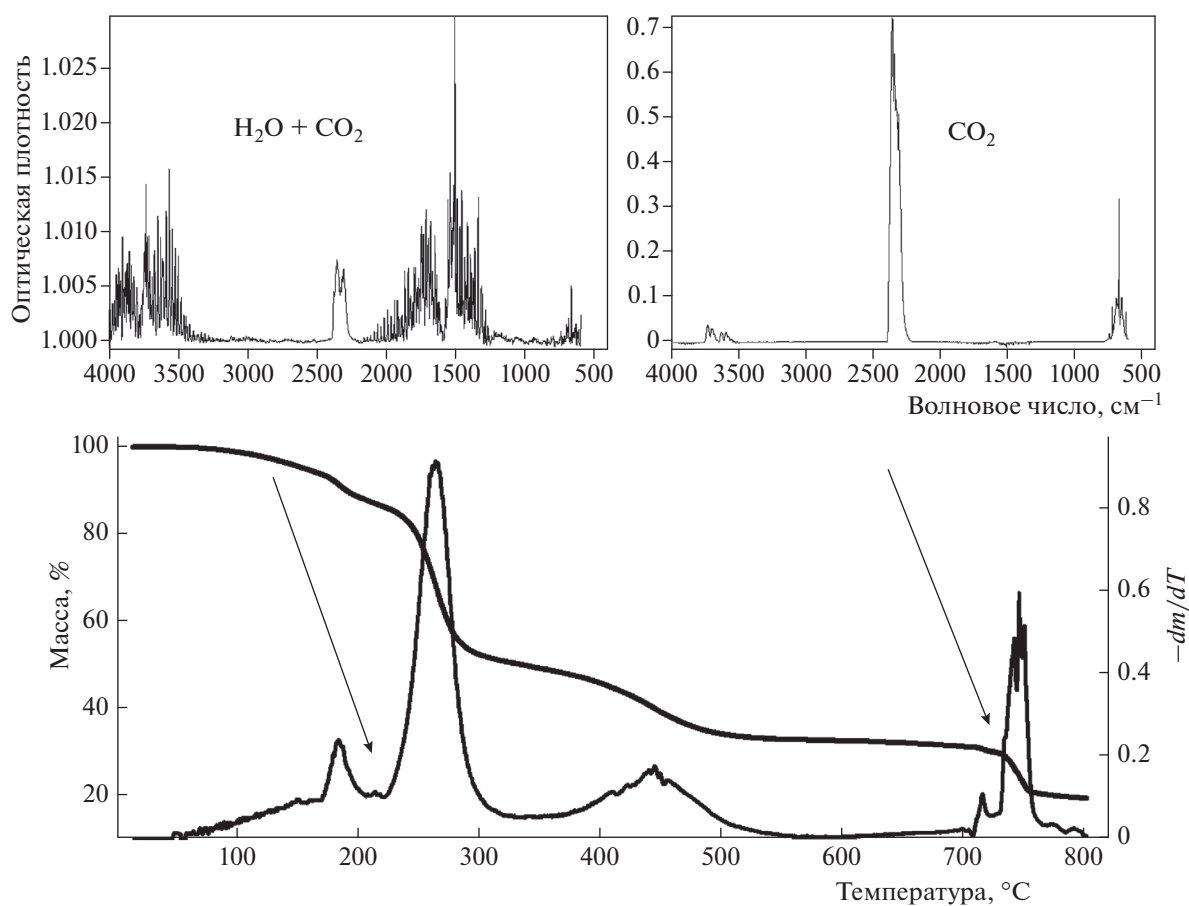


**Рис. 2.** Синхронный ТГА–ИК–фурье-анализ образца биоантипирена.

биоантипирена, принципиальными являются три его стадии: первая стадия протекает в температурном диапазоне 200–280 °С, вторая – в диапазоне 450–500 °С, а третья (высокотемпературная) – выше 700 °С.

На первой стадии термодеструкции в основном происходит выделение воды и углекислого газа (ИК-спектр газообразных продуктов деструкции, рис. 2) за счет реакций дегидратации и декарбоксилирования биоантипирена. Визуально в этих условиях образец антипирена вспучивается.

На второй стадии происходит термодеструкция основной углеродсодержащей структуры биоантипирена с последующими карбонизацией углеродного остатка и образованием пенококса.

На третьей стадии происходит выгорание коксового остатка, сопровождающееся выделением CO<sub>2</sub>.

Декарбоксилирование и дегидратация на первой стадии, несомненно, вносят некоторый вклад в снижение горючести древесины, однако их вклад в снижение горючести незначителен по сравнению с вкладом образующегося в процессе интумесценции пенококса, который эффективно снижает теплообмен между пламенем и поверхностью древесины.

В рамках настоящей работы по изучению механизма интумесценции впервые предложен метод совмещенного ДСК–ТМА-анализа, с помощью которого при одинаковых условиях динамического нагревания рассматривались химический и физический аспекты интумесценции. Термохимические превращения биоантипирена (метод ДСК) были непосредственно проанализированы в режиме его теплового расширения (метод ТМА). На рис. 3 представлены результаты совмещенного ДСК–ТМА-анализа биоантипирена, выполненного в атмосфере N<sub>2</sub> в динамических условиях нагревания со скоростью 10 °С/мин.

По данным ДСК (рис. 3, кривая 1) наблюдаются две экзотермические стадии: первая стадия с температурой пика в 200 °С и экзотермическим эффектом в 240 Дж/г и вторая стадия с температурой пика в 230 °С, сопровождающаяся меньшим тепловыделением, равным 72 Дж/г. Очевидно, что экзотермический процесс на первой стадии относится к высокотемпературной поликонденсации кислотных групп биоантипирена, а на второй стадии поликонденсационного процесса происходит интенсивное выделение углекислого газа и воды, сопровождающееся тепловым расширением образца. При этом экзотермический эффект на второй стадии снижается по сравнению с первой стадией за счет испарения.

При сопоставлении кривых ДСК и ТМА (рис. 3, кривые 1 и 2) видно, что при температуре, соответствующей первой стадии термохимического превращения (200 °С), происходит размягчение антипирена (рис. 3, кривая 2), а на второй стадии

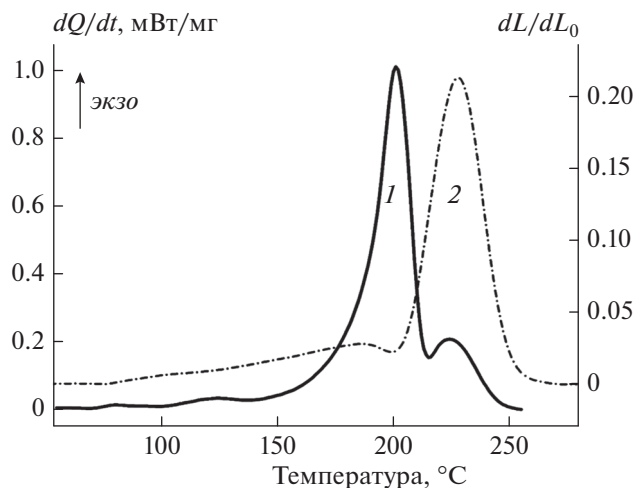


Рис. 3. Совмещенный ДСК–ТМА-анализ образца биоантипирена: 1 – ДСК-кривая биоантипирена, 2 – ТМА-кривая биоантипирена.

(при температуре 230 °С) – резкое тепловое расширение образца, отражающее физический процесс интумесценции биоантипирена. Однако для детального изучения механизма интумесценции биоантипирена, состоящего из раствора окисленной древесины, необходимо установить качественный и количественный состав основных его составляющих.

Основные компоненты древесины – целлюлоза и лигнин обладают различной способностью к каталитическому жидкофазному окислению в щелочной среде. Можно предположить, что процессы окисления целлюлозы в первую очередь затрагивают ее аморфную зону, тогда как кристаллические области менее подвержены окислению. Аморфные области целлюлозы и гемицеллюлоза, являющиеся составными частями древесины, могут претерпевать практически полную деструкцию, основными продуктами которой являются окись углерода, альдегиды и различные оксикислоты C(2)–C(6). С другой стороны, лигнинная фракция древесины полностью подвержена каталитическому окислению в щелочной среде [17]. Основными фрагментами, являющимися наиболее предпочтительными для атаки кислорода в лигнине, могут быть фенольные кольца. В результате этого происходит образование феноксильных радикалов I–V (рис. 4).

Феноксильные радикалы подвергаются электрофильной атаке кислородом в различных положениях неспаренного электрона с образованием пероксильных радикалов VI, X (рис. 4). Аналогичные превращения претерпевает также структура V. Образующиеся пероксильные радикалы участвуют в реакции передачи цепи, которая осуществляется при взаимодействии пероксильного

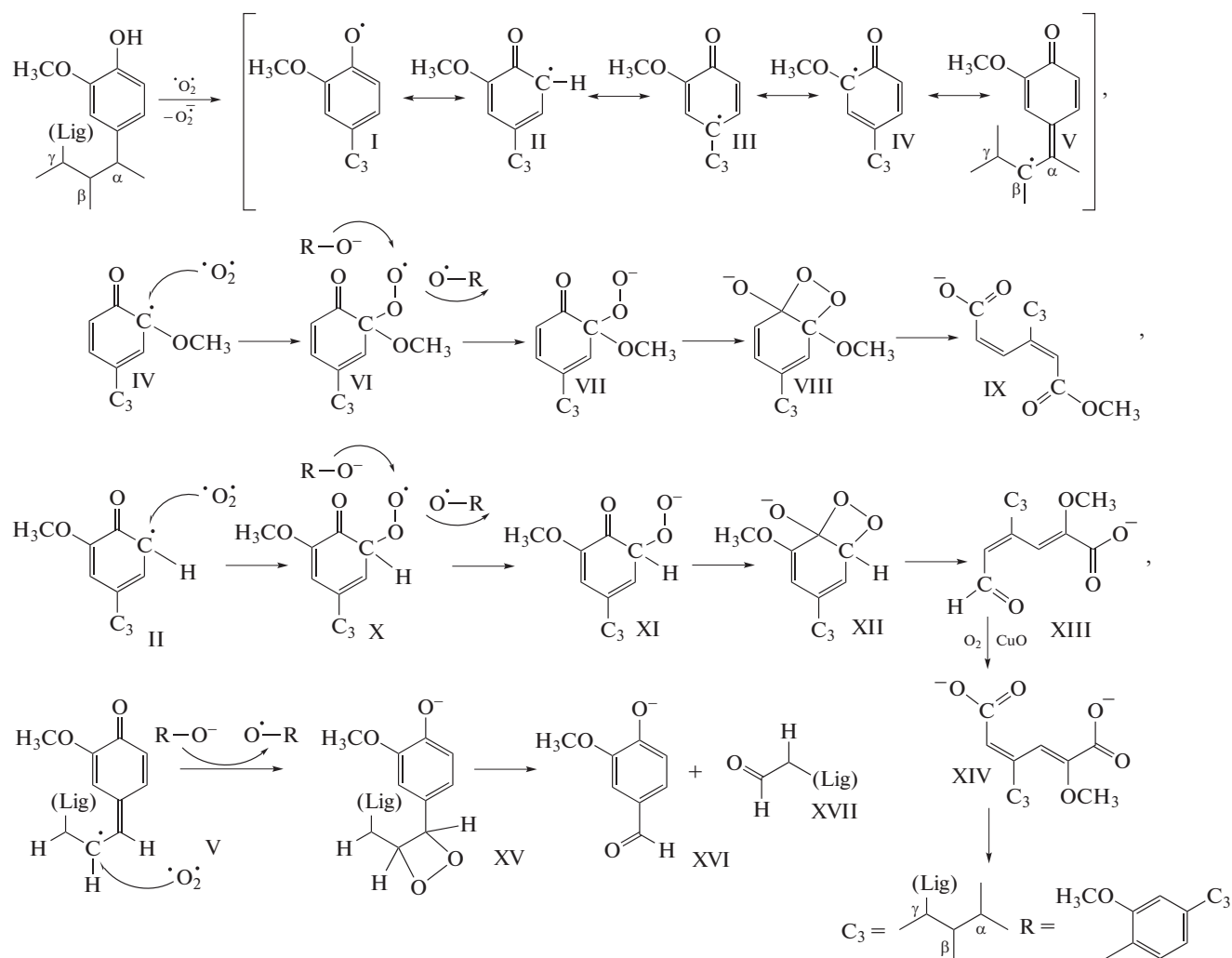


Рис. 4. Образование резонансных структур феноксильных радикалов и их окисление.

радикала с феноксидным анионом  $R-O^-$ . В результате этого взаимодействия вновь образуется пероксильный радикал  $R-O^\bullet$  и пероксид-анион  $Ar-OO^-$ . Посредством внутримолекулярного нуклеофильного присоединения образуется диоксетановая структура (например, VII, XII или XV), которая легко разрушается с образованием двух карбоксильных групп IX, а также карбоксильной и концевой альдегидной группы XIII. Альдегидная группа, которая под действием  $Cu^{++}$  или кислорода окисляется до карбоксильной группы XIV. В случае, когда присоединение кислорода происходит по боковой (C3) цепи, в качестве конечных продуктов образуются ароматический альдегид XVI (ванилин) и концевая альдегидная группа XVII, принадлежащая лигнину. В дальнейшем этот альдегид может легко окисляться катионом  $Cu^{++}$  до карбоновой кислоты [17].

Таким образом, окисление древесины кислородом в щелочной среде в присутствии соедине-

ний меди(II), приводит к образованию сложной смеси продуктов. Исходя из возможных направлений реакции, приведенных на схемах рис. 4, конечными продуктами становятся карбоновые кислоты различного строения, содержащие в основной цепи от двух до шести атомов углерода. Основная цепь может содержать двойные связи и различные заместители. Так, реакции окисления фенольных групп лигнина приводят к образованию муконовой кислоты (рис. 4, группы IX, XIV). При этом в зависимости от направления процесса образующиеся кислоты содержат различные заместители. Поскольку ароматические кольца являются частью полимерных структур лигнина, то и муконовые кислоты также сохраняют свою принадлежность к полимерному лигнину. Таким образом, в процессе окисления лигнина происходит разрыв связей пропановых фрагментов C<sub>3</sub>, что снижает его молекулярный вес, а раскрытие ароматических циклов приводит к образованию карбоксильных групп [16].

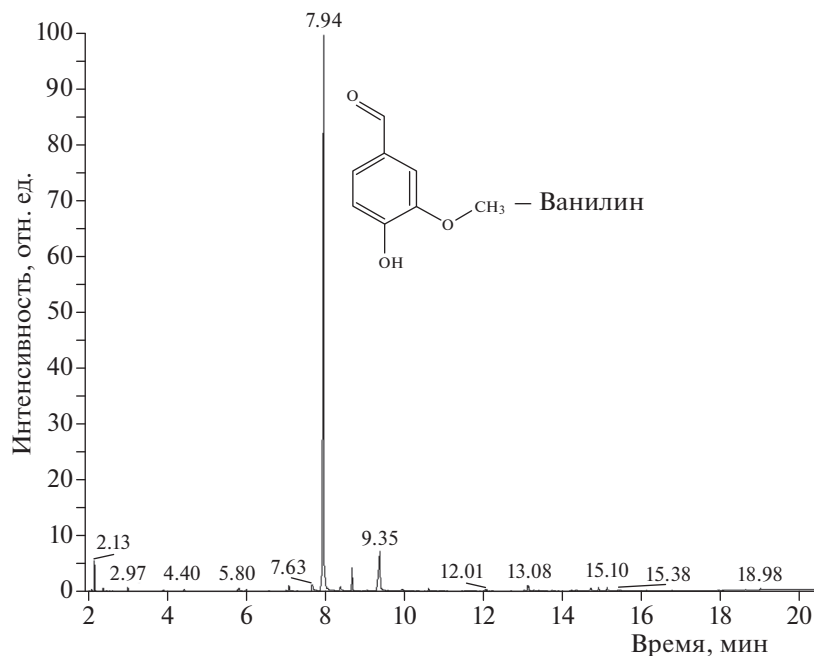


Рис. 5. Хроматограммы эфирного экстракта биоантипирена.

Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов, входящих в состав раствора биоантипирена, проводился на газовом хроматографе Trase-1310 с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором ISQ. Первоначально продукты были проэкстрагированы диэтиловым эфиром. Хроматограмма эфирного экстракта продуктов антипирена приведена на рис. 5. В табл. 1 представлен состав продуктов эфирного экстракта биоантипирена с указанием времени выхода и их процентного содержания относительно суммарной интенсивности пиков.

Из данных, представленных на рис. 5 и в табл. 1, видно, что наиболее интенсивный пик на хроматограмме соответствует ванилину: его содержание составляет 76.5%. Кроме того, были идентифицированы соединения, имеющие близкую к ванилину структуру — ванилиновый спирта, ацетованилона и ванилиновая кислота.

Определение наличия свободных карбоновых кислот в образцах исходной и окисленной древесной муки проводилось посредством получения их триметилсилильных производных. С этой целью раствор биоантипирена, содержащий натриевые соли кислот, был обработан кислотой до pH = 6–7. После чего свободные кислоты были модифицированы с использованием триметилсиланимидазола. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов гексанового экстракта триметилсилильных производных биоантипирена представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что основными летучими компонентами, содержащимися в окисленной древесной

муке, являются природные экстрактивные вещества — терпены, оксикислоты, смоляные и жирные кислоты.

Полученные результаты позволяют предположить, что процесс интумесцентной огнезащитного действия биоантипирена состоит по меньшей мере из двух последовательных стадий. На первой стадии (в районе 200 °C) происходят реакции дегидратации и декарбоксилирования оксикислот алифатического строения, образующихся при окислении аморфной фазы целлюлозы и гемицеллюлозы. При этом происходит размягчение биоантипирена, что является необходимым условием для последующей интумесценции (рис. 3).

При дальнейшем повышении температуры на второй стадии (выше 230 °C) происходят реакции поликонденсации биоантипирена, сопровождающиеся выделением углекислого газа и воды. При этом наблюдается резкое увеличение объема вследствие интумесценции биоантипирена. При температурах выше 300 °C наблюдается формирование пенококса за счет сшивания и карбонизации продуктов поликонденсации биоантипирена с участием ароматических компонентов окисления лигниновой фракции биоантипирена.

Так как биоантипирены на основе растительного сырья являются системами, довольно сложными не только для количественной идентификации состава, но и для представления механизма превращений в процессе нагревания, то очевидно, что в дальнейших исследованиях необходимо использование упрощенных систем, моделирую-

Таблица 1. Продукты эфирного экстракта биоантипирена с указанием времени выхода и их процентного содержания относительно суммарной интенсивности пиков

| Идентифицированные соединения   | Время выхода, с | Содержание в %<br>от суммарной интенсивности пиков |
|---------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------|
| 1,1-Диэтоксибутан               | 128             | 2.0                                                |
| Капроновая кислота              | 178             | 0.3                                                |
| Бензиловый спирт                | 233             | 0.2                                                |
| Борниловый спирт                | 334             | 0.3                                                |
| Бензойная кислота               | 344             | 0.1                                                |
| 4-Терпинеол                     | 348             | 0.6                                                |
| $\alpha$ -Терпинеол             | 350             | 0.1                                                |
| 1,8-Терпин                      | 419             | 0.1                                                |
| Ванилин                         | 476             | 76.5                                               |
| Ванилиновый спирт               | 501             | 0.8                                                |
| Ацетованилон                    | 518             | 2.2                                                |
| Ванилиновая кислота             | 561             | 9.0                                                |
| Кониферилловый спирт            | 595             | 0.6                                                |
| Смоляные кислоты                | 858             | 1.2                                                |
| Неидентифицированные соединения | —               | 6.0                                                |

Таблица 2. Продукты гексанового экстракта триметилсилильных производных биоантипирена с указанием времени выхода и их процентного содержания относительно суммарной интенсивности пиков

| Идентифицированные соединения    | Содержание<br>в % от суммарной<br>площади пиков |
|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Молочная кислота                 | 0.2                                             |
| Гликолиевая кислота              | 5.0                                             |
| Глицерин                         | 2.3                                             |
| Терпин                           | 0.1                                             |
| Ванилин                          | 0.4                                             |
| Пальмитиновая кислота            | 1.1                                             |
| Линолевая кислота                | 2.9                                             |
| Олеиновая кислота                | 6.3                                             |
| Дитерпен                         | 2.2                                             |
| Пимаровая кислота                | 8.6                                             |
| Изопимаровая кислота             | 5.2                                             |
| Стеариновая кислота              | 6.4                                             |
| Дегидроабетиновая кислота        | 22.4                                            |
| Абетиновая кислота               | 7.4                                             |
| Производное дитерпена            | 3.1                                             |
| Монопальмитин                    | 9.3                                             |
| 15-Оксидегидроабетиновая кислота | 4.1                                             |
| 7-Оксидегидроабетиновая кислота  | 2.6                                             |
| Моностеарин                      | 9.1                                             |
| Неидентифицированные соединения  | 1.3                                             |

щих состав биоантипиренов для детального изучения механизма интумесценции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что биоантипирены на основе растительного сырья по своему составу являются сложными многокомпонентными системами. В данной работе предложена формальная модель механизма процесса интумесценции с учетом химического аспекта термических превращений биоантипирена, полученного на основе окисленной древесины. Детальные представления о химическом механизме реакций термохимических превращений (интумесценции) биоантипиренов могут быть получены при изучении упрощенных систем, моделирующих состав биоантипиренов, примером которых может служить композиция из фенольных производных (ванилин, ацетованилон) оксикислот (молочная кислота, гликолиевая кислота) и смоляных кислот (дегидроабетиновая кислота).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RFMEFI60719X0304) “Разработка эффективных способов химического ингибирования гомогенных и гетерогенных процессов горения и создание демонстрационного образца детонационного конвертора техногенных отходов” в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям раз-

вития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халтуринский Н.А., Рудакова Т.А. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 73.
2. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 1.
3. Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M., Dubnikova I.L. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 3. P. 633.
4. Lomakin S., Brevnov P., Koverzanova E. et al. // J. Anal. and Appl. Pyrolysis. 2017. V. 128. P. 275.
5. Бревнов П.Н., Новокионова Л.А., Крашенинников В.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 54.
6. Fire Retardancy of Polymeric Materials / Eds. Wilkie C.A., Morgan A.B. L.—N.Y.: CRC Press, 2010.
7. Sakharov A.M., Sakharov P.A., Lomakin S.M., Zaikov G.E. Polymer Green Flame Retardants. Amsterdam—Oxford: Elsevier, 2014. Ch. 7. P. 255.
8. Варфоломеев С.Д., Ломакин С.М., Сахаров П.А., Хватов А.В. // Вестн. РАН. 2019. Т. 89. № 5. С. 442.
9. Khvatov A.V., Sakharov P.A., Lomakin S.M. et al. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. and Engineering. 2019. V. 525. Issue 1. № 012103.
10. Sakharov P.A., Khvatov A.V., Koverzanova E.V., Lomakin S.M. // Ibid. № 012096.
11. Lomakin S.M., Zaikov G.E. // J. Environ. Prot. and Ecol. 2003. 4(1). P. 95.
12. Camino G., Lomakin S.M. // Fire Retardant Materials / Eds. Horrocks A.R., Price D. Boston—N.Y.—Washington: CRC Press, 2001. P. 318.
13. Халтуринский Н.А., Крупкин В.Г. // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 5. М.: Торус Пресс, 2012. С. 204.
14. Babrauskas V., Peacock R. // Fire Safety J. 1992. V. 19. P. 255.
15. Ковержанова Е.В., Усачев С.В., Ломакин С.М. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 53.
16. Сахаров П.А., Ломакин С.М., Хватов А.В. и др. Антипирен, способ его получения и способ огнезащитной обработки древесины. Пат. РФ 2674208 С1 // Б. И. 2018. № 34.
17. Villar J.C., Caperos A., García-Ochoa F. // J. Wood Chem. and Technol. 1997. 17. № 3. P. 259.