



© ЗАО "ВНИИДРЕВ"

Вестник ВНИИДРЕВ

Выпуск 4 (9) за 2014 год

Уважаемые коллеги!

В 2014 году ЗАО «ВНИИДРЕВ» возобновляет выпуски электронного журнала «Вестник ВНИИДРЕВ» в рамках проекта сайта vniidrev.balabanovo.ru. Идя навстречу пожеланиям участников прошедшей 19 и 20 марта этого года 17-ой научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития производства древесных плит», в выпусках «Вестник ВНИИДРЕВ» будут опубликованы тексты докладов, представленных на этой конференции.

Обращаем Ваше внимание на то, что копирование содержимого докладов запрещено согласно условиям охраны авторских прав. Доклады будут публиковаться периодически в течение года. Приобрести напечатанный полный сборник докладов Вы можете в ЗАО «ВНИИДРЕВ»:

- e-mail: vniidrev@pochta.ru
- тел/факс +7(48438) 2-21-62.

Содержание

Стр.

1. Б.К. Иванов. Методики флуориметрического анализа выделения формальдегида и фенола камерным методом2
2. С.С. Захаров, А.А. Леонович. Гидролизный лигнин как сырьевой ресурс древесноплитного производства.....5
3. А.И. Ильиничев. Использование отходов целлюлозно-бумажного производства (ЦБП) в качестве эмульгаторов парафиновой эмульсии.....9
4. К.С. Матвеев, И.М. Грошев, Е.А. Ковальчук. Плиты композиционные из отходов производства.....12
5. И.М. Грошев, Ю.В. Дойлин, А.С. Ковчур, А.Л. Климентьев. Коэффициенты пересчёта физических объёмов плитных материалов в условные.....15
6. С.В. Афанасьев, Д.С. Акимов, В.М. Балакин Аминоальдегидные олигомеры как сырье для антипиренов.....17

МЕТОДИКИ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЫДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ФЕНОЛА КАМЕРНЫМ МЕТОДОМ

Б.К. ИВАНОВ — ЗАО «ВНИИДРЕВ»

Выделение формальдегида и других загрязняющих веществ из древесных плитных материалов и фанеры остается важнейшим фактором химической безопасности их применения в гражданском и промышленном строительстве и при производстве мебели [1]. В прошедшем году был разработан проект обновленного стандарта испытаний таких материалов камерным методом [2]. В дополнение к указанному стандарту для материалов со сверхнизким (ниже $0,01 \text{ мг/м}^3$) выделением формальдегида в ЗАО «ВНИИДРЕВ» была разработана методика, основанная на методе флуориметрического анализа [3]. Указанная методика была в дальнейшем усовершенствована (расширена), в результате чего оценочные значения пределов определения составили от $1,0 \text{ мг/м}^3$ до $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ мг/м}^3$ формальдегида в воздухе камеры. Таким образом, была снижена неопределенность при измерении фоновой концентрации и при сверхнизком выделении формальдегида из образцов испытываемого материала [4]. В соответствии со стандартом [2] при испытаниях камерным методом использование других аналитических методов допускается только при статистически определенной несущественности расхождения между рядами парных наблюдений при выбранном уровне доверительной вероятности $P = 0,95$ ($\alpha = 1 - P = 0,05$).

В данной работе представлены результаты параллельных испытаний в соответствии со стандартом [2] и методикой [3]. Испытания проводились в ЗАО «ВНИИДРЕВ» и ООО «ЛЕССЕРТИКА» с использованием испытательных камер с рабочим объемом $1,0 \text{ м}^3$ и $0,225 \text{ м}^3$. Растворы из поглотительных приборов одновременно анализировали на светопоглощение при длине волны 412 нм и интенсивность флуоресценции при длине волны возбуждения 410 нм и длине волны регистрации 510 нм . При калибровке приборов (спектрофотометр и флуориметр) использовали нелинейную функцию аппроксимации данных для построения калибровочного графика [5, 6]. Всего было проведено 70 испытаний, включая измерения фоновых концентраций формальдегида и его выделения из образцов древесных плит, фанеры, деталей мебели, стеновых панелей и напольных покрытий

как отечественных, так и зарубежных производителей. В данной работе использованы результаты параллельного определения концентрации формальдегида в воздухе камеры при значениях не более $0,01 \text{ мг/м}^3$, которые были приняты как ряды парных наблюдений для определения несущественности расхождения между ними в соответствии со стандартом [7]. При этом ряды данных фоновых значений концентрации формальдегида рассматривались отдельно от рядов данных результатов испытаний материалов. Соответствие выборки значений разности в рядах парных наблюдений нормальному распределению (Гауса) было проверено в соответствии со стандартом [8]. В результате проведенных вычислений было установлено, что при доверительной вероятности $P = 0,95$ гипотеза о равенстве выборок значений фоновых концентраций не может быть отвергнута при заданном значении средних разностей парных наблюдений (систематическое отклонение) d в диапазоне от $5,6 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$, а выборок результатов измерений — в диапазоне от $1,9 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$. Рассмотренные ряды также были подвергнуты регрессионному анализу [9] для поиска оценки коэффициентов их парной линейной регрессии вида $Y = aX + b$, где X — результаты испытаний флуориметрическим методом [3], а Y — спектрометрическим [2]. Предположение о несущественности коэффициента «b» была проверена согласно F-критерия. Результаты проведенных вычислений представлены в таблице.

Из приведенных данных видно, что использование методики [3] возможно при корректировке результатов испытаний, которую возможно выполнить введением поправочных величин. К настоящему моменту количество накопленных экспериментальных данных результатов испытаний недостаточно для вычисления значений таких величин с более узким доверительным интервалом средних значений при $P = 0,95$.

Предварительные эксперименты по определению выделения фенола из древесных плит и фанеры, изготовленных с использованием фенолоформальдегидного связующего, показали, что чувствительности спектрометрического метода с применением *n*-нитроанилина [2] в некоторых случаях не достаточно при проведении испытаний камерным методом.

Таблица — Оценки коэффициентов уравнения линейной регрессии результатов испытаний с использованием флуориметрического (X) и спектрометрического (Y) методов анализа

Наименование величины	Значения	
	фоновая концентрация	результаты испытаний
Число измерений, n	14	22
Доверительная вероятность, P	0,95	
Коэффициент корреляции (Пирсона), r	0,949	0,917
Оценка значения наклона прямой, а то же при b = 0	$7,81 \cdot 10^{-1} \pm 1,56 \cdot 10^{-3}$ $7,96 \cdot 10^{-1} \pm 1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \pm 2,15 \cdot 10^{-1}$ $1,05 \pm 2,15 \cdot 10^{-1}$
Оценка значения отрезка, b	$1,73 \cdot 10^{-4} \pm 7,47 \cdot 10^{-4}$	$-1,23 \cdot 10^{-3} \pm 1,40 \cdot 10^{-3}$
Гипотеза о несущественности b (F-критерий)	не может быть отвергнута	следует отвергнуть

Примечание — оценки коэффициентов парной линейной регрессии даны с их доверительными интервалами при указанном выше уровне значимости.

В связи с этим, в дополнение к указанному стандарту для материалов с низким выделением фенола в ЗАО «ВНИИДРЕВ» была начата разработка соответствующей методики с использованием флуориметрического анализа. За основу указанной методики был взят известный способ непосредственного определения фенола в ближней ультрафиолетовой области при длине волны возбуждения 270 нм и длине волны регистрации 300 нм [10]. Поглощение фенола из воздуха рабочего объема камеры проводили с помощью раствора углекислого натрия с

концентрацией 8 % масс. Поглотительный раствор размещали в поглотительных приборах Рыхтера малой модели, а его общий объем для анализа составлял 5 см³. При проведении флуориметрического анализа среда поглотительного раствора должна быть нейтральной, для чего в раствор добавляли каплю концентрированной кислоты до значения pH = 6,5 — 7,0 по универсальной индикаторной бумаге. При таком значении водородного показателя происходит практически полный сдвиг кислотно-основного равновесия в сторону образования ассоциированной формы фенола, образующей флуоресцентное излучение, поскольку значение рК фенола = 9,89 [11]. Оценочные значения пределов определения по разрабатываемой методике составили от 0,1 мг/м³ до 1,0·10⁻⁴ мг/м³ фенола в воздухе камеры.

Поскольку в указанных условиях анализа флуоресцентное излучение могут давать многие органические вещества, необходимо было выявить мешающее действие присутствия формальдегида при определении выделения фенола. Для этого в пробу объемом 5 см³ поглотительного раствора углекислого натрия поместили 3 мкг формальдегида, что соответствует его концентрации в воздухе камеры 0,05 мг/м³ при объеме пробы воздуха 0,06 м³. Затем была измерена интенсивность флуоресцентного излучения в соответствии с разрабатываемой методикой. Всего было сделано 14 измерений. В этой выборке среднее значение интенсивности флуоресценции составило 4,8·10⁻³ отн. ед., а среднее квадратичное отклонение — 8,9·10⁻³. В соответствии с t-критерием гипотеза о несущественности полученного среднего значения интенсивности флуоресценции пробы с добавлением формальдегида не может быть отвергнута [9]. Таким образом, доказано отсутствие мешающего влияния присутствия формальдегида в количестве до 3 мкг в пробе.

По разрабатываемой методике был проведен ряд испытаний древесных материалов, изготовленных с использованием феноло-формальдегидного связующего. В ходе проведения испытаний в стандартных условиях (температура, влажность, насыщенность и воздухообмен) [2] были получены следующие данные:

- фоновые значения концентрации фенола в воздухе камеры составили от 5,0·10⁻⁴ мг/м³ до 1,0·10⁻³ мг/м³;
- выделение фенола из образца ДСП толщиной 16 мм составило 1,5·10⁻³ мг/м³;

- выделение фенола из образцов фанеры марки ФСФ толщиной 12 мм и 18 мм составило $8,0 \cdot 10^{-4}$ мг/м³.

Полученные значения выделения фенола значительно ниже установленного нормативного значения концентрации фенола в $3,0 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ воздуха [1] и нижнего предела определения в стандарте [2].

Выводы и рекомендации

1. Методика определения сверхнизкого (ниже 0,01 мг/м³) выделения формальдегида из мебели и древесных плит камерным методом с использованием флуоресцентного метода анализа может быть рекомендована после внесения в нее процедуры корректировки результатов испытаний к значениям, определяемым спектрометрическим методом в соответствии со стандартом [2].

2. Указанная процедура корректировки должна быть уточнена в ходе дальнейших экспериментов, накопления и статистической обработки данных сравнительных испытаний (парных наблюдений).

3. Методика определения выделения фенола из древесных материалов камерным методом с использованием флуориметрического анализа позволяет проводить испытания при значении выделения ниже нижнего предела определения в стандарте [2], что может быть актуальным для многих материалов. Присутствие формальдегида в количестве до 3 мкг в пробе не мешает определению.

4. Необходимо продолжить дальнейшую разработку и уточнение методики определения выделения фенола и накопление данных результатов испытаний в соответствии с ней.

Список литературы:

1. Единый перечень товаров, подлежащих санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) на таможенной границе и таможенной территории Таможенного союза. Требования к полимерным и полимерсодержащим строительным материалам и мебели. Принято решением № 299 Комиссии Таможенного союза стран ЕврАзЭС 28.05.2010 г.

2. ГОСТ 30255-95. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах. –

2013.

3. Методика определения сверхнизкого (ниже 0,01 мг/м³) выделения формальдегида из мебели и древесных плит камерным методом, гармонизированная с зарубежными стандартами (ISO 12460-1:2007): Государственный контракт № 12411.0816900.19.048. ЗАО «ВНИИДРЕВ» - 2012.

4. Иванов Б.К. О возможности снижения отечественными производителями выделения формальдегида из облицованных ДСП до безопасного уровня/ В кн.: Сборник докладов 15-й междунар. научно-практич. конференции «Состояние и перспективы развития производства древесных плит» 21 – 22 марта 2012 г. - Балабаново, 2012, с . 73.

5. Бардонов В.А., Иванов Б.К. Особенности испытаний древесных материалов с малым выделением формальдегида камерным методом. // Дизайн и производство мебели, 2007, № 3 (16), с. 42.

6. Иванов Б.К. О методах химических испытаний древесных материалов. Испытания материалов с низким выделением или содержанием формальдегида.// AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Germany (Lambert Academic Publishing) – 2013, с. 72.

7. ГОСТ Р 50779.23-2005. Статистические методы. Статистическое представление данных. Сравнение двух средних в парных наблюдениях (ISO 3301:1975).

8. ГОСТ Р ИСО 5479-2002. Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения.

9. Доэрфель К.. Статистика в аналитической химии. - М.: Мир, 1969. - 247 с.

10. ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Количественный химический анализ вод. Методика измерения массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат 02». - М., 2002.

11. Химический энциклопедический словарь // Под ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Сов. Энциклопедия, 1983, с. 614.

ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН КАК СЫРЬЕВОЙ РЕСУРС ДРЕВЕСНОПЛИТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С.С. ЗАХАРОВ, А.А. ЛЕОНОВИЧ – СПбГЛТУ

Современные тренды и мировые тенденции развития древесно-плитных материалов основываются на креативных идеях, направленных на повышение их технологичности. Под этим термином понимают возможность изготовления нового материала с использованием прогрессивных технологий, сочетающих задаваемое качество с максимальной экономичностью.

Повысить экономичность древесноплитного производства возможно снижением себестоимости сырья, в частности включением в рецептуру плит не утилизируемого гидролизного лигнина (ГЛ) при изготовлении теплоизоляционного материала. Для эффективного вовлечения ГЛ в производство плит необходимо придать дополнительное свойство продукту. Таким свойством послужила огнезащитенность, а для этого необходимо знать термические характеристики ГЛ, модифицированного огнезащитными фосфорсодержащими средствами (ОФС). В данной работе использовали антипирен амидофосфат КМ [1]; гидрофосфат и гипофосфит аммония; фосфорную и пиррофосфорную кислоты. В качестве модельного соединения – диоксанлигнин (ДЛ).

Определяли эффективные кинетические параметры терморазложения образцов ГЛ и ДЛ с помощью дериватографа Паулик–Паулик–Эрдей в среде с ограниченным доступом воздуха, скорость нагрева 5 град/мин, объем тиглей 0,5 см³. Расчеты осуществляли по методу Райха-Фуосса с нахождением максимальной температуры терморазложения ($T_{\text{макс}}$) и ее максимальной скорости ($V_{\text{макс}}$), порядка реакции (n) и энергии активации ($E_{\text{акт}}$) [2, с. 38]. Термомеханический анализ выполнен на приборе «весы Каргина» [2, с. 47].

Исходный ГЛ начинает разлагаться с максимумом 205 °С. (рис. 1) Обработка КМ сдвигает процесс терморазложения в сторону более низких температур, обнаруживая пики потери массы на кривой ТПП 130 и 190 °С. При нагревании около 190 °С КМ начинает разлагаться и частично высвобождающаяся фосфорная кислота воздействует на ГЛ, что подтверждается максимумом на ТПП образца, обработанного фосфорной кислотой (см. кривую 5). Относительно тепловых эффектов отметим, что экзопик приходится на 260 °С в образцах 1 и 2, несколько сдвигаясь в

область пониженной температуры на кривой 5.

Обработка гидрофосфатом аммония практически не изменяет основной максимум скорости разложения 205 °С. Однако обнаруживает пик при температуре 160 °С, который относится, по-видимому, к разложению гидрофосфата аммония и его действию на ГЛ.

Гипофосфит аммония напоминает по характеру потери массы КМ с двумя максимумами 130 и 175 °С. Тепловые эффекты выражены более ярко и проявляются при пониженной температуре. Особенности поведения связаны с повышенной реакционной способностью гипофосфита аммония. Обработка пиррофосфорной кислотой качественно изменяет характер терморазложения за счет повышенной реакционной способности кислоты и сопровождается большей величиной экзотермы.

Анализируя дериватограммы ГЛ следует отметить его химическую неоднородность (остатки серной кислоты, трудногидролизуемые полисахариды и др.), что проявляется во влиянии обрабатываемых средств на поведение образцов. Более чистые результаты наблюдаются при изучении ДЛ. В частности, КМ снижает максимум разложения с 290 °С для исходного ДЛ до 237 °С. Экзопик соответственно имеет менее выраженное значение при 192 °С, который закономерно снижается под влиянием КМ с 192 до 167 °С.

Данные табл. 1 указывают на то, что ОФС снижают энергию активации процесса термических превращений образцов, по всей вероятности, за счет их гидролитического процесса разрушения и множественности протекающих химических реакций. Низкие значения $E_{\text{акт}}$ обусловлены наложением термпревращений компонентов.

Расчитанные значения энергий активаций указывают на то, что диоксанлигнин как наиболее близкий по химическому строению к природному обладает большей энергией активации, чем химически измененный и малореакционноспособный гидролизный лигнин. Обработка лигнинов КМ снижает не только значения температуры терморазложения, но и значения энергий активации, причем для ДЛ они более значительны, чем для вариантов гидролизного лигнина. Дробный порядок химических реакций служит подтверждением многоступенчатости процессов терморазложения и наложением реакций друг на друга. Характер разложения ДЛ более упорядочен.

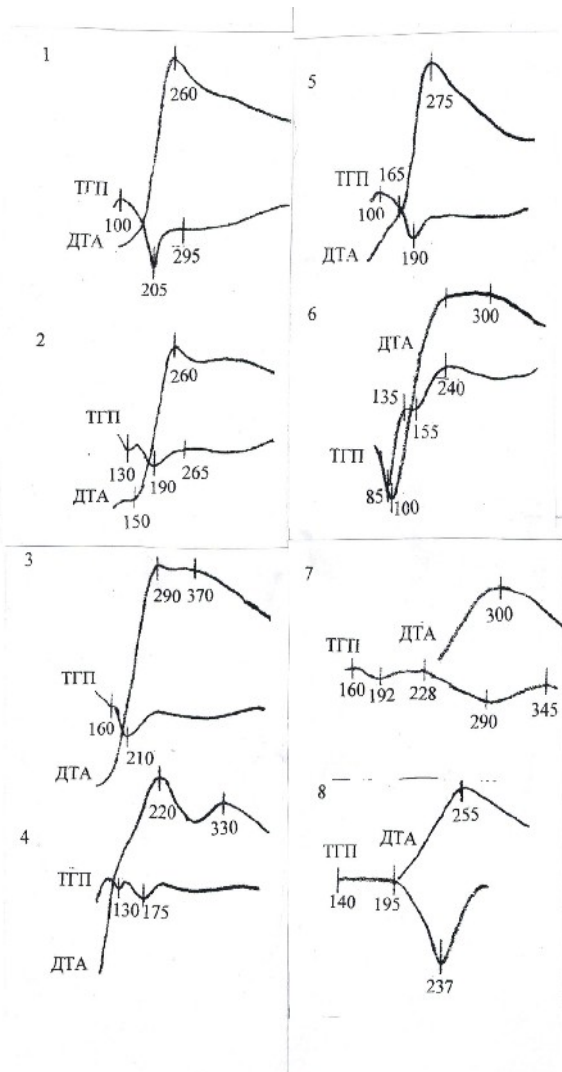


Рис. 1. – Кривые термического анализа образцов ГЛ (1), обработанных КМ (2), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ (4), H_3PO_4 (5), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (6), а также ДЛ (7), обработанных КМ (8): ДТА – дифференциальный термический анализ; ТГП – термогравиметрия по производной

Таблица 1 – Кинетические параметры терморазложения образцов

Образец	ОФС	Содержание, %	$T_{\text{макс}}^{\circ}\text{C}$	$V_{\text{разл}}^{\text{мл/мин}}$	n	$E_{\text{акт}}^{\text{кДж/моль}}$
Гидролизный лигнин						
1	Необработанный	–	205	18,2	0,32	166,8
2	КМ, pH 2	18,0	190	19,0	0,70	79,6
3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	17,6	210	10,0	1,40	110,2
4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$	24,8	175	12,1	0,12	50,3
5	H_3PO_4	34,8	190	9,6	0,07	69,1
6	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	17,6	135	41,7	0,06	33,5
Диоксалигнин						
7	Необработанный	–	290	9,6	1,8	258,1
8	КМ, pH 2	10,0	237	9,0	0,7	41,6

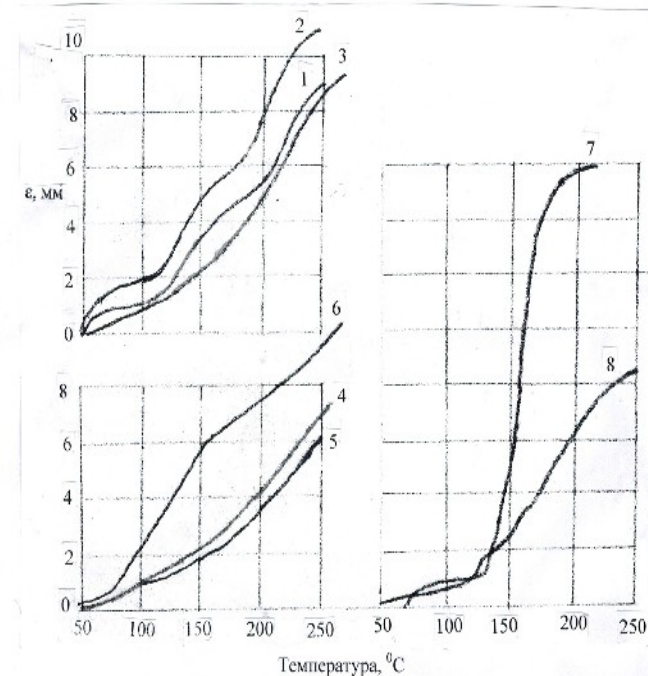


Рис. 2. – Кривые термомеханического анализа образцов ГЛ (1), обработанных КМ (2), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ (4), H_3PO_4 (5), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (6), а также ДЛ (7), обработанных КМ (8):

Влияние КМ на изменение элементного состава ГЛ в процессе терморазложения как функция температуры представлено в табл. 2. Доли фосфора и азота изменяются мало при пиролизе образцов ГЛ. Это позволяет говорить о сохранении антипирена КМ и продуктов его превращения во время пиролиза лигнинов и проявления огнезащитного действия, главным образом, в конденсированной фазе. Содержание водорода в образцах постепенно уменьшается, что указывает на дегидратацию и удаление органических продуктов.

Термомеханический анализ образцов представлен на рис. 2. За счет размягчения в присутствии фосфорсодержащих средств наблюдаются сдвиги температурных переходов. Если исходный ГЛ начинает размягчаться при 140...150 °С (кривая 1), то в присутствии фосфорной (кривая 5) и пирофосфорной (кривая 6) кислот наблюдаются значительные изменения: 75 и 85 °С соответственно. КМ имеет температурный переход около 120 °С, при этом можно отметить, что кривая 2 дает некоторое основание судить о начале процесса конденсации лигнина при 140 °С по перегибу кривой из выпуклой зоны в вогнутую. У исходного лигнина такой перегиб приходится на 225 °С (кривая 1). Необходимо отметить, что процессы, обусловившие этот перегиб, происходят и в лигнине, обработанном КМ (кривая 2).

Диоксанлигнину (кривая 7) как аморфному полимеру свойственно наличие четко выраженной границы стеклования. При повышении температуры свыше 135 °С лигнин размягчается и переходит в вязкотекучее состояние, однако начиная с температуры 166 °С проявляется его конденсация (выпуклая область графика). Присутствие КМ (кривая 8) интенсифицирует этот процесс.

Поведение лигнинов при нагревании можно анализировать, сопоставляя характер соответствующих кривых со структурными их особенностями, рассмотренными, в частности, в монографии [3].

Из образцов ГЛ, обработанных КМ и изготовленных с использованием карбамидоформальдегидного связующего, выпилены стандартные образцы 150 × 35 × 10 мм и испытаны по методу «огневой трубы». Самостоятельное горение и последующее тление отсутствовало, потеря массы составляла 8...10 %. Результаты служат основанием для перехода к полноформатным образцам для передачи их в специализированную лабораторию для оценки пожароопасности по ГОСТ 30244–94.

Таблица 2 – Данные элементного анализа образцов, подвергнутых термообработке

Температура, °С	Потеря массы, %	Доля элементов, %			
		С	Н	N	P
Образец ГЛ					
20	0	63,1	5,5	–	–
200	13,7	66,4	5,2	–	–
280	21,0	68,9	4,5	–	–
340	28,7	68,3	3,5	–	–
480	77,7	74,4	1,9	–	–
Образец ГЛ, обработанный КМ					
20	0	54,7	5,8	2,1	2,1
200	13,6	60,4	5,1	1,4	3,1
280	15,0	61,6	4,4	1,9	2,8
340	29,0	62,6	3,2	2,4	3,1
480	74,0	68,0	1,8	1,8	3,4
Образец ДЛ					
20	0	59,0	5,6	–	–
200	10,4	63,3	5,5	–	–
280	14,9	65,5	5,3	–	–
340	27,3	68,5	4,6	–	–
480	43,8	72,4	2,9	–	–
Образец ДЛ, обработанный КМ					
20	0	55,0	5,4	1,5	1,5
200	9,4	58,8	5,4	1,1	1,8
280	18,9	62,4	4,7	1,4	1,0
340	25,7	63,9	4,0	1,3	1,0
480	41,5	69,7	2,9	1,1	0,9

Выводы

1. Модифицирование гидролизного лигнина огнезащитными фосфорсодержащими средствами изменяет механизм его термического превращения, снижая интервал, соответствующий температуре

горячего прессования плит, в составе которых он может быть использован.

2. Изученные кислоты и фосфаты, а также амидофосфат КМ пластифицируют лигнин, и будут способствовать лучшему плитообразованию; степень влияния зависит от природы фосфорсодержащих соединений.

3. Благодаря амидофосфату КМ достигается снижение горючести лигнина как компонента древесноплитного материала.

Список литературы:

1. Пат. 517491 Российская Федерация, МКИ⁶ В27 К3/52. Антипирен и способ его приготовления / А.А. Леонович. – № 2108036/15; Заявл. 21.02.75; Оpubл. 05.03.93, Бюл. № 22.

2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учеб. пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

3. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Основы органической химии лигнинов. – СПб.: СПбГЛТА, 2010. – 272 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА (ЦБП) В КАЧЕСТВЕ ЭМУЛЬГАТОРОВ ПАРАФИНОВОЙ ЭМУЛЬСИИ

А.И. ИЛЬНИЧЕВ - ООО «ХИМСИНТЕЗ»

Как известно, для производства парафиновой эмульсии используются парафин и парафиносодержащее сырьё, а также различные эмульгаторы, такие как соли стеариновой кислоты, оксиэтилированные спирты, кислоты и пр.

В основном эти компоненты импортируются из-за рубежа. Сейчас в экономической политике России наметился тренд на поиск возможностей импортзамещения, что должно стимулировать рост отечественной экономики.

Также всем известно, что еще в Советском Союзе парафиновые эмульсии изготавливались непосредственно на производстве ДСП или ДВП. В качестве эмульгатора, как правило, использовали ЛСТ (лигносульфонат технический) отход целлюлозно-бумажного производства. Однако эмульсии с этим эмульгатором отличались низкой стабильностью (однородность и сохраняемость эмульсии достигалась постоянным перемешиванием), что затрудняло длительное хранение и тем более транспортировку этого продукта.

В лаборатории ООО «Химсинтез» была разработана эмульсия, в качестве эмульгатора в которой применяется ЛСТ. Целью этой работы – подтвердить возможность применения ЛСТ как эмульгатора для парафиновой эмульсии, а также оценить свойства эмульсии и возможность в дальнейшем использовать эти наработки в производстве.

1. Сравнение эмульгирующих способностей традиционных эмульгаторов и ЛСТ.

В таблице 1 приведены характеристики ГЛБ некоторых эмульгаторов, применяемых при производстве парафиновых эмульсий.

Расчет ГЛБ производился по методике Девиса, исходя из групповых чисел ГЛБ различных функциональных групп.

Данные таблицы 1 показывают, что исследуемые отходы обладают вполне приемлемым показателем ГЛБ. Это позволило предположить о возможности использования этих соединений для получения стабильных

эмульсий типа парафин-вода. Для разбавленных растворов препарата (15×10^{-7} моль/м³) снижение поверхностного натяжения составило $\Delta\sigma = (15 - 20) \times 10^{-3}$ Дж/м², а такой показатель характерен как раз для высокомолекулярных ПАВ.

Таблица 1

Эмульгатор	ГЛБ
Стеарат натрия	16
Этоксифирированные спирты	15 — 18
Полиоксиэтиленсорбитанмоностеарат	14,9
Бензилдодецилдиметиламмоний хлорид	18
Лигносульфанат	19 — 20

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для эмульгаторов данного типа составляет (13 — 20) г/л. Это достаточно высокий показатель для эмульгаторов, что позволяет его использовать в формуле эмульсии в стандартных концентрациях.

Всё это позволило нам предположить, что замещение «классических» эмульгаторов на ЛСТ не ухудшит свойства эмульсии, а возможно даже и изменит в лучшую сторону.

По стандартной методике получения парафиновых эмульсий было приготовлено несколько образцов эмульсии с использованием традиционных эмульгаторов и исследуемого образца. Количество эмульгатора в композиции составляла во всех случаях 2,5 %.

В начале мы оценили стабильность эмульсии во времени. Образец эмульсии, приготовленный с применением ЛСТ, был помещен в герметичную колбу, где находился в течение 6 месяцев при комнатной температуре в статическом состоянии. Отсутствие сепарации эмульсии с отделением в нижней части ёмкости воды, свидетельствовало о том, что эмульсия в течение всего срока остаётся однородной. Не изменились так же вязкость и размер частиц.

На рисунке 1 представлены данные по распределению дисперсной фазы по размеру частиц.

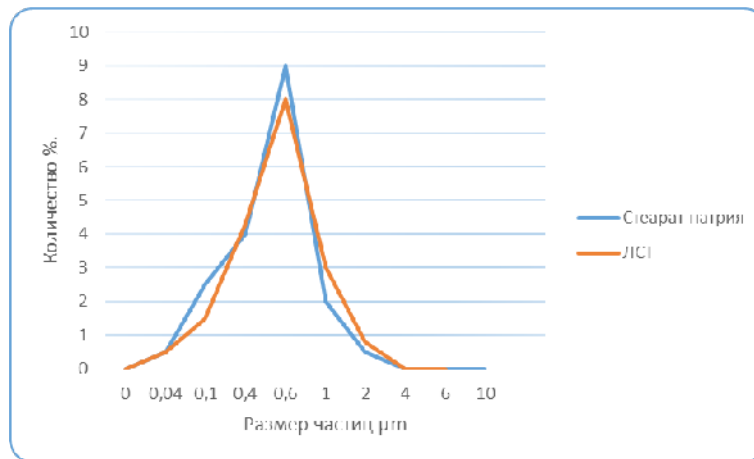


Рисунок 1

Из этого рисунка 1 видно, что замена традиционных эмульгаторов на исследуемый образец не сказалась отрицательно на распределение частиц по размеру. Как и в стандартных образцах, максимум находится в области (0,9 — 1) мкм. Более того, образцы парафиновой эмульсии, полученные на новом эмульгаторе, оказались более устойчивы к действию солей содержащихся в так называемой «жесткой» воде. Если эмульсия на обычных эмульгаторах при попадании в «жесткую» воду, как правило, разрушается с образованием хлопьев, то эмульсия, полученная с использованием эмульгатора из ЛСТ, ведет себя стабильно, и не разрушается (Рис 2).



Рисунок 2

2. Гидрофобизирующие свойства эмульсии полученной с использованием ЛСТ

Полученная на основе нового эмульгатора эмульсия была испытана, как гидрофобизатор для плит различного типа. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2

Тип плиты	Толщина плиты, мм	Расход эмульсии, кг/м ³	Разбухание в воде после 24 часов, %	
			Норма, максим.	Фактич.
MDF	6,5	9,5	18	16,21
MDF	6,6	10	18	16,21
MDF	16	7	12	7,57
HDF	6,5	10	18	16,5
HDF	6,6	10	18	16,15
HDF	7,4	10	18	15,16

Данные таблицы показывают, что новый тип эмульгаторов не ухудшает гидрофобизирующих свойств парафиновой эмульсии.

Так как испытываемый образец эмульгатора – ЛСТ имеет более высокий ГЛБ, и, как следствие, более высокое сродство к древесине, было исследовано «конкурирующее» смачивающее действие связующего и парафиновой эмульсии на торцевые и тангенциальные поверхности стружки. Результаты показали, что несмотря на более гидрофильный характер эмульгатора, поглощение карбамидоформальдегидной смолы поверхностями сосны уменьшилось в 1,5 и 2,0 раза, березы – в 2,8 и 2,7 раза, а осины в 3,5 и 2,0.

На рисунке 3 приведены данные по изменению «впитываемости» связующего в стружку в зависимости от количества парафина (в расчете на «чистый» парафин, содержащийся в эмульсии).

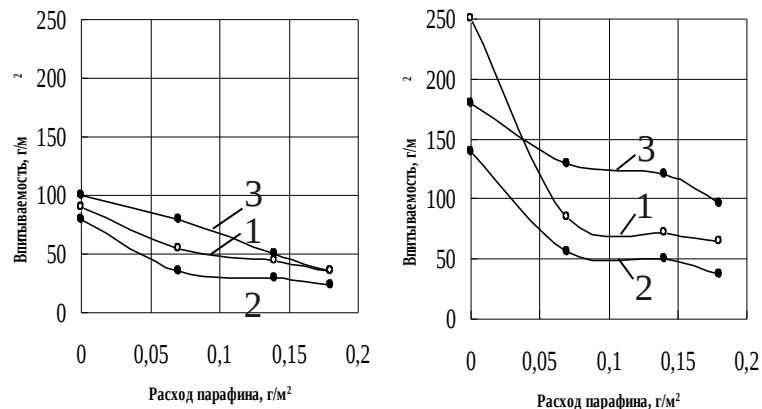


Рисунок 3 - Изменение впитываемости раствора связующего за 20 с контакта с древесиной сосна (1), березы (2), осина (3) в зависимости от расхода парафина на поверхности древесины. Поверхность древесины: а) – торцевая; б) – тангенциальная

Эти результаты показывают, что большее сродство эмульгатора к древесине не оказывает отрицательного влияния на снижение впитываемости связующего в торцевую и тангенциальные поверхности стружки, используемой при производстве плит. Всё это позволяет снизить потери связующего при производстве древесных плит, и, как следствие,

снижение затрат и себестоимости. Причем физико-механические свойства плит при этом не ухудшаются (см. данные таблицы 3).

Таблица 3 - Физико-механические свойства ДСП (толщина 26 мм) из стружки, обработанной во влажном состоянии парафиновой эмульсией изготовленной при использовании эмульгатора на основе ЛСТ

Расход парафина, %	Плотность, кг/м³	Влажность %	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Разбухание по толщине, %	
					1 часа	24 часа
0	649	3,8	15,1	0,3	17,4	22,0
0,5	643	4,9	14,1	0,3	14,0	18,9
0,6	645	5,0	14,1	0,4	11,0	9,5

Выводы:

1. Возможно использование ЛСТ в качестве эмульгаторов при производстве парафиновой эмульсии.
2. Эти эмульгаторы не ухудшают параметры производимой эмульсии, такие как размер частиц эмульсии и её стабильность.
3. Гидрофобизирующие свойства парафиновой эмульсии изготовленной при использовании в качестве эмульгаторов ЛСТ соответствуют требуемым нормам.
4. Более высокий ГЛБ эмульгатора и его большее сродство к древесине, не оказывает отрицательного влияния на снижение впитываемости связующего в поры стружки.
5. Применение парафиновой эмульсии, изготовленной с применением новых эмульгаторов, не ухудшает физико-механические свойства плит приготовленных с её использованием.

ПЛИТЫ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

*МАТВЕЕВ К.С., ГРОШЕВ И.М., КОВАЛЬЧУК Е.А. – УО
«ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»*

В основе современной экологии лежит представление о том, что вмешательство человека в существование природы в принципе не может быть бесследным. Из этого, в частности, проистекает необходимость переработки отходов, поскольку даже будучи безвредными сами по себе, они в той или иной степени наносят вред окружающей среде.

Впрочем, использование отходов ставит перед собой не только природоохранные задачи, но и более приземленные практические цели. Вторичное использование отходов позволяет добиться экономии ресурсов, материалов и энергии (зачастую, весьма заметной). Новейшие методы вторичного использования отходов достаточно эффективны, они развиваются и совершенствуются [1].

Для получения экспериментальной партии плит композиционных из отходов производства в условиях республиканского инновационного унитарного предприятия «Научно-технологический парк Витебского государственного технологического университета» (Государственное предприятие «НТПВГТУ») разработаны два технологических процесса:

- 1) процесс получения гранулята из отходов полимерных материалов с последующей переработкой: литье на термопласт-автоматах, термоформование, прокатка, прессовка и др.;
- 2) процесс получения пластин композиционных методом экструзии отходов с последующей прокаткой.

Гранулят получают путем переработки отходов посредством процесса термомеханического рециклинга, без применения химического воздействия. В результате процесса переработки отходов пенополиуретана и полиуретана получают гранулированный термопластичный полиуретан, который может использоваться для изготовления изделий традиционными методами переработки пластмасс: литье на термопластавтоматах, термоформование, прокатка, прессовка и др.

Технологический процесс получения пластин композиционных из производственных отходов методом экструзии осуществляется также на

экспериментальном производственном участке по переработке отходов государственного предприятия «НТПВГТУ». Пластины получают в результате переработки производственных отходов материалов, образующихся на промышленных предприятиях. Переработке может подвергаться смесь отходов, содержащая полимерный материал в объеме не менее 20 % по массе, к общему объему отходов. Переработка отходов осуществляется в результате процесса термомеханического рециклинга, без применения химического воздействия.

Процесс получения пластин методом экструзии осуществляют по технологической схеме, показанной на рисунке 1.



Рисунок 1 — Схема процесса получения пластин композиционных

В результате процесса переработки отходов получают пластины из композиционного материала, в котором связующим компонентом являются отходы полимерного материала, а в качестве наполнителя используются любые другие отходы производства. В отдельных случаях, по согласованию с заказчиком, пластины могут получать без добавления наполнителя.

С целью определения свойств пластин композиционных и направления области их применения были проведены исследования образцов экспериментальной партии в условиях ЦЗЛ ОАО «Витебскдрев». Экспериментальная партия пластин получена методом экструзии отходов с последующей прокатной. Состав образцов пластин композиционных следующий:

- 1) отходы полистирола и отходы стружки хромового дубления (образцы черного цвета);
- 2) отходы полистирола и отходы ткани с полимерной пропиткой (образцы красного цвета).

Результаты исследований по изучаемым показателям представлены в таблице.

Таблица – Результаты исследований образцов экспериментальной партии пластин композиционных

Наименование показателей	ТНПА на метод определения показателя	Фактическое значение показателей качества		Нормируемое значение показателей качества по ГОСТ 10632-2007
		Образец 1 (черный)	Образец 2 (красный)	
Толщина, мм	ГОСТ 10634-88	13,8	12,6	8–30
Плотность, кг/м ³	ГОСТ 10634-88	1116	1016	550-820
Шероховатость, мкм	ГОСТ 15612-85	200	200	320–500
Покоробленность, мм на 300 мм длины	ГОСТ 24053-80	5	2	1,2 –1,6
Разбухание по толщине за 24 часа, %	ГОСТ 10634-88	9,1	1,4	22–33
Предел прочности при изгибе, МПа	ГОСТ 10635-88	24,1	31,8	14–16

Для сравнения результатов исследования были использованы нормируемые значения показателей древесно-стружечных плит по ГОСТ 10632-2007 [2]. На основании проведенного анализа установлено, что по такому показателю как толщина композиционные пластины соответствуют установленным нормам.

В связи с тем, что исследуемые образцы композиционных пластин более плотные по структуре, по сравнению с древесностружечными плитами, и частицы наполнителя в виде отходов хромовой стружки или отходов ткани находятся в полимерной матрице из отходов полистирола, то и насыщение водой происходит незначительное. Этим можно объяснить низкие значения показателя разбухания по толщине. Следует также отметить, что увлажнение и насыщение водой отрицательно влияет

на прочность материалов, снижая ее.

Прочность материалов зависит от структуры, пористости, влажности, дефектов строения, длительности и характера приложения нагрузки, среды, температуры, состояния поверхности и других факторов. Мерой прочности материалов является предел прочности. Предел прочности – максимальное напряжение, при котором происходит разрушение образца материала. В исследуемых композиционных пластинах значение предела прочности при изгибе значительно выше, чем в древесностружечных плитах.

Более высокие значения показателя покоробленности в композиционных пластинах объясняются не до конца отработанными технологическими режимами, что является исправимым фактором.

Полученные образцы экспериментальной партии пластин композиционных прошли испытания по показателям безопасности в ГУ «Витебский областной центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья». Результаты исследований показали значения содержания стирола, ксилолов, толуола и формальдегида в модельной среде ниже предела обнаружения, что свидетельствует о безопасности исследуемых пластин.

В условиях государственного предприятия «НТПВГТУ» получены также несколько опытных партий пластин композиционных, изготовленных методом экструзии с последующей прокаткой, различного состава: пенополиуретан, натуральная кожа и пенополистирол; натуральная кожа и пенополистирол; натуральная кожа, пенополистирол и картон. Предполагаемое назначение таких пластин – для изготовления декоративного забора, уличных скамеек и др. В связи с этим проведены испытания данных пластин по показателям водопоглощения, разбухания по толщине, условной прочности при растяжении и изгибе по методикам, установленным для испытаний древесноволокнистых плит.

На основании полученных результатов установлено, что разбухание по толщине (за 2 ч) составляет (1,8 — 2,4) %, условная прочность при растяжении составила (1,7 — 2,8) МПа, водопоглощение за 24 ч – (12,7 — 21,0) % . 0

Исходя из полученных значений показателей, рекомендовано опытную партию пластин композиционных применять в качестве материалов для производства декоративных наружных изделий. Однако четкого вывода по вопросам пригодности их использования для

указанных выше целей сделать нельзя из-за отсутствия конкретных норм на подобные материалы. Поэтому в настоящее время ведутся работы по изготовлению опытных образцов изделий для последующего их сравнения по показателям качества с традиционно применяемыми материалами для декоративных изделий (декоративный забор, декоративная плитка и др.).

Список литературы:

1. Свидерская О.В. Основы энергосбережения. - Минск: Акад. упр. при Президенте Республики Беларусь, 2006. – 228 с.
2. ГОСТ 10632-2007. Плиты древесно-стружечные. Технические условия [Электронный ресурс] // Режим доступа <http://vsegost.com/Catalog/33/33.shtml> — Дата доступа: 14.06.2013.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕСЧЁТА ФИЗИЧЕСКИХ ОБЪЁМОВ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВНЫЕ

И.М. ГРОШЕВ, Ю.В. ДОЙЛИН – ОАО «ВИТЕБСҚДРЕВ»
А.С. КОВЧУР, А.Л. КЛИМЕНТЬЕВ – УО «ВГУ»

В связи с вводом в 2013 году в эксплуатацию заводов по производству древесных плит с расширенным ассортиментом плит по толщинам (от 2 до 40 мм), концерном «БЕЛЛЕСБУМПРОМ» была поставлена задача разработать коэффициенты пересчета физических объемов плитных материалов в условные со следующими характеристиками:

- для ДСП — в диапазоне толщин от 8 до 40 мм с интервалом в 1 мм и толщиной условной плиты 19 мм;
- для МДФ — в диапазоне толщин (netto) от 2 до 40 мм с интервалом в 1 мм и толщиной условной плиты 19 мм;
- для ДВП (мокрый способ) — в диапазоне толщин от 2 мм до 6 мм с установленным рядом значений (2, 2,5, 3, 3,2, 4, 5, 5,5, 6) и толщиной условной плиты 3,2 мм.

Исходные данные

Исходными данными являются значения коэффициентов пересчета физических объемов плит в условные, приведенные в Руководящих технических материалах по нормированию расхода древесного сырья и материалов в производстве древесностружечных плит [1], значения мощности выпуска, приведенные в материалах по максимальной способности для различной толщины компании IMAL Srl. [2], а также коэффициенты пересчета физических объемов древесноволокнистых плит в условную плиту, приведенные в Письме № 44/784 от 24.03.2006 г. Проектно-конструкторском технологическом бюро мебели (ПКТБМ) [3].

Исходные значения коэффициентов пересчета физических объемов древесностружечных плит в условные приведены для толщин плит в диапазоне (8 – 40) мм с интервалом в 1 мм и толщиной условной плиты 19 мм. Для плитных материалов из МДФ исходные значения дневной мощности выпуска приведены для толщин (netto) (2 – 40) мм с интервалом в 2 мм. Исходные значения коэффициентов пересчета физических объемов древесноволокнистых плит в условную плиту приведены для толщин плит (2 – 6) мм с толщиной условной плиты

3,2 мм.

Решение задачи

Модели для получения коэффициентов пересчета получены на основе аппроксимации имеющихся исходных значений коэффициентов на основе метода среднеквадратичных отклонений и последующей интерполяцией необходимых промежуточных значений и экстраполяции для всего интересующего диапазона значений.

Для ДСП выполнена экстраполяция в диапазоне значений свыше 28 мм по 40 мм на основе модели полученной для имеющего диапазона значений от 8 мм по 28 мм.

В качестве исходной модели выбрана экспоненциальная модель. В результате получена модель с достоверностью аппроксимации 0,998

$$K_{\Pi} = 2,2828e^{-0042t}$$

где t — толщина плитных материалов, мм; K_{Π} — коэффициент пересчета физических объемов плитных материалов в условные.

Для МДФ выполнена экстраполяция в диапазонах значений от 2 мм до 4 мм и свыше 30 мм по 40 мм, интерполяция недостающих значений в диапазоне от 4 по 30 мм с интервалом в 1 мм, а также расчет коэффициентов с условной толщиной (netto) 19 мм.

В качестве модели для экстраполяции значений в интересующем диапазоне значений от 2 мм до 4 мм выбрана полиномиальная модель 2 степени. В результате получена модель с достоверностью аппроксимации 0,9996

$$K_{\Pi} = -1,0269t^2 + 52,992t - 32,038$$

где t — толщина плитных материалов, мм; K_{Π} — коэффициент пересчета физических объемов плитных материалов в условные.

В качестве модели для экстраполяции значений в интересующем диапазоне свыше 30 мм по 40 мм выбрана полиномиальная модель 2 степени. В результате получена модель с достоверностью аппроксимации 1

$$K_{\Pi} = -0,0782t^2 + 6,4361t + 307,6$$

где t — толщина плитных материалов, мм; K_{Π} — коэффициент пересчета физических объемов плитных материалов в условные.

По полученным моделям определены значения мощности во всем интересующем диапазоне значений. Кроме того, выполнена интерполяция недостающих промежуточных значений мощности в диапазоне от 4 по 30 мм с интервалом в 1 мм путем определения среднего значения.

На основе полученных значений дневной мощности произведен расчет коэффициентов пересчета физических объемов плитных материалов с условной толщиной (netto) 19 мм.

Для ДВП (мокрый способ) выполнена экстраполяция в диапазоне значений от 2 мм до 3,2 мм на основе модели полученной для имеющего диапазона значений от 3,2 мм по 6,0 мм с установленным рядом значений (3,2; 4,0; 5,0; 5,5; 6,0)

В качестве исходной модели выбрана полиномиальная модель 3 степени. В результате получена модель с достоверностью аппроксимации 0,999

$$K_{\Pi} = 0,0448t^3 - 0,5262t^2 + 2,3424t - 2,5723$$

где t — толщина плитных материалов, мм; K_{Π} — коэффициент пересчета физических объемов плитных материалов в условные.

В результате работы получены математические модели, позволившие определить значения коэффициентов пересчета физических объемов плитных материалов в условные, во всем интересующем интервале значений.

Также разработана электронная форма таблицы в формате Microsoft Excel (.xls), позволяющая получить необходимые значения коэффициентов и производить оперативный пересчет значений физических объемов плитных материалов в условные.

Список литературы:

1. Руководящие технические материалы по нормированию расхода древесного сырья и материалов в производстве древесностружечных

плит / ПКТБМ ОАО «Минскпроектмебель. — Минск, 2000.

2. С3 Максимальная способность для различной толщины / IMAL Srl. — OCOMMDF1228. — ANX.1 rev.17.

3. О применении единиц измерения: Письмо № 44/784 от 24.03.2006 г.// Проектно-конструкторское технологическое бюро мебели (ПКТБМ).

АМИНОАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ АНТИПИРЕНОВ

С.В. АФАНАСЬЕВ, Д.С. АКИМОВ - ТОЛЬЯТТИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
В.М. БАЛАКИН - УРАЛЬСКИЙ
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Карбамидоформальдегидные олигомеры являются весьма дешевыми и доступными продуктами и традиционно используются в качестве связующих в производстве древесных композиционных материалов [1]. Эти же вещества нашли обширное применение при выпуске огнезащитных древесностружечных и древесноволокнистых плит.

Считается общепринятым, что для их промышленного применения наиболее подходящими являются вспучивающиеся антипирены, способные при относительно небольшом расходе в условиях пожара образовывать карбонизированный слой, обеспечивающий эффективный физический барьер на пути пламени.

Указанным свойством обладают аминоальдегидные олигомеры (ААО) [2].

Несмотря на широкое применение ААО в производстве огнезащитных составов и покрытий для защиты деревянных и металлических конструкций, систематизированные данные о механизме их огнезащитного действия к настоящему времени раскрыты не полностью.

Представляло интерес уточнить поведение аминоальдегидных композиций в условиях пожара и расширить ассортимент путем рецептуростроения.

Авторы [3, С.236] справедливо утверждают, что покрытия вспучивающего типа обязательно содержат важные компоненты: 1 – связующие пленкообразующие вещества, являющиеся одновременно источником образования углеродного каркаса при термическом разложении; 2 – катализаторы реакций образования углеродного скелета; 3 – вспенивающие (вспучивающие) агенты. Для усиления общего огнезащитного действия в антипирены вводят разные добавки, оказывающие позитивное влияние на технологические, теплозащитные и другие эксплуатационные свойства покрытий. К ним принадлежат негорючие наполнители, загустители, пигменты, антисептики и пр., которые

существенно усложняют механизм горения огнезащитной древесины [4] (см. рис.)

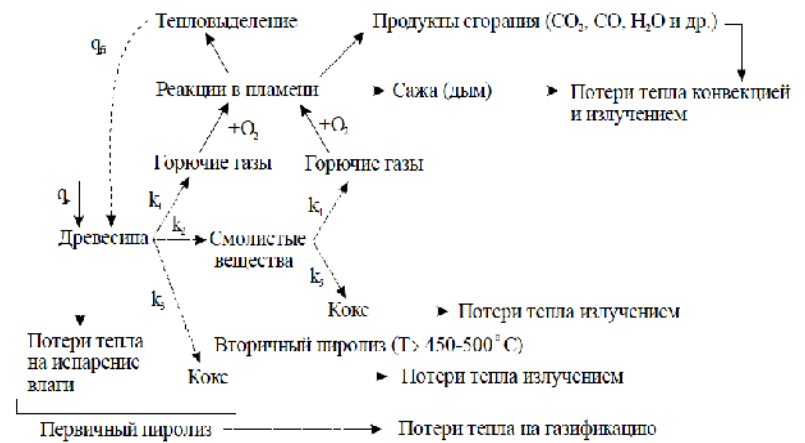


Рисунок - Схема химических и физических процессов при пламенном горении древесины

В качестве связующих полимеров достаточно часто применяют термореактивные смолы, отверждающиеся с образованием сшитых структур. Для вспучивания лакокрасочного покрытия необходим переход полимера в пластичное, вязко-текучее состояние.

Эффект вспенивания может быть усилен введением в огнезащитный состав сахаров, полиатомных спиртов (пентаэритрит) и многоатомных фенолов.

Одним из перспективных направлений в рецептуростроении антипиренов на основе аминоальдегидных олигомеров является их модификация фосфорсодержащими соединениями. Неустойчивость фосфорсодержащих составов на основе ААО, вызванная склонностью к преждевременному отверждению, привела к тому, что большинство огнезащитных составов на основе аминоальдегидных олигомеров в настоящее время являются двухкомпонентными (смешение ингредиентов происходит непосредственно перед применением) [4]. Это существенно ограничивает объемы их использования.

Известно, что формирование углеродного каркаса при термическом разложении органических соединений катализируется неорганическими кислотами, образующимися при пиролизе компонентов огнезащитной системы. При их наличии протекают реакции

дегидратации, дегидрохлорирования, циклизации и структурирования. Подобные свойства проявляют такие известные соединения, как аммонийные соли фосфорных и полифосфорных кислот, сульфаты и некоторые другие соединения.

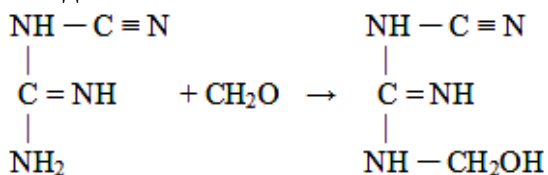
Эти же производные разных кислот являются эффективными вспенивающими агентами, выделяя при повышенных температурах большое количество негорючих газов (NH_3 , CO_2 , H_2O , HCl). Механизм этого явления достаточно подробно рассмотрен в работах авторов данной статьи.

В рецептуры эффективных огнезащитных покрытий могут быть введены высокотемпературные газообразователи: карбамид, меламин, дициандиамид, а также мелем [3, С.237].

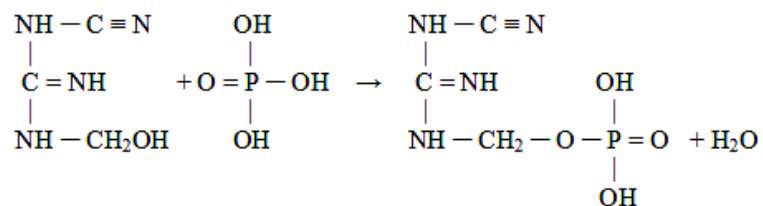
Присутствующий в составах фосфат аммония относится к типичным химическим газообразователям, образующим негорючие пары и газы в результате химических реакций термического разложения. При его распаде образуется фосфорная кислота, которая способствует формированию угольного слоя на поверхности древесины.

По мнению Тычино Н.А. [5], процесс поликонденсации моносоединений с образованием фосфорсодержащей дициандиамидоформальдегидной системы, способной длительное время храниться в вязкотекучем состоянии, протекает по следующей схеме:

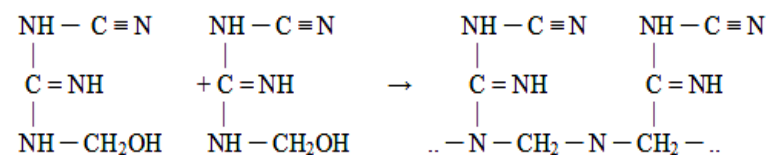
1. На первой стадии поликонденсации происходит образование метилолдициандиамида:



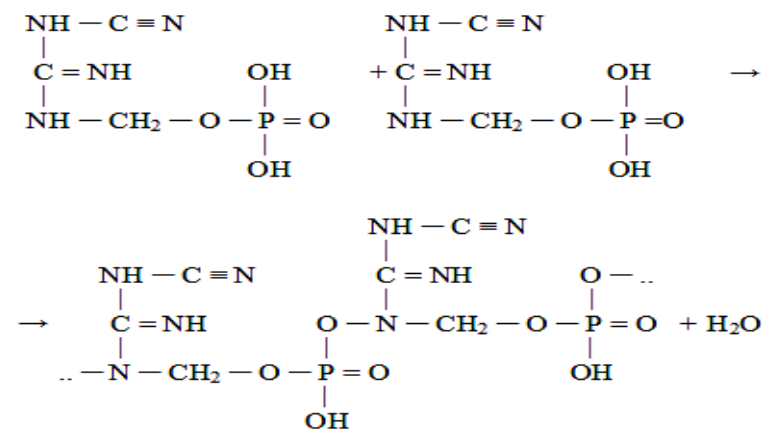
2. На второй стадии при взаимодействии метилолдициандиамида с ортофосфорной кислотой образуется метилендициандиамидофосфат:



3. Параллельно с H_3PO_4 молекулы метилолдициандиамида реагируют друг с другом, образуя поли(ди) метилендициандиамид:



или



При нанесении разработанного состава на поверхность древесины происходит капиллярная пропитка на глубину до 3 мм, а на поверхности обработанного древесного материала образуется тонкая защитная пленка. Поликонденсация происходит при естественных условиях, при этом с течением времени отверждение обработанной поверхности углубляется, протекает процесс модифицирования поверхности древесины. Оценка огнезащитных свойств показала, что поверхностная защита позволяет достичь не только снижения горючести, но и обеспечить нулевой индекс распространения пламени по поверхности огнезащитного древесного материала.

Так как в качестве основного вещества в составе пленкообразующего антипирена СПАД присутствует дициандиамидоформальдегидная смола, то этот продукт может выполнять функции антипирена-связующего для производства ДСтП. Испытания дымообразующей способности показали, что древесные материалы, обработанные СПАД,

переводят их из группы материалов с высокой дымообразующей способностью в группу с умеренным дымообразованием.

В своей монографии [3] Р.М.Асеева, Б.Б. Серков и А.Б. Сивенков пришли к практически важному выводу, что для математического моделирования поведения вспучивающихся огнезащитных покрытий при огневом воздействии необходимы знания многих характеристик огнезащиты. Кроме теплофизических и термохимических свойств материала, следует располагать сведениями о температурных параметрах его состояния и разложения, свойствах составляющих компонентов покрытия, зависимости значений теплопроводности и теплоемкости от температуры.

Этой же точки зрения придерживаются и авторы [6 - 9], разработавших серию огнезащитных составов на основе формальдегидо-содержащего продукта.

Эффективность огнезащиты покрытий вспучивающего типа, как показывают расчеты математической модели, зависит от трех параметров: коэффициента вспучивания покрытия, параметра лучистого теплопереноса и параметра уноса массы, характеризующего стойкость пенококса [10]. Они определяются опытным путем и расчетом на базе определения температурных полей в защищаемом материале.

В работах [11-13] были исследованы карбамидоформальдегидные олигомеры, модифицированные алканаминами и фосфорной кислотой (ФСКАФО), используемые для огнезащитной обработки древесины, которые обладают как клеящими свойствами, так и высокой огнезащитной эффективностью. Полученные олигомеры представляют собой прозрачный водный раствор с рН среды 1-2 и в отличие от традиционных карбамидных смол способны храниться длительное время с сохранением основных физико-химических показателей (Таблица).

Таблица - Физико-химические показатели ФСКАФО

№ п/п	Показатель	Значение
1	Плотность, кг/м ³	1,2 — 1,4 *
2	Вязкость по ВЗ-4, с	15 — 40 *
3	рН	1 — 2
4	Сухой остаток, %	45 — 59*

* конкретное значение зависит от условий синтеза и применяемого алкиламина

К особенностям данного олигомера относится его способность отверждаться под действием воды, дополнительно внесенной в готовый олигомер.

Предлагаемый огнезащитный состав обеспечивает высокую эффективность уже при расходе свыше 100 г/м², что подтверждено низкими потерями массы при испытании образцов древесины по методу огневой трубы.

В реальных условиях пожара на поверхности обработанной древесины происходит образование карбонизированного слоя при температурах, далеких от температуры самопроизвольного воспламенения древесины. Так как процесс горения древесины является автокаталитическим, то создавая на поверхности теплоизоляционный механический барьер, препятствующий прямому воздействию пламени на древесину и доступу кислорода воздуха к неповрежденным слоям древесины, можно существенно замедлить прогрев и горение древесных конструкций. Из выше сказанного следует важное заключение, что предложенный олигомер является эффективным ингибитором горения древесины в твердой фазе [14].

Установлено, что в результате поверхностной обработки древесины выделение негорючих газов, таких как, пары воды и углекислый газ, смещается в область более низких температур, нежели для необработанной древесины [15]. Кроме того, при термическом разложении древесины, обработанной фосфорсодержащим олигомером, наблюдается выделение диоксида углерода, который также является негорючим газом. Таким образом, за счет эмиссии негорючих газов при температурах свыше 100 °С, достигается эффект разбавления окислителя над поверхностью древесины, заключающийся в снижении концентрации кислорода воздуха, необходимой для поддержания процесса горения. Также можно отметить, что выделение выше перечисленных газов происходит на протяжении всего диапазона температур, вплоть до 700 °С, в то время как при разложении необработанной древесины обильное выделение углекислого газа и паров воды наблюдается в узком интервале температур – (300 — 450) °С.

Обработка древесины подобными составами позволяет придать ее поверхности достаточно привлекательный декоративный вид – на ней образуется тонкая глянцевая пленка и происходит незначительное пожелтение.

В условиях пожара карбамидоформальдегидный олигомер обеспечивает образование вспученного слоя и выделение пламягасящих газов, таких как CO₂ и H₂O. Содержащаяся в антипирене фосфорная кислота приводит к обугливанию поверхностного слоя древесины, предотвращая ее глубокое разложение, а также повышает выход негорючего CO₂, снижая концентрацию оксида углерода.

Проведенные в ИПЛ ГПС МЧС России в г. Екатеринбурге сертификационные испытания показали, что данный состав, получивший торговое название «Огнещит-07» и внедренный в производство на предприятии ЗАО «Сибтехнология», обеспечивает I группу огнезащитной эффективности (потеря массы <9 мас %) при расходе 150 г/м².

Таким образом, в результате проведенного исследования уточнен механизм действия аминоальдегидных антипиренов, а также сформулированы основные принципы рецептуростроения, позволяющие расширить ассортимент выпускаемых огнезащитных составов.

Список литературы:

1. Ненахов С.А. и др. Проблемы оценки ресурса работоспособности огнезащитных вспучивающихся покрытий/С.А. Ненахов, В.П. Пименова, А.Л. Пименов. // Пожаровзрывобезопасность, 2009, т.18, № 8, с. 46-49.
2. Балакин, В.М. и др. Огнезащитные составы и покрытия на основе аминоальдегидных олигомеров/В.М. Балакин, Е.Ю. Полищук, А.В. Рукавишников, А.М. Селезнев.// Пожаровзрывобезопасность, 2010, т.19, №4, с.22-27.
3. Асеева, Р.М. и др. Горение древесины и ее пожароопасные свойства/Р.М. Асеева, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков. – М.: Пожнаука, 2010. – 262 с.
4. Серков, Б.Б. и др. Физико-химические основы горения и пожарная опасность древесины/Б.Б. Серков, Р.М.Асеева, А.Б. Сивенков. Ч. 1// Интернет-журнал «Технология техносферной безопасности» (<http://ipb.mos.ru>). –2011 декабрь, вып. № 6(40).
5. Тычино Н.А. Огнезащита и биозащита строительной древесины посредством капиллярной пропитки. – М.: Пожнаука, 0 2004. – 107 с.
6. Пат. № 2270752 Российская Федерация, МПК В 27 К 3/52, С 09 К 21/12. Способ получения антипирена / Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Михайлин М.П., Коротков Р.В. - № 2004129996/04; Заявл. 12.10.2004;

Опубл. 27.02.2006. Бюл. № 6.

7. Пат. № 2270751 Российская Федерация, МПК В 27 К 3/52, С 09 К 21/12. Способ получения антипирена./Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Михайлин М.П. - № 2004129998/04;. Заявл. 12.10.2004; Опубл. 27.02.2006. Бюл. № 6.

8. Афанасьев, С.В., Коротков Р.В. Азотфосфорсодержащие антипирены пропитывающего действия для древесины.// Пожаровзрывобезопасность, 2012, т.21, № 6, с. 38 – 42.

9. Пат. №2339671 Российская Федерация, Огнезащитный состав вспучивающего действия /Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Триполицын А.А. - № 2007127235/04; Заявл.16.07.07; Опубл. 27.11.2008. Бюл. № 33.

10. Страхов, В.Л. и др. Огнезащита строительных конструкций/В.Л. Страхов, А.М. Крутов, Н.Ф. Давыдкин. – М.: ТИМР, 2001. – 433 с.

11. Балакин, В.М. и др. Изучение огнезащитной эффективности азот-фосфорсодержащих составов для древесины /В.М. Балакин, Е.Ю. Полищук, Ю.И. Литвинец и др. // Пожаровзрывобезопасность, 2007, т. 16, № 5. с. 39-40.

12. **Балакин, В.М.** Исследование огнезащитных и физико-химических свойств фосфорсодержащих карбамидоформальдегидных олигомеров /В.М. Балакин, Е.Ю. Полищук, Е.М. Горбунова и др. // Пожаровзрывобезопасность. — 2008. — Т. 17, № 5. — С. 54-56.

13. Балакин, В.М. и др. Фосфорсодержащие антипирены для древесных материалов на основе карбамидоаминоформальдегидных олигомеров/ В.М. Балакин, Е.Ю. Полищук, А.В. Рукавишников, А.М.Селезнев. В кН.: Материалы международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь 8-12 сентября. - 2008, т.3, с. 275-279.

14. Афанасьев, С.В. и др. Прогнозирование срока огнезащитности древесины в условиях атмосферного воздействия./С.В. Афанасьев, О.С. Рощенко, Р.В. Коротков. // Вектор науки ТГУ. 2012, № 1(19), с. 20 - 22.

15. Афанасьев С.В., Балакин В.М. Теория и практика огнезащиты древесины и древесных изделий: Монография // Под ред. С.В. Афанасьева – Самара,: Самарский научн. центр РАН, 2012. - 138 с.