

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

СОЗДАНИЕ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

А. А. Леонович, А. В. Шелоумов
В. Г. Шпаковский



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

**А. А. ЛЕОНОВИЧ,
А. В. ШЕЛОУМОВ,
В. Г. ШПАКОВСКИЙ**

СОЗДАНИЕ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

Монография

Под редакцией А. А. Леоновича

Издание второе, исправленное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2019

ББК 37.133.8я73

Л 47

Леонович А. А., Шелоумов А. В., Шпаковский В. Г.

Л 47 Создание древесных композиционных материалов пониженной горючести: Монография/ Под ред. А. А. Леоновича. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 160 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3506-7

Рассмотрены способы снижения горючести древесных композиционных материалов и научные основы их образования. Приведены методы изучения механизма огнезащитного действия, в частности хроматография, калориметрия, термический анализ, дан алгоритм разработки огнезащитных средств с проведением огневых испытаний модельных и стандартных образцов.

Приведены сопровождающие разработку химические методы исследований, включающие элементный анализ, определение степени закрепления антипиренов в структуре плиты как прогноз долговечности, а также экспресс-определение токсикологических свойств создаваемых древесных плит. Дана информация о классификационных методах определения пожарной опасности строительных материалов, подготовке стандартных образцов для испытаний. Все разделы сопровождаются библиографией (137 источников), схемами приборов, графиками.

Предназначается для студентов лесотехнических и химико-технологических вузов, обучающихся по направлениям подготовки: «Химическая технология», «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств». Окажется полезной для инженерно-технических и научных работников древесноплитной и мебельной отраслей и строительства.

ББК 37.133.8я73

Рецензенты:

В. И. ОНЕГИН — доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки и техники РФ;

А. Г. КУЗНЕЦОВ — кандидат технических наук,
зам. генерального директора ООО «Фазтон».

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019

© Коллектив авторов, 2019

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И СИМВОЛОВ

абс. сух. — абсолютно сухой.

ГН — гигиенический норматив.

ДБСП — декоративный бумажно-слоистый пластик.

ДВП — древесноволокнистая плита.

ДВП СП (MDF) — древесноволокнистая плита средней плотности (Medium Density Fiberboard).

ДСП — древесностружечная плита.

ДТА — дифференциальный термический анализ.

КИ — кислородный индекс.

КППТП — критическая поверхностная плотность теплового потока.

КФС — карбамидоформальдегидная смола.

МКФС — меламинокарбамидоформальдегидная смола.

НПБ — нормы пожарной безопасности.

ОЭЭ — огнезащитный элементный эквивалент.

ПГХ — пиролитическая газовая хроматография.

СНиП — строительные нормы и правила.

ТГ — термогравиметрия.

ТГП — термогравиметрия по производной.

ТМА — термомеханический анализ.

ФФС — фенолоформальдегидная смола.

A — массовая доля сухого антипирена в материале.

ΔA — степень закрепления антипирена в материале.

c — концентрация.

D — оптическая плотность.

D_m — коэффициент дымообразования.

$E_{\text{изг}}$ — модуль упругости при статическом изгибе.

$E_{\text{ф}}$ — содержание формальдегида в материале.

ΔH — теплота сгорания.

H_{Cl50} — показатель токсичности.

I — индекс распространения пламени.

$K_{\text{сух}}$ — коэффициент сухости материала.

k_r — показатель горючести.

L — длина сгоревшей части образца.

M' — безразмерный оценочный индекс распространения пламени по образцу при испытании на горючесть по методу «полукруга».

Δm — относительная потеря массы образца при огневом испытании.

N/P — атомное соотношение азот:фосфор.

ΔS — разбухание (набухание) по толщине.

s — растворимость.

T — температура.

T_{\max} — максимальная температура.

ΔT_{\max} — максимальное приращение температуры.

T_a — температура активации.

T_p — температурный переход.

$T_{пр}$ — температура горячего прессования.

T_c — температура стеклования.

T_T — температура начала активного термического разложения высокомолекулярных компонентов древесины.

v_r — скорость распространения пламени.

v_T — скорость продвижения кромки обугливания.

W — влажность.

ΔW — водопоглощение по массе.

$W_{тж}/S$ — работа адгезии.

α — угол затухания образца.

ε — деформация.

η — динамическая вязкость.

θ — краевой угол смачивания.

ν — кинематическая вязкость.

ρ — плотность.

$\sigma_{изг}$ — разрушающее напряжение при статическом изгибе.

σ_p — предел прочности при растяжении.

$\sigma_{сдв}$ — предел прочности при сдвиге.

σ_{\perp} — разрушающее напряжение при растяжении перпендикулярно пласти.

τ — продолжительность.

τ_r — продолжительность самостоятельного горения.

τ_3 — продолжительность зажигания.

τ_T — продолжительность тления.

$\tau_{сг}$ — продолжительность самостоятельного горения и тления.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Примерно десятая часть всех древесных материалов вырабатывается в Российской Федерации. Социальный заказ и интересы рынка все настойчивее выдвигают требование их пожарной безопасности для таких областей использования, как деревянное домостроение, судо- и вагоностроение, больницы, дома престарелых и др. Пониженная горючесть материала выступает здесь как критерияльный фактор.

Отечественная техническая литература по этому вопросу достаточно скромна. Преимущественно в публикациях сообщается о том или ином способе снижения горючести древесных плит, фанеры и других древесных композиционных материалов, изготавливаемых методом горячего прессования, за счет использования некоторых огнезащитных средств. В большинстве случаев в методическом аспекте эти работы носят случайный характер. Сводится он к решению вопроса преодоления технического противоречия между введением в структуру материала вещества иной функциональной направленности, чем обеспечивающих образование связей между структурными элементами, с одной стороны, и задачей сохранить стандартное качество вырабатываемой продукции, с другой. Доля необходимого количества антипирена должна составлять порядка 20 и более, а иногда — значительно более, массовых процентов в готовой продукции, чтобы обеспечить заданный уровень пожарной безопасности. Это существенно сказывается на механизме образования древесных плит.

Сведения о полной пожаробезопасной характеристике многих разработанных древесных плит в публикациях практически не приводятся из-за затратности стандартных испытаний по СНиП 21-01-97[115] и ГОСТ 30244-94[44]. Лабораторные исследования по созданию огнезащищенных древесных материалов оказываются разноплановыми, выбор методики решения часто сводится к получению заданного результата без попыток раскрыть механизм образования такого материала, без учета поведения огнезащитного средства в условиях горячего прессования. Еще реже сообщается о долговечности материала в условиях эксплуатации («при службе»), хотя используемый антипирен может оказывать влияние на старение древесного материала.

Предлагаемая вниманию читателя монография основывается на опыте создания огнезащищенных древесных композиционных материалов, таких как древесностружечные плиты (ДСП), древесноволокнистые плиты (ДВП), древесноволокнистые плиты средней плотности (MDF), с тем, чтобы разработчик в зависимости от решаемой задачи

мог выбрать конкретную методику исследования, зная заранее, что можно ожидать от ее применения. На завершающей стадии, непосредственно перед промышленной организацией производства материала, стандартные испытания, разумеется, являются обязательными, но предварительное методически обоснованное изучение и грамотная оценка результатов научных исследований позволяют избежать дальнейших существенных экспериментов и гарантируют от излишних неоправданных затрат и отрицательного результата.

В основу настоящей книги положены публикации за период от монографии одного из авторов, изданной в 1978 г. [76], до монографии [84], освещающей промышленное производство разработанных огнезащищенных древесных плит. Часть материала последней работы из-за ограниченного тиража включена в настоящую монографию текстуально.

Авторы надеются, что материал книги окажется полезным не только специалистам древесноплитного производства, перед которыми вдруг возникла задача изготовления продукции пониженной горючести (как ошибочно говорят «создание негорючих плит и фанеры»), но и тем, кто профессионально занимается проблемой огнезащиты древесноплитных материалов.

Информация изложена таким образом, чтобы ею могли воспользоваться в качестве учебного пособия студенты вузов лесотехнического профиля. Доступные методы испытания на горючесть могут быть включены в исследования при выполнении выпускной квалификационной (бакалаврской) работы, более сложные — магистерской диссертации. Уровень исследований, основанный на содержащихся в монографии методиках в сочетании с химическими и технологическими исследованиями, вполне достаточен для научной основы диссертации на соискание ученых степеней по специальностям 05.21.03 — «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» и 05.21.05 — «Древесиноведение, технология и оборудование деревообработки». Библиографический аппарат монографии способствует углубленному изучению конкретных разделов.

ВВЕДЕНИЕ

Человек научился добывать и использовать огонь сотни тысяч лет назад, и это оказало определяющее влияние на становление первобытнообщинного строя, на дальнейшее развитие цивилизации. Со временем начинают проявляться и негативные стороны. Человек столкнулся с пожарами. Накапливался обыденный опыт укрощения огня, попытки огнезащиты материалов и конструкций, например обмазкой их глиной. Постепенно начинают использоваться химические вещества определенного состава.

С развитием знаний о процессе горения возникают научные представления об огнезащите тканей и древесины. В XX веке сформулированы теоретические положения и практические решения, направленные на снижение горючести природных, искусственных и синтетических материалов. В частности, возникла проблема сочетания индустриального производства древесноплитных материалов с одновременным уменьшением их пожарной опасности.

Тем не менее, пожары продолжают множить трагическую статистику жертв и ущерба. Если материальные потери от пожаров в мире и в нашей стране сравнить достаточно сложно, то показатель гибели в удельном исчислении на 1 миллион жителей в Западной Европе и Северной Америке более информативен и оказывается в 3–4 раза ниже, чем в Российской Федерации. Он свидетельствует о необходимости усиления мероприятий в направлении обеспечения пожарной безопасности в строительстве, на транспорте, в других областях.

В 2009 г. вступил в силу Федеральный закон «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [123]. Ужесточаются требования к используемым материалам в различных областях народного хозяйства. Строительные материалы, в том числе древесноплитные материалы, в отношении пожарной безопасности должны удовлетворять требованиям СНиП 21-01-97 [115].

Рынок древесных композиционных материалов интенсивно насыщается. Совершенствование связано в основном с использованием инженерных подходов, инвестиции направлены на получение надежного экономического результата, тогда как поиск новых видов плит на основе еще никем не реализованных принципов не может иметь достаточного финансирования.

Конструкторская доля в обеспечении прогресса древесноплитной индустрии является определяющей, тогда как вклад химической составляющей оказывается более скромным. Целевое свойство пожаробезопасности материала достигается на базе созданных технологий

и структуры поточного производства путем химического или физико-химического модифицирования древесного комплекса или связующего. Это свойство является дополнительным к основным параметрам базовых древесных плит. При этом оно проявляется лишь в экстремальных условиях, и за время службы вообще может не проявиться. Тем не менее, именно придание огнезащитности требует наибольшего вмешательства в технологию древесных плит и является критериальным для некоторых областей их использования (строительство, судо- и вагоностроение, устройство фальшполов в ЭВЦ и др.).

Откликаясь на социально-экономический запрос, многие разработчики пытаются создать пожаробезопасный плитный материал. Исследования в этом направлении связаны с введением в структуру материала различных огнезащитных средств (антипиренов) в процессе изготовления. Менее продуктивна поверхностная обработка.

Во всех технических решениях следует опираться на поточное изготовление огнезащитных древесных плит, базирующееся на высокоэффективном современном оборудовании. Для частных решений в личных целях можно обрабатывать и готовые древесные плиты, но это не относится к промышленной технологии производства огнезащитных древесноплитных материалов. При разработке последних проблема оказывается достаточно сложной. Она не сводится только к выбору подходящего антипирена. Здесь возникает целый комплекс вопросов, результатом изучения которых является использование целевых веществ, выступающих в качестве антипиренов, совместно с другими компонентами, подбор которых осуществляется по принципу дополтельности. Их иногда определяют как *модифицирующие системы*, а также как *огнезащитные составы*.

В исследованиях возникает необходимость изучить механизм снижения горючести плит на основе особенностей термических превращений древесного вещества под влиянием модифицирующих систем направленного действия. Поскольку индустриальная технология древесных плит предусматривает любое модифицирование плит осуществлять в процессе производства, то центральным вопросом становится раскрытие особенностей образования древесных плит в присутствии значительного количества антипиренов, их совместимости со связующими при их нанесении на древесные частицы и, особенно, на стадии горячего прессования.

Научный анализ технологических факторов откроет возможность их направленного регулирования с достижением оптимального результата при организации промышленного производства. Напри-

мер, требует учета буферная емкость антипирена при подборе отвердителя для карбамидоформальдегидной и меламинакарбамидоформальдегидной смол, изменение смачивания ими поверхности древесных частиц, пропитанных антипиреном, развитие адгезионного взаимодействия, кинетика отверждения олигомеров с обеспечением прочных клеевых соединений между элементами структуры плиты.

При назначении рецептуры огнезащитных древесных плит решающее значение имеет количественная сторона вопроса. Необходимо снизить горючесть до заданного уровня, а это усложняет по мере увеличения расхода антипиренов процессы изготовления таких плит, затрудняет достижение прочностных показателей, влияет на водостойкость.

Помимо собственно горючести пожарная опасность древесных композиционных материалов включает такие их свойства как дымообразующая способность и токсичность продуктов горения. Если материал не горит, то в условиях интенсивного зажигания он дымит, негативно воздействует на здоровье человека. Достаточно сказать, что около 60% общего числа погибших на пожарах являлись жертвами отравления в токсичной газовой среде продуктов горения.

В силу отмеченного необходимо снижать пожарную опасность древесных плит не только в отношении горючести, но, что особенно важно, и в отношении токсичности продуктов горения и дымообразования. Придание свойства слабогорючести, определяемой в шахтной печи, обеспечивает неспособность материала к распространению пламени на самоподдерживающей основе. Однако при сертификации любого вида древесных плит как материала с пониженной до определенного уровня пожарной опасностью проведение комплексной оценки является обязательным. И совершенно недостаточно предлагаемые технические решения по огнезащите древесноплитных материалов сопровождать только информацией о группе огнезащитной эффективности использованного при этом огнезащитного средства.

На всех стадиях исследований неизбежным является оперативный контроль за достигаемым промежуточным результатом. Для этого вначале необходимы малозатратные экспресс-испытания на горючесть, затем более глубокие методы для установления необходимых закономерностей, охватывающих как поведение образца при зажигании, так и выявление особенностей его изготовления, его качества.

На завершающей стадии исследований проводится оптимизация технологических параметров изготовления разрабатываемого древесного композиционного материала. При возможности вводится масштабный фактор с моделированием, а только затем — при коррект-

ном анализе всех результатов — можно выходить на пилотные установки и передавать образцы на испытания в специализированные организации как в отношении огнезащиты, так и по своим базовым показателям, установленным в конкретной области потребления.

1. ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЯЗИ СО СНИЖЕНИЕМ ИХ ГОРЮЧЕСТИ

1.1. Древесина как объект горения

Под пожарной опасностью материала понимают совокупность его свойств, характеризующих способность к возникновению и распространению горения с созданием опасных факторов: повышенная температура, задымление, изменение состава газовой среды. Горючесть всех видов древесных плит зависит от их плотности, однородности, компонентного состава, геометрических размеров. Даже порода древесины влияет на поведение плит при воздействии огня. Древесина березы, граба, ясеня более устойчива, чем древесина сосны, ели, осины. Это различие может учитываться при назначении необходимого уровня огнезащитной обработки древесных частиц при изготовлении древесных плит, если породный состав сырья строго контролируется.

Наличие карбамидного и особенно фенольного связующих в рецептуре плит сказывается на повышении дымообразования и токсичности продуктов горения древесных плит, но замедляет скорость распространения пламени по их поверхности. Стандартные древесные плиты в условиях реальных пожаров характеризуются несколько большей горючестью по сравнению с древесиной из-за быстрого прогрева и большей скорости выгорания, термических деформаций, нарушающих монолитность материала. Тогда как древесина обугливается с постоянной скоростью. Уголь затрудняет прогрев её вглубь, и конструкции сохраняют несущую способность в течение некоторого времени. Это время рассчитывают по параметрам конструкции и определяют как *огнестойкость*.

В древесноплитных материалах, подвергающихся действию высокой температуры, протекают три существенно различающихся процесса. Первый из них связан с физическими явлениями в природных полимерах древесинного вещества, приводящими к потере прочности и других параметров материала. Этот процесс обратимый, протекает во времени и оценивается критерием теплостойкости. Второй процесс связан с химическими реакциями под воздействием теплоты и окружающей среды (кислород воздуха, влажность). Этот процесс необратим и оценивается критерием термостойкости. Третий процесс является развитием реакций термодеструкции, когда выделяющиеся летучие продукты термического разложения древесного материала в

смеси с воздухом способны воспламеняться от источника зажигания с последующим распространением горения. Этот процесс оценивается критерием горючести.

Основным горючим компонентом древесных композиционных материалов является древесное вещество, исходное или претерпевшее определенные изменения при изготовлении конкретного материала. Характеристика древесных материалов как объекта горения основывается на оценке свойств самой древесины и связующих — наиболее распространенных карбамидоформальдегидных, фенолоформальдегидных и других синтетических полимеров.

Элементный состав древесины сосны: С = 49,5; Н = 6,3; О = 44,2%. Углеводная часть в древесине составляет 70–80%. Основной полисахарид — целлюлоза. Ее макромолекулы состоят из звеньев β -D — глюкопиранозы, соединенных между собой гликозидной связью 1–4. Температура активного термораспада целлюлозы 270–360°C. Гемичеселлюлозы состоят из смешанных полисахаридов, звенья гексоз и пентоз в главной цепи и боковых ответвлениях соединены гликозидными связями 1–4, 1–2, 1–3. Для гемичеселлюлоз характерен широкий интервал термораспада (180–310°C).

Лигнин составляет в древесине 18–28%. Фенилпропановые единицы лигнина соединены простыми эфирными и углерод-углеродными связями. В лигнине содержатся гидроксиметильные, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные группы и этиленовые двойные связи. Термические превращения лигнина по причине многообразия связей и структур происходят медленно и в широком интервале температур, начиная от 160–180°C, сопровождаются процессами конденсации структуры с образованием при температуре 400–500°C угольного остатка [68].

Размеры древесных материалов или конструкций с их использованием определяют поведение в условиях пожара, поскольку это обуславливает тепло-, массоперенос и в конечном счете степень выгорания вещества и потерю прочности материала.

Древесное вещество — это вещество оболочек клеток, компоненты которого прочно связаны между собой. Основную массу составляют высокомолекулярные полисахариды и лигнин. Состав древесины различных пород непостоянен и зависит от района и условий произрастания, возраста дерева и др.

Экстрактивные вещества древесины не входят в состав оболочек клеток, заполняют их полости и представляют собой смоляные и жирные кислоты и их эфиры, фитостерины, скипидар, крахмал, камеди и др. Доля в древесине минеральных солей, определяемых как зольный остаток от прокалывания, находится в пределах 0,3–1%.

Особенности тепло- и массопереноса при горении древесины обусловлены ее строением как пористого материала (гетерокапиллярной системы). Основные анатомические элементы древесины — это трахеиды у хвойных пород, либриформ и сосуды у лиственных. Полости, межклетники и поры в стенках клеток образуют капиллярные пространства первого порядка. Они заполнены воздухом, водой или экстрактивными веществами.

Оболочка клеток (клеточная стенка) состоит из нескольких слоев. Пространства между ними и внутри, между микрофибриллами целлюлозы, составляют капиллярные пространства второго порядка, диаметр большинства из них составляет 5–6 нм.

Общий объем капиллярных пространств выражают в процентах через пористость древесины:

$$П = (1 - \rho_0 / \rho_{дв}) \cdot 100,$$

где ρ_0 — плотность абс. сух. древесины, кг/м^3 ; $\rho_{дв}$ — плотность древесного вещества, равная 1530 кг/м^3 .

Свойства, характеризующие физические и химические превращения, которые протекают в веществе по мере его нагрева и сгорания, называются термическими. К ним относят тепловые эффекты при нагревании, потерю массы образца, кинетические параметры термораспада. Термодинамические свойства, характеризующие начальное и конечное состояния горючей системы, включают элементный состав горючего материала, его теплотворную способность, состав продуктов сгорания и др.

Элементный состав органической части древесины незначительно колеблется для разных пород. ДВП, изготовленные мокрым способом, близки по составу к древесине, сухим способом — несколько отличаются из-за содержания в них отвержденной карбамидоформальдегидной смолы (КФС). Более заметны изменения элементного состава для ДСП и MDF, показанные в таблице 1.1.

Высшую теплоту сгорания древесины и древесных материалов, кДж/кг , возможно оценить расчетным путем, используя формулу Менделеева

$$\Delta H = 339C + 1256H - 109(O + S).$$

Древесные плиты, как правило, не содержат серы, если она не была введена с модифицирующими добавками. Тогда формула для теплового эффекта сгорания примет вид

$$\Delta H = 339C + 1256H - 109O.$$

Элементный состав древесных материалов

Материал	Массовая доля, %			
	С	Н	О	N
Древесина	49,5	6,3	44,1	0,1
Целлюлоза	44,4	6,2	49,4	–
Лигнин механического размола	54,4	6,4	29,2	–
MDF на КФС	48,1	6,0	41,1	4,8
ДВП мокрого способа	51,0	6,2	42,8	–
ДСП на КФС	48,4	6,2	42,1	3,3
Фанера на ФФС	51,3	6,1	42,5	–
Фанера на КФС	48,6	6,1	42,6	2,7

Экспериментально теплоту сгорания определяют в кислородной бомбе для абс. сух. древесины. Стандартное значение низшей теплоты сгорания, с которой имеют дело при пожарах, уменьшается на величину тепла, затрачиваемого на испарение воды. Теплота на сушку древесного материала складывается из теплоты десорбции связанной воды и теплоты испарения всей воды.

Теплофизические характеристики также имеют важное значение для регулирования горючести древесных композиционных материалов. Температура воспламенения древесины 230–270°C, целлюлозы — 255–350°C. Теплота сгорания древесины 20–21 МДж/кг. По обобщенным данным, теплоемкость древесины оценивается от 1,68 до 2,7 кДж/(кг·град). Теплопроводность составляет, Вт/(м·град): древесины сосны 0,14; ДВП мягких 0,058; ДВП твердых 0,156. Теплопроводность древесного угля 0,02–0,03 Вт/(м·град). Плотность определяет пористость древесных материалов и содержание в них кислорода воздуха. Теплоусвоение материала пропорционально произведению трех теплофизических характеристик — теплоемкости c , теплопроводности λ и плотности ρ . Комплексный параметр $b = \rho c \lambda$ называют тепловой активностью материала. Он составляет для древесины сосны 12,6; ДВП твердых 18; ДВП мягких 5,2 [кДж·Вт/(град²·м⁴)]^{1/2}. Из-за низкой тепловой активности на локальном участке создаются критические условия. Горючесть «термически тонких» материалов обратно пропорциональна массе 1 м². При увеличении толщины она зависит от удельной поверхности древесного материала [68]. Мягкие плиты особенно опасны в условиях возгорания от малокалорийных источников, тогда как фанера и ДСП в этом отношении близки к древесине.

Теоретически для полного сгорания 1 кг древесины требуется 5,4 кг воздуха. Скорость выгорания древесины по массе принимается равной 0,5 кг/(м²·мин), линейная скорость обугливания древесины 0,42–0,67 мм/мин. Расчетная скорость обугливания для элементов различного сечения принята равной 0,7–1,0 мм/мин. В условиях реальных пожаров в закрытых помещениях объемное воспламенение отделочных материалов («общая вспышка») происходит при температуре около 480°С независимо от температуры воспламенения материала отделки, если последняя не выше указанного значения.

1.2. Огнезащитные средства для древесных плит

Механизм действия огнезащитных средств. Огнезащитные средства существенно изменяют механизм образования древесных плит. Действие огнезащитных средств разнообразно в связи с отдельными установленными огнезащитными факторами. Эффективные антипирены изменяют механизм пиролиза, уменьшая выход горючих летучих продуктов, и ингибируют пламенное горение. В результате этого количество теплоты при экзотермическом процессе окисления уменьшается. Обугливание поверхности плит способствует огнезащите. В качестве огнезащитных факторов отмечают также поглощение теплоты при плавлении и разложении антипиренов. Огнезащитные факторы, как правило, реализуются комплексно.

Изменение механизма пиролиза в присутствии антипиренов состоит в катализе процессов дегидратации полисахаридов. Эти процессы катализируются фосфорсодержащими антипиренами, способными образовывать кислоту в условиях повышенной температуры. При этом происходит снижение выхода горючих летучих продуктов и разбавление их парами воды, а также увеличение выхода угольного остатка. Антипирены, способные взаимодействовать с целлюлозой по первичной гидроксильной группе, препятствуя образованию левоглюкозана и развитию процессов деполимеризации, особенно эффективны. Сшивка макромолекул полисахаридов также препятствует их деструкции благодаря изменению соотношения CO/CO₂, а стадия C→CO₂ ингибируется, что значительно снижает экзотермический эффект при тлении [69, 71].

Пламенное горение как цепной свободно радикальный процесс ингибируется галогеноводородами, образующимися из галогенсодержащих антипиренов. Доля гидроксильных радикалов в газовой фазе снижается, реакция окисления CO ингибируется, и ее скорость становится меньше скорости выделения летучих продуктов. В ре-

зультате возникает «эффект задувания», и пламенное горение прекращается. Кроме того, при низкой скорости реакции окисления не обеспечивается нагрев поверхности материала, необходимый для поддержания его самостоятельного горения [68]. Другой эффект огнезащитного действия («эффект самозатухания») заключается в том, что в газовую фазу поступают пары воды, а также различные не поддерживающие горение газы — NH_3 , HBr , HCl , SO_2 , CO_2 , N_2 , которые образуются при термическом разложении огнезащитных средств. Эти газы разбавляют парогазовую смесь продуктов термического разложения древесины, в которой доля горючих летучих продуктов и кислорода становится меньше. В результате скорость реакции окисления снижается настолько, что пламя гаснет.

Обугливание поверхности древесных материалов приводит к образованию прочного защитного слоя с повышенной долей углерода, который обеспечивает теплоизоляцию древесного вещества. Кроме того, карбонизованный слой обладает теплоотражающей способностью [69].

Классификация. По принятой классификации *огнезащитных средств* они подразделяются на три класса: антипирены, огнезащитные составы и аддукты. *Антипирены* определяются как однокомпонентные неорганические и органические огнезащитные средства. К *огнезащитным составам* отнесены многокомпонентные огнезащитные средства готовой или рецептурной формы. Отдельный класс огнезащитных средств составляют аддукты. *Аддуктами* называют молекулярные комплексы и соединения, образующиеся в результате реакций присоединения и имеющие нестрогий химический состав, для которых нельзя составить название в соответствии с номенклатурными правилами [1]. Их получают путем взаимодействия компонентов различной природы — органических с неорганическими, причем в зависимости от условий синтеза глубина взаимодействия бывает различной. В технической литературе для всех рассмотренных классов без уточнения используют термин «антипирены» как синоним «огнезащитного средства».

Основными «рабочими» химическими элементами большинства огнезащитных средств для древесных материалов являются элементы V группы Периодической системы элементов Менделеева (фосфор, азот, сурьма), а также элементы VII группы (галогены) и в меньшей степени II и III групп — бор, алюминий, цинк и др. Поэтому внутри классов огнезащитных средств выделяют группы по «рабочему» химическому элементу, а также группы огнезащитных средств, содержащих два или несколько «рабочих» элементов. Наиболее эффектив-

ными «рабочими» элементами для огнезащиты древесных материалов являются фосфор и азот [55].

При оценке эффективности огнезащитных средств, содержащих различные «рабочие» химические элементы, рекомендуется использовать огнезащитный элементный эквивалент (ОЭЭ). Он представляет собой общее содержание «рабочих» элементов в смеси в пересчете по степени снижения горючести на определенный элемент, как правило, фосфор [55].

Взаимодействие антипиренов — это развитие огнезащитного действия, которое является следствием эффекта двух или более соединений. Это взаимодействие можно подразделить на кооперативное и антагонистическое в отношении горения, дымообразования, токсичности. Отдельно стоит вопрос о взаимодействии и взаимовлиянии компонентов огнезащитного состава на технологичность и эксплуатационные характеристики материалов.

Можно выделить различные виды кооперативного взаимодействия: синергизм — эффект комбинации больше суммы эффектов каждого антипирена в отдельности; суммирование — эффект комбинации равен сумме эффектов компонентов огнезащитного состава. При антагонистическом взаимодействии эффект комбинации меньше, чем максимальный эффект одного из антипиренов. Они как бы нейтрализуют действие друг друга.

Синергизм системы «фосфорная кислота — азотсодержащие соединения» (система P — N) состоит в том, что эффективность ингибирующего действия раскладывается по стадиям наилучшим образом. Органические азотсодержащие соединения (карбамид, дициандиамид, тиомочевина и др.) содействуют фосфорилированию, угнетают окисление углерода, в газовой фазе создают эффект задувания. Они взаимодействуют с фосфорной кислотой и в нормальных условиях исключают ее отрицательное воздействие на древесину. При действии огня фосфорная кислота высвобождается и осуществляет свое огнезащитное действие. Создание на этой стадии кислой среды — одно из важнейших условий огнезащиты по механизму каталитической дегидратации.

При достаточной толщине древесных композиционных материалов, если они горят подобно древесине без растрескивания, однородного распределения антипиренов при огнезащитной обработке не требуется. Задачу следует решать с учетом свойств защитных оболочек из антипиренов, которые характеризуются глубиной проникновения и плотностью распределения антипиренов в поверхностных слоях.

Из большого разнообразия антипиренов приводятся огнезащитные средства, наиболее типичные для использования в технологии древесноплитных материалов, которые либо уже апробированы, либо могут найти применение. Классификация предполагает включение тех из них, которые иллюстрируют возможности целевого использования при обработке древесных частиц или древесного волокна до горячего прессования плит. Только такая технология отвечает современному поточному производству всех видов древесноплитных материалов. При пользовании Рекомендациями разработчики могут создавать свои комбинации компонентов или синтезировать свои продукты, но общий подход к проблеме окажется продуктивным и рациональным.

Среди *неорганических антипиренов* отметим водные растворы фосфатов, фосфитов, сульфатов, хлоридов и бромидов аммония; реже — натрия и калия. Используются индивидуально или в сочетаниях. Среди этих антипиренов особенно эффективен фосфат аммония, который входит в ряд огнезащитных составов [85], а также используется в качестве самостоятельного огнезащитного средства, например для изготовления огнезащитной фанеры и фанерных плит [18]. Кроме того, применяются борсодержащие антипирены, прежде всего тетраборат аммония и борная кислота [126, 127], а также алюминий- и цинксодержащие антипирены [128].

К *органическим антипиренам* относятся хлорпарафины, фосфонитрилхлорид, триоксиметилфосфин, трихлорэтилфосфат [110, 134], тетраметиллолфосфонийхлорид, тригидроксиметилфосфиноксид [136]. Однако применение органикорастворимых антипиренов противоречит технологии изготовления древесных плит горячим прессованием и пока не нашло применения. К этой группе также относят органические амины и амиды с основными свойствами (карбамид, дициандиамид, гуанидин, меламин, мелем), которые являются компонентами огнезащитных составов [86, 108, 133], а также входят в различные рецептуры для синтеза огнезащитных средств класса аддуктов с использованием главным образом фосфорных кислот и фосфатов [69].

На практике для огнезащиты древесных композиционных материалов преимущественно используют огнезащитные составы, содержащие несколько компонентов (антипиренов) с различными «рабочими» элементами. *Огнезащитные составы готовой формы* поступают в сухом или пастообразном виде. Часть этих составов малорастворимы в воде, другие содержат нерастворимые примеси. Рабочие растворы приготавливают растворением в воде сухих веществ до заданной концентрации. К составам готовой формы относят жидкие

комплексные удобрения на основе фосфорных кислот [69], аммофос [53], нитроаммофоску [103], алюмо-, цинк-, кальций- и магниаммонийфосфаты [19, 20], железоаммонийфосфаты, алюможелезоаммонийфосфаты (нефелины), алюмохромфосфаты [69], а также состав «Факкор», представляющий собой полифосфаты аммония [51], полученные путем термической дегидратации фосфатов аммония и карбамида [69].

Обработка древесного наполнителя алюмохромфосфатами и алюмоборфосфатами, модифицированными органическими основаниями с амидной связью, при расходе 20% от массы наполнителя позволяет получить трудногорючие ДСП и MDF на основе фенолоформальдегидной смолы (ФФС) с высокими физико-механическими показателями. При горячем прессовании плит одновременно происходит химическое взаимодействие металлофосфатов с лигноуглеводным комплексом древесины и их отверждение по механизму реакций поликонденсации. В результате данные огнезащитные средства модифицируют древесное вещество и дополнительно выполняют функцию связующего, что обеспечивает эффективное снижение горючести и повышение прочностных свойств древесных плит [13, 93]. Алюмохромфосфаты могут использоваться в качестве связующего совместно с КФС для изготовления ДСП пониженной горючести, при этом массовая доля огнезащитного средства в композиции материала составляет 10–12% [102].

Аммофос, «Факкор» и «Факкор» с меламином применялись для изготовления огнезащитных ДСП (ОДСП) путем введения порошковых антипиренов в массу древесных частиц в смесителях в количестве 12% совместно со связующим [69]. Сообщается также о применении полифосфатов аммония для снижения горючести ДСП на основе волокнистой стружки с использованием ФФС [49] и сверхтвердых ДВП на основе ФФС [50]. Эти плиты относятся к группе трудногорючих материалов, кроме того, введение антипирена в рецептуру плит позволяет существенно снизить их токсичность по CH_2O . Так, для ОДСП эмиссия CH_2O составляет не более 5 мг/100 г абс. сух. плиты, для огнезащитных ДВП (ОДВП) — не более 1 мг/100 г абс. сух. плиты.

Огнезащитные составы рецептурной формы готовят из нескольких компонентов по месту использования путем смешения и растворения. Подбор рецептуры осуществляется таким образом, чтобы сделать возможным использовать эффективные соединения в условиях горячего прессования. Компоненты составов комбинируют для получения оптимальных огнезащитных свойств с учетом требо-

ваний к технико-эксплуатационным характеристикам огнезащитенных древесных материалов: прочности, обрабатываемости, коррозионной агрессивности, гигроскопичности, способности склеиваться и окрашиваться [73]. Наиболее широко применяется огнезащитный состав СД-11, содержащий сульфат и фосфат аммония в массовом отношении 1:1 [114]. Известны также составы, дополнительно содержащие тетраборат натрия, борную кислоту и хлорид цинка [69, 109, 137]. Составы на основе этих компонентов также использовались для снижения горючести ДВП и ДСП путем нанесения водных растворов огнезащитных средств на древесные частицы с последующей сушкой [22, 76]. Некоторые составы содержат органические растворители — изопропиловый спирт [8], ацетон [9], толуол [52], что повышает пожарную опасность в процессе работы, требует дополнительных мероприятий по охране труда и увеличивает общую стоимость огнезащиты.

Отдельную группу огнезащитных составов рецептурной формы составляют *комплексные биоогнезащитные составы*, многие из которых стандартизованы. К ним относятся составы ББ-11, ХМББ-1128, ХМХА-1110, ДМФ-552 [85, 114]. Водные растворы этих составов характеризуются относительно низкой концентрацией, отвечающей условиям пропитки древесины, но не пригодной для распыления на древесные частицы или волокно, где массовая доля абс. сух. веществ в растворе должна быть около 50%. Огнезащитные составы рецептурной формы, как правило, не участвуют в образовании структуры древесноплитных материалов [69].

Помимо водорастворимых применяются и *органикорастворимые биоогнезащитные составы* ПТАС, ТОХПА и ТЦПСВ на основе трихлорэтилфосфата. Использование органических растворителей — изопропилового спирта, ацетона, уайт-спирита позволяет применить соединения, на основе которых получают огнезащиту материала, стабильную в условиях высокой и переменной влажности воздуха [85]. Однако перспектива их при промышленном производстве древесных плит маловероятна. Некоторые шансы они имеют при обработке готовых материалов у потребителя.

Аддукты. Это класс огнезащитных средств оказался наиболее эффективен и положительно зарекомендовал себя после апробации в промышленном производстве древесных композиционных материалов пониженной горючести.

Огнезащитные средства класса аддуктов предназначены для снижения горючести древесных композиционных материалов, изготовляемых горячим прессованием. Их разработка была вызвана огра-

нениями, накладываемыми на использование антипиренов и огнезащитных составов для древесины в связи с высокими температурами прессования и последующей термической обработкой. Аддукты синтезируются специально для условий применения в технологии конкретного древесноплитного материала. Аддукт является смесью промежуточных олигомерных соединений различной степени превращения, образовавшихся при взаимодействии исходных компонентов. В этом заключается качественное отличие аддуктов от составов рецептурной формы, представляющих собой механическую смесь компонентов. Функциональное же отличие аддуктов состоит в их активном участии в процессах межволоконного взаимодействия и образования структуры древесноплитных материалов. Фосфоразотсодержащие аддукты синтезируют путем взаимодействия H_3PO_4 [121] или фосфатов аммония с азотсодержащими органическими основаниями, например $(NH_2)_2CO$ [105, 106]. К этой группе огнезащитных средств относятся препараты ФМД, КМ [69], ФКМ [80], антипирены марки «ОСА» [12], различные амидофосфаты [59] и др.

Антипирен ФМД получают взаимодействия H_3PO_4 , $(NH_2)_2CO$ и $C_3H_6N_6$ при мольном соотношении компонентов 1:3:1,5. Атомное соотношение азот:фосфор (N/P) при этом составляет 12. Массовая доля фосфора в абс. сух. антипирене равна 7,7%, азота — 41,6%. ФМД синтезируют в 50%-м водном растворе при температуре 85°C. В зависимости от продолжительности синтеза pH раствора ФМД составляет от 1,5 до 5 [69].

Антипирен ФМД предназначается для изготовления твердых ОДВП сухого способа производства. При содержании в волокне 28,8% по абс. сух. веществу ФМД с pH 4 ДВП относятся к группе трудногорючих материалов. Потери массы образцов плит при испытании на горючесть по методу «огневой трубы» составляют 8–12% при отсутствии самостоятельного горения. Показатель горючести при испытании по методу калориметрии составляет $0,45 \pm 0,03$ [4]. Обработка стружки антипиреном ФМД с pH 4,0–4,5 при расходе 13% по абс. сух. веществу позволяет получить ДСП на основе КФС, которые классифицируются как трудновоспламеняемые. Время самостоятельного горения образцов в «огневой трубе» не превышает 3–5 с, время тления — 10 с, а показатель горючести составляет 0,88 [5]. При обработке бумаги антипиреном ФМД с pH 4 с расходом 15% по абс. сух. веществу изготовленный из нее декоративный бумажно-слоистый пластик (ДБСП) является трудновоспламеняемым материалом. Потери массы образцов в «огневой трубе» составляют 6,6% при времени самостоятельного горения не более 4 с, а показатель горючести равен

0,71 [6]. Однако процесс получения ФМД продолжителен по времени и составляет от 2 до 3,5 ч. При нейтрализации до pH выше 5,2 гомогенность раствора нарушается в результате коагуляции из-за резкого снижения растворимости продукта [79].

Антипирен КМ (ТУ 2499-001-05091160-2012) представляет собой бесцветный водный раствор с массовой долей основного вещества $50 \pm 3\%$ и плотностью $1240 \pm 15 \text{ кг/м}^3$ [118]. Основным веществом этого препарата является олигомерный амидофосфат следующего вида: $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{O}-(-\text{P}(\text{O})\text{OX}-\text{O}-)_n-\text{CO}-\text{NH}_2$, где X — H, $-\text{NH}_4$ или $-\text{CO}-\text{NH}_2$; n — степень поликонденсации. Ввиду нестрогого стехиометрического строения огнезащитное средство относится к классу аддуктов.

Антипирен КМ получают путем конденсации H_3PO_4 и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в расплаве при температуре 132°C в присутствии никелевого катализатора; затем охлаждают до температуры 60°C и растворяют в воде с введением дополнительного количества $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ [97]. Синтез аддукта в расплаве исключает гидролиз исходного $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и образующегося антипирена при высокой температуре. Мольное соотношение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и H_3PO_4 при синтезе КМ составляет (1,5–2,5):1, что соответствует атомному соотношению N/P от 3 до 5. В процессе конденсации компонентов синтеза выделяются NH_3 и CO_2 . Выход основного олигомерного продукта составляет 80–90%. Побочные продукты процесса синтеза (H_2O , NH_4OH , CO_2) не оказывают отрицательного влияния на огнезащитные свойства аддукта [76].

Во время синтеза возрастает степень конденсации аддукта, что проявляется в повышении pH реакционной смеси. Степень конденсации антипирена характеризуется его кислотностью и определяется условиями изготовления конкретного материала. В соответствии с видом связующего, на котором изготавливают древесные плиты, антипирен КМ может быть получен с pH от 2 до 7. Индексация вариантов антипирена КМ основывается на атомном соотношении «рабочих» элементов N/P в готовом антипирене и значении водородного показателя. Например, запись «КМ-3-5» обозначает, что N/P = 3 и pH 5 [69].

Глубина конденсации влияет на элементный состав и физико-химические свойства (температуру плавления, растворимость, вязкость раствора) амидофосфата КМ. Элементный состав основной фракции слабокислого аддукта КМ, выделенной путем перекристаллизации, следующий, %: С — 8,7; Н — 6,6; О — 40,7; N — 26,9; P — 17,1 [75]. Антипирен КМ обладает высокой растворимостью в воде (100–150 г на 100 г воды). Продолжительность синтеза антипирена

КМ зависит от требуемой степени конденсации и составляет 10–30 мин; общая продолжительность всего цикла получения антипирена — 70–100 мин [68].

Антипирен КМ относится к I группе огнезащитной эффективности по ГОСТ 16363-98 (потеря массы обработанной древесины не более 9%). По пожаровзрывоопасности (ГОСТ 12.1.044-89) древесные материалы переводятся в группу трудногорючих (потеря массы менее 60% и максимальное приращение температуры менее 60°C), умеренноопасных по токсичности продуктов горения (показатель токсичности 40–120 г/м³ при времени экспозиции 30 мин), с умеренной дымообразующей способностью (коэффициент дымообразования 50–500 м²/кг). Высокая огнезащитная эффективность амидофосфата КМ связана с большим содержанием фосфора (12,5–16,5%), а также с оптимальным значением температуры активации антипирена (200–220°C) [74]. Огнезащитный эффект зависит от расхода антипирена, а также от атомного соотношения N/P [69]. В общем случае огнезащита древесноплитных материалов достигается при содержании амидофосфата КМ в плите порядка 15–17% по абс. сух. веществам [76].

Амидофосфат КМ может применяться в сочетании с NH₄Cl (антипирен КМХ). При массовом соотношении КМ:NH₄Cl 10:1 обеспечивается возможность синергизма фосфор — галоген, что повышает огнезащитную эффективность антипирена по отношению к синтетическим связующим [75]. В настоящее время использование хлор- и серосодержащих огнезащитных средств начинает ограничиваться в связи с экологическими требованиями.

Трудногорючие твердые ДВП сухого способа могут быть получены путем обработки волокна антипиреном КМХ-5-5,5 при расходе 22,2% от массы абс. сух. волокна. Потеря массы образцов при огневом испытании составляет 10–11% при отсутствии самостоятельного горения, показатель горючести равен 0,43 [7]. Обработка стружки антипиреном КМ-3-5 с расходом 10% от массы абс. сух. стружки позволяет получить ДСП на основе КФС, характеризующиеся как трудновоспламеняемые. Для изготовления трудногорючих ДСП расход КМ должен составлять не менее 20% от массы абс. сух. древесины [21, 62]. Путем введения в стружку антипирена КМ-2-5,5 в количестве 15% возможно изготовление ОДСП на основе ФФС. Потеря массы образцов в огневой трубе не превышает 12% при времени самостоятельного горения не более 20 с [72].

При увеличении уровня обработки стружки антипиреном КМ до 25% ОДСП на основе различных связующих относятся к группе горючести Г1 (слабогорючие материалы) по ГОСТ 30244-94 и НПБ 244-

97. В этом случае для получения ОДСП на основе КФС и меламина-карбамидоформальдегидной смоле (МКФС) целесообразно применять КМ-3-5, а при использовании ФФС — КМ-3-7. Образцы ОДСП, содержащие 20% антипирена КМ, не достигают группы горючести Г1 только по одному показателю — температуре отходящих дымовых газов и относятся к группе горючести Г2 (умеренно горючие материалы) [63]. В 2009–2010 гг. на промышленной линии ЗАО «Плитс-пичпром» освоен выпуск ОДСП марки «Hardflame» (ТУ 5534-039-00401294-10) на основе МКФС с использованием КМ-3-5 [119]. При расходе антипирена, равном 15% от массы стружки, данные плиты относятся к группе горючести Г2 [64, 65]. Способ изготовления ОДСП запатентован [107].

С целью получения трудногорючей фанеры в шпон вводят антипирен КМ с $N/P = 3$ в количестве 15% по абс. сух. веществам. Потеря массы образцов готового материала составляет 5–9% при времени самостоятельного горения не более 30 с. При этом для получения огнезащищенной фанеры на основе КФС необходим антипирен КМ с $pH 2$, а для фанеры на основе ФФС — с $pH 7$ [61].

Антипирен ФКМ представляет собой бесцветный водный раствор с массовой долей основного вещества 50–60% и плотностью 1260–1315 кг/м³. Основным веществом является олигомерный фосфорамид с общей формулой вида $H_4NO-P(O)OH-(NH-CO-NH-P(O)OH)_n-OH$, где n — степень поликонденсации. Антипирен ФКМ получают путем взаимодействия $NH_4H_2PO_4$, $(NH_2)_2CO$ и H_3PO_4 в расплаве при температуре 120–125°C и в присутствии специального катализатора с последующим охлаждением до температуры 60°C и растворением в воде при атомном соотношении N/P от 1 до 3 [104].

В основе синтеза фосфорамида ФКМ лежит реакция конденсации между $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_2)_2CO$. Выделяющийся в качестве побочного продукта основной реакции NH_4OH реагирует с H_3PO_4 с образованием $NH_4H_2PO_4$, который далее участвует в процессе синтеза антипирена. Связывание иона NH_4^+ фосфорной кислотой обеспечивает его использование как реагента для эндогенной подпитки реакционной смеси дополнительным количеством $NH_4H_2PO_4$. Это повышает степень связывания исходных компонентов в готовый продукт и дает возможность получить антипирен, не содержащий свободного NH_3 . Выход готового продукта при синтезе антипирена ФКМ составляет не менее 95% [83].

Найденный подход к синтезу фосфорамида ФКМ также позволяет минимизировать последующее выделение NH_3 при нагревании антипирена на стадии горячего прессования древесных плит. Так, за

первые 8 мин нагревания при температуре 180°C, что соизмеримо с условиями прессования плит, из фосфорамид ФКМ-3-4,5 аммиака выделяется 2,11 мг/г абс. сух. антипирена. Это дает возможность использования антипирена ФКМ для изготовления огнезащищенных древесных плит на карбамидном связующем, снижения загазованности и улучшения условий труда в производственном помещении [125].

В соответствии с назначением антипирен ФКМ может быть синтезирован с рН от 3,0 до 7,5. Растворимость ФКМ составляет до 150 г на 100 г воды; продолжительность синтеза 15–20 мин, общая продолжительность цикла получения фосфорамид ФКМ 65–100 мин. Антипирен перспективен для снижения горючести различных древесных и целлюлозных материалов: ДСП, MDF, фанеры, ДБСП, картона, хлопчатобумажных и смесовых тканей [68].

Антипирены марки «ОСА» получают на основе КФ-концентрата, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и H_3PO_4 . На первой стадии синтеза аддукта при щелочной конденсации КФ-концентрата с NH_4OH в присутствии аминного модификатора происходит образование полиамина, который содержит непрореагировавшие гидросиметилпроизводные $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и продукты их циклизации триазинового типа. С целью связывания остаточного CH_2O и NH_3 на второй стадии вводится $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. На третьей стадии в ходе нейтрализации полиамина добавлением H_3PO_4 в составе реакционной смеси образуется амидофосфат, а также $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ [11]. По уровню огнезащитной эффективности антипирены марки «ОСА» не уступают серийно выпускаемым огнезащитным средствам марок КСД-А и «ПИРИ-ЛАКС» [10].

Известно также огнезащитное средство для древесных композиционных материалов, получаемое путем нагревания $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, или их смеси с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при массовом соотношении (1–2,3):1 в присутствии воды в количестве 3–5% от массы абс. сух. компонентов при температуре 120°C при перемешивании в течение 30–60 мин с последующим охлаждением и измельчением. Антипирен получают непосредственно в сухом виде, и при этом он не является гигроскопичным, что облегчает условия хранения и транспортировки. Глубинная пропитка древесины 20%-м раствором данного огнезащитного средства обеспечивает ее перевод в группу трудногорючих материалов [101]. Расчетное соотношение N/P в рецептуре антипирена составляет от 2,7 до 6,4, водный раствор имеет нейтральную либо слабощелочную реакцию.

Использование данного огнезащитного средства при изготовлении древесноплитных материалов способом горячего прессования путем предварительной обработки древесных частиц раствором антипирена затруднено в связи с сильным увлажнением частиц из-за низкой растворимости антипирена (около 25 г на 100 г воды) и отсутствием возможности регулирования его кислотности. В то же время сообщается об использовании данного огнезащитного средства в сухом виде в качестве связующего при изготовлении прессованных древесных материалов. Композиция состоит из древесных частиц и антипирена-связующего в массовом соотношении 100:(5–35) [98].

Аналогичное огнезащитное средство синтезируют на основе H_3PO_4 , $(NH_2)_2CO$ и $Na_5P_3O_{10}$ [99]. Для обеспечения длительной огнезащищенности обработанного данным составом древесного материала необходима его термическая обработка в течение 36–142 ч с последующей промывкой горячей водой, что делает технологию неприемлемой для изготовления древесных плит. Препарат на основе H_3PO_4 и $(NH_2)_2CO$ с добавкой $(NH_4)_2SiF_6$ предложен для биоогнезащитной обработки древесных материалов [100]. По другому варианту синтез огнезащитного средства проводят путем поликонденсации $NH_4H_2PO_4$, $(NH_2)_2CO$ и $C_3H_6N_6$ при мольном соотношении 1:0,8:0,1. Замена части $(NH_2)_2CO$ на $C_3H_6N_6$ позволяет повысить выход готового продукта [117].

Имеются также данные о снижении горючести древесных плит с применением составов на основе amino- и полиаминометиленфосфонатов аммония. Их получают путем конденсации аминов (этиленамин, этилендиамин, гексаметилендиамин) или полиаминов (полиэтиленполиамин) с CH_2O и H_3PO_3 в присутствии HCl с последующей нейтрализацией раствором NH_4OH до pH 5–6 [16]. Помимо аминометиленфосфонатов аммония аддукт содержит $NH_4H_2PO_4$, $NH_4H_2PO_3$ и NH_4Cl [10]. Огнезащитное средство данного класса марки «Амифол» промышленно получают путем нейтрализации маточного раствора производства нитрилтриметиленфосфоновой кислоты раствором NH_4OH до pH 6–7. Огнезащита ДСП обеспечивается при расходе состава порядка 5–7% по абс. сух. веществам [17].

Известны также исследования по синтезу антипирена путем фосфорилирования азотсодержащего кубового остатка, являющегося отходом производства капролактама. При обработке древесных частиц полученным антипиреном с расходом 4% по абс. сух. веществам могут быть изготовлены трудногорючие ДСП [25]. Аналогичным образом огнезащитные средства получают на основе продуктов аминлиза полиуретанов [14] и полиэтилентерефталата [15]. Основным

«рабочим» соединением данных антипиренов являются аммонийные соли аминотилефосфоновых кислот. Высокая эффективность водорастворимых фосфоратосодержащих огнезащитных средств, полученных из однокомпонентных антипиренов в результате сложных химических превращений, подтверждена исследованиями на древесине [120].

Таким образом, можно заключить, что водорастворимые фосфоратосодержащие аддукты с переменной кислотностью являются наиболее эффективными огнезащитными средствами для изготовления древесных композиционных материалов пониженной горючести.

1.3. Снижение горючести синтетических связующих

Наиболее распространенные КФС в отвержденном состоянии характеризуются температурой самовоспламенения 520–550°C, для некоторых марок полимеров наблюдается второй пик при температуре 590–610°C. При термическом разложении они выделяют негорючие летучие продукты — NH_3 , H_2O , HCl , CO_2 и C_2N_2 , а также горючие летучие продукты CO и HCN [69]. Количество образующегося NH_3 зависит от содержания азота в смоле. За исключением C_2N_2 , выделение этих продуктов способствует огнезащитному эффекту.

КФ-полимеры считаются малогорючими, при их горении образуется пористый слой, который тормозит горение. Нашими работами показано, что азот КФ-полимера должен учитываться при синтезе антипирена для назначения оптимального соотношения N/P, например для амидофосфата КМ. Так, соотношение N/P антипирена для огнезащиты древесины должно составлять 3,0–3,5, а для ДСП — 2,0–3,0 [81].

Меламиноформальдегидные связующие значительно предпочтительнее в изготовлении огнезащищенных древесных плит, чем КФС, благодаря химическому строению и элементному составу меламин $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$. В случае использования МКФС эффект огнезащитного действия относительно снижается пропорционально массовой доле $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в рецептуре материала [79].

Из антипиренов для снижения горючести КФС применяют фосфаты, фосфонаты и бораты. Выделяющаяся H_3PO_4 способствует вспениванию карбонизованного слоя. Для образования теплоизолирующего слоя массовая доля антипирена в расчете на фосфор должна составлять 3–4%, тогда как для образования кокса достаточно 1%. Возможно и фосфорилирование КФС по атому азота первичной аминогруппы в процессе отверждения смолы [84].

ФФ-полимер имеет температуру самовоспламенения 571–580°C и обладает некоторой устойчивостью к пламени, он обугливается с выходом коксового остатка 60% при температуре 840°C. В случае замены CH_2O на фурфурол выход кокса повышается, что рекомендуют учитывать при использовании данных связующих для получения огнезащищенных древесных плит. Для снижения горючести в ФФС вводят хлорированные парафины, трифенилфосфат $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, трикрезилфосфат $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$, а также $\text{Al}(\text{OH})_3$, Sb_2O_3 , Sb_2O_5 . Для повышения степени огнезащитности фанерных материалов в состав фенольного связующего вводят фурфуролацетоновый мономер [122].

В целом, вклад рассмотренных синтетических связующих в горючесть древесных композиционных материалов составляет не более 5–10% от общего теплового эффекта сгорания материала, и проводить специальные мероприятия по снижению их горючести нецелесообразно в том случае, если использованием огнезащитных средств достигнуто удовлетворительная огнезащита древесного компонента.

1.4. Роль огнезащитных средств в образовании древесных плит

Влияние огнезащитных средств на образования древесноплитных материалов следует рассматривать в следующих аспектах. Во-первых, многие огнезащитные средства снижают термическую устойчивость древесного комплекса в температурной области, предшествующей горению, что проявляется в *снижении температуры начала активного термического разложения материала*. Это обусловлено снижением величины энергии активации процесса разложения древесины в присутствии огнезащитных средств. Снижение температурного порога разложения древесного вещества отмечается как для наиболее эффективных антипиренов — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и H_3BO_3 , аддуктов ФМД, КМ и ФКМ, так и для соединений со слабовыраженными огнезащитными свойствами — KHCO_3 , NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 [79].

По условию огнезащиты при зажигании материала эффективные средства должны активизироваться, то есть начать разлагаться с образованием кислой среды, необходимой для дегидратации древесного вещества. При этом температура активации T_a должна быть ниже температуры начала активного термического разложения высокомолекулярных компонентов древесины T_T , в противном случае антипирен не успеет проявить своего огнезащитного действия, или оно

ограничится только ингибированием горения в газовой фазе и горения угольного остатка. Вместе с тем горячее прессование древесноплитного материала необходимо производить при температуре $T_{пр}$ более низкой, чем T_a , чтобы действие огнезащитного средства не проявилось преждевременно. Таким образом, необходимо выполнение условия согласованности температур [76]:

$$T_{пр} < T_a < T_T.$$

Поскольку антипирены снижают температурный порог термического разложения древесного комплекса, то при изготовлении огнезащитных древесных композиционных материалов необходимо снижать температуру горячего прессования. Так, если в присутствии огнезащитных средств T_T составляет 200–220°C, то $T_{пр}$ не должна быть выше 180–190°C. Процесс прессования ДВП при сухом способе производства осуществляется при температуре греющих плит пресса 230–260°C и сопровождается начальным термическим разложением древесного комплекса, что обеспечивает достаточную прочность материала. При пониженной температуре прессования эффективное образование межволоконных связей невозможно, во избежание чрезмерного расхода связующих необходимо вовлечь огнезащитное средство в процесс образования структуры древесноплитного материала в качестве *пластификатора, отвердителя или сшивающего агента*.

Этот путь использован для изготовления трудногорючих ДВП сухого способа производства с помощью таких огнезащитных средств, как аддукты ФМД, КМ и ФКМ. При этом получение плит производится без использования связующих, снижается температура прессования и для углубления химических превращений дополнительно вводится стадия *термической обработки* отпрессованных плит [76].

Следующее положение связано с взаимодействием огнезащитных средств со связующими. В древесноплитных материалах массовая доля связующих меньше, чем доля огнезащитного средства. Технологические приемы введения огнезащитного средства (вначале огнезащита, затем осмоление) направлены на обеспечение его проникновения внутрь древесных частиц на некоторую глубину для достижения возможно большего взаимодействия с древесным веществом в условиях возгорания. Благодаря проникновению уменьшается количество огнезащитного средства на поверхности древесных частиц, тем самым в большей степени сохраняется площадь контакта древесины со связующим. Однако полностью избежать соприкосновения огнезащитного средства и связующего при нанесении компонентов нельзя.

Поэтому большое значение имеет *совместимость огнезащитного средства со связующим*. Несовместимость этих компонентов приводит к коагуляции связующего с потерей его клеящих свойств и прочности готовой плиты. В структуре клеевого слоя «древесина — огнезащитное средство — адгезив» наиболее слабым звеном является огнезащитное средство, введение которого может изменять смачивающую способность древесины и влиять на адгезионное взаимодействие между древесиной и связующим [69].

Для отверждения различных олигомеров необходима определенная *кислотность среды*. Поэтому присутствие огнезащитных средств, обладающих кислотными свойствами, изменяет условия отверждения олигомеров. Кроме того, многие огнезащитные средства изменяют свою кислотность в условиях горячего прессования. В результате в зависимости от вида антипирена и вида олигомера огнезащитное средство может как ускорять отверждение связующего, так и препятствовать его отверждению, что оказывает влияние на качество готового древесноплитного материала.

Рассмотрим влияние среды на процесс отверждения. В частности, отверждение КФС происходит в кислой среде. Поэтому обработка древесных частиц $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или H_3BO_3 при изготовлении ОДСП ускоряет процесс отверждения связующего, а антипирены с щелочными свойствами, например $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 препятствуют отверждению [116]. Использование огнезащитного средства ФМД, имеющего слабокислую реакцию, позволяет получить ОДСП с удовлетворительными физико-механическими показателями [79]. В зависимости от вида применяемого связующего при изготовлении огнезащитной фанеры антипирен КМ синтезируется различной кислотности — при использовании КФС — кислый, в случае ФФС — нейтральный [69]. Следует также отметить, что, ускоряя процесс отверждения, огнезащитное средство может как выполнять функцию отвердителя, так и чрезмерно повышать скорость конденсации олигомера, вызывая ухудшение качества образующегося термореактивного полимера [66].

Основное влияние огнезащитных средств на процесс образования древесноволокнистых плит заключается в участии в образовании межволоконных связей. Ряд огнезащитных средств, содержащих амидные и аминогруппы, — ФМД, КМ, КМХ и ФКМ — оказывают *пластифицирующее действие* на древесное вещество. Снижение упругости и повышение пластичности древесных волокон при горячем прессовании ДВП обеспечивает развитие поверхности контакта и сил связи между волокнами. При тесном контакте волокон и макро-

молекул происходит взаимопроникновение, межмолекулярное взаимодействие и образование химических связей между макромолекулами [77].

Деформируемость древесного волокна зависит от температуры и обусловлена температурными переходами T_n отдельных компонентов древесного комплекса, проявляющимися кооперативно. В присутствии эффективных огнезащитных средств основной T_n , отвечающий размягчению компонентов древесного волокна, — *температура стеклования* T_c — сдвигается в область более низких значений температуры. Действие огнезащитного средства захватывает целлюлозную часть древесины, ответственную за сохранение упругих свойств древесного волокна. Например, антипирен ФМД снижает T_c целлюлозы от 220–230°C до 170°C [76].

Снижение температурной области размягчения волокна в присутствии огнезащитного средства обеспечивает при горячем прессовании плит развитие достаточной поверхности контакта между волокнами при более низких температурах прессования. Это дает возможность снизить температуру и сократить время прессования ДВП при использовании огнезащитного средства, обладающего пластифицирующим действием. Снижение параметров прессования ОДВП позволяет завершить процесс при сохранении в большей степени собственной прочности древесного волокна [135]. Кроме того, пластифицирующее действие огнезащитных средств проявляется в ускорении релаксации остаточных напряжений в деформированных клеточных стенках древесного волокна. Это необходимо для получения стабильного материала со структурой, устойчивой к последующему нагреванию при термической обработке или увлажнению в условиях эксплуатации изделия [74].

Важное значение в межволоконном взаимодействии принадлежит *химическим реакциям взаимодействия огнезащитных средств с древесным веществом* в процессе изготовления древесноплитных материалов. Разработанные для снижения горючести ДВП огнезащитные средства ФМД, КМ, КМХ и ФКМ обладают реакционноспособными функциональными группами и образуют химические связи с высокомолекулярными компонентами древесного комплекса в условиях горячего прессования и последующей термической обработки. При этом происходит фосфорилирование полисахаридов фосфорнокислыми группами с образованием фосфоэфирных связей С–О–Р, а также сшивка макромолекул поперечными фосфодизфирными связями С–О–Р–О–С. Азотсодержащие основания также могут взаимодействовать с компонентами древесного комплекса [76]. Имеются также

данные по этерификации целлюлозы и лигнина полифосфорными кислотами [86].

Таким образом, огнезащитное средство участвует в сшивке структурных элементов древесного волокна, в результате чего происходит образование *прочного связанного огнезащитного комплекса*. Тем самым обеспечивается прочное соединение волокон друг с другом и высокая прочность плит в целом. Огнезащитное средство переходит в нерастворимое состояние и закрепляется в материале. Это позволяет избежать частичной миграции антипирена на поверхность материала и последующих его потерь, что необходимо для стабильной огнезащиты готового древесного композиционного материала в условиях его эксплуатации [69].

Компоненты огнезащитных средств ФМД, КМ и ФКМ в процессе образования древесной плиты выполняют различные функции. Поскольку концентрированная H_3PO_4 растворяет полисахариды, то в составе этих средств ее действие проявляется в снижении прочности структурных элементов плит, тогда как $(NH_2)_2CO$, благодаря пластифицирующему действию, усиливает межволоконное взаимодействие в ДВП [76].

При снижении горючести ДВП и ДСП установлено, что металлофосфаты (алюмохромфосфаты, алюмоборфосфаты, полифосфаты аммония), модифицированные органическими основаниями, вступают в химическое взаимодействие с древесным веществом. При этом они переходят в водонерастворимое состояние и дополнительно выполняют функцию связующего. Это позволяет получить трудногорючие древесные композиционные материалы с высокими физико-механическими показателями [120]. Тогда как огнезащитные средства другого типа — неорганические соли или составы рецептурной формы отрицательно влияют на базовые свойства готового материала.

По условиям каталитической дегидратации огнезащитное средство должно образовывать кислоту при нагревании, предшествующем горению. Соли $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl , $ZnCl_2$ эффективно снижают горючесть древесных плит, но начинают разлагаться с образованием кислоты уже в процессе горячего прессования, тем самым приводя к снижению прочности и водостойкости плит [79]. Другие соли — NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $KHCO_3$, отличающиеся катионами (щелочные металлы вместо иона аммония), а также $Na_2V_4O_7$, примененный без H_3BO_3 , вообще не образуют кислоту при нагревании и имеют низкую огнезащитную эффективность и, кроме того, отрицательно влияют на процесс образования ОДВП. В тех технических решениях, где применяются антипирены без до-

статочной эффективности, не учитывается, что эти соли при влажности воздуха 95% мигрируют на поверхность ОДВП, снижая тем самым достигнутую степень огнезащищенности и ухудшая товарный вид материала [74].

Следует отметить, что из-за пониженного давления пара над растворами солей водяные пары конденсируются на материале и ослабляют прочность склеивания древесных частиц между собой. Естественно, поэтому возникает необходимость изменить при горячем прессовании свойства применяемых антипиренов и обеспечить их превращение в направлении гидрофобности и взаимодействия с древесным веществом. В ряде случаев в технологию включается термическая обработка («закалка») отпрессованных древесных плит. Например, при использовании антипирена ФМД предусмотрена термическая обработка плит при температуре порядка 170°C в течение 20–40 мин с целью перевода огнезащитного средства в водонерастворимое состояние [76].

Таким образом, влияние огнезащитных средств на процесс образования древесных композиционных материалов заключается во влиянии на собственную прочность древесных волокон, в изменении адгезионного взаимодействия древесины и связующего и условий отверждения олигомеров, в изменении условий межволоконного взаимодействия в результате пластифицирующего действия и образования химических связей с древесным веществом. Поэтому наиболее рациональный путь состоит в том, чтобы вовлечь огнезащитное средство в процесс образования древесноплитного материала в качестве пластификатора, отвердителя и модификатора (бифункционального агента).

1.5. Требования к антипиренам для древесноплитных материалов

Анализ влияния огнезащитных средств на процесс образования древесных плит и их поведения при эксплуатации позволяют выработать основные требования к антипиренам для древесных композиционных материалов. Огнезащитные средства должны:

1. Эффективно снижать горючесть древесноплитного материала по различным механизмам — образовывать кислоту при нагревании и способствовать каталитической дегидратации древесного комплекса; взаимодействовать с первичной гидроксильной группой целлюлозы и исключать или замедлять образование левоглюкозана; выделять негорючие летучие продукты и обеспечивать «эффект самозатухания»;

ингибировать цепной свободно-радикальный процесс пламенного горения, реализуя «эффект задувания»; ингибировать процесс тления угольного остатка. При этом огнезащитное действие антипирена должно обеспечиваться при расходе средства 20–40% от массы абс. сух. древесины.

2. Проявлять огнезащитное действие только при температуре, превышающей температуру горячего прессования древесных плит, в противном случае преждевременная активация огнезащитного средства вызывает снижение качества получаемого материала. В то же время температура активации огнезащитного средства должна быть ниже температуры начала интенсивного термического разложения высокомолекулярных компонентов древесины.

3. Не оказывать отрицательного влияния на собственную прочность древесных волокон. В связи с этим необходимо, чтобы огнезащитное средство не образовывало кислоту в условиях горячего прессования древесного композиционного материала. Необходимо, чтобы огнезащитное средство было синтезировано с определенной кислотностью в соответствии с условиями образования того или иного материала, прежде всего с условиями отверждения применяемого связующего. Для обеспечения долговечности древесноплитного материала огнезащитное средство в готовой плите должно обладать нейтральной реакцией. Однако при зажигании плит оно должно образовывать свободную кислоту.

4. Пластифицировать древесное волокно в начальной стадии горячего прессования ДВП и терять пластифицирующие свойства в завершающей стадии изготовления плит. Снижение упругости и повышение пластичности древесных волокон способствует развитию достаточной поверхности контакта частиц, образованию межволоконных связей и снижает остаточные напряжения в структуре плиты. В варианте ДСП относительно пластификации требование не является обязательным, хотя снижение упругого сопротивления ковра способствует оптимальности режима прессования.

5. Иметь высокую реакционную способность, обеспечивающую химическое взаимодействие с высокомолекулярными компонентами древесины на стадии горячего прессования или последующей термической обработки и сшивку структурных элементов волокна с образованием прочно связанного огнезащитного комплекса. Поэтому огнезащитное средство должно иметь функциональные группы, реакционноспособные по отношению к гидроксильным группам полисахаридов и функциональным группам лигнина. Образование химических связей между огнезащитным средством и древесным комплек-

сом усиливает межволоконное взаимодействие, что повышает прочность и водостойкость древесного материала. Наиболее предпочтительно образование фосфодиэфирных связей С–О–Р–О–С.

Закрепление огнезащитного средства в структуре древесного композиционного материала с переходом в водонерастворимое состояние также необходимо для исключения миграции антипирена на поверхность и последующих его потерь, для обеспечения стабильности огнезащиты в условиях эксплуатации материала.

6. Совмещаться со связующим и не вызывать его коагуляцию, не ухудшать его смачивающую способность, не оказывать отрицательного влияния на адгезионное взаимодействие древесины со связующим, не препятствовать процессу отверждения связующего, не повышать скорость конденсации олигомера настолько, чтобы ухудшить качество образующегося полимера.

7. Не содержать органических растворителей, быть нелетучим и нетоксичным, не содержать дефицитных и дорогостоящих компонентов, обладать высокой растворимостью в воде — порядка 100 г на 100 г воды. Это позволяет максимально сократить расходы на сушку древесных частиц.

2. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ

Знание механизма огнезащитного действия открывает возможность направленного создания древесных композиционных материалов пониженной горючести и обоснованного составления рецептуры огнезащитного средства. Преследуются две цели — наиболее эффективно снизить пожароопасность материала (горючесть, токсичность продуктов горения, дымообразование) и наиболее эффективно включить разработанное средство в механизм образования древесных плит. Последнее рассматривалось в главе 1.

Основным показателем пожароопасности древесноплитных материалов является их неспособность к самостоятельному горению, тогда как два других показателя (токсичность и дым) являются важными, но все-таки вторичными по отношению к горючести. При изучении влияния антипирена следует исходить из его способности в условиях возгорания изменять термическое разложение древесного вещества до горючих летучих продуктов и оказывать ингибирующее действие в газовой фазе. В наибольшей степени характер термического разложения древесины под влиянием антипирена можно установить методами термического анализа, в которых выясняется кинетика термического распада. Особенно важно установление температурных интервалов процессов, соответствующих пламенному горению и горению твердого остатка (тлению), протекание эндо- и экзотермических реакций, а также установление химического состава образующихся продуктов.

2.1. Термические методы анализов

Термин «термический анализ» охватывает ряд смежных инструментальных методов, в которых устанавливается зависимость параметров какого-либо физического свойства вещества от температуры среды. Каждый параметр регистрируется как динамическая функция температуры. Конкретный вид метода термического анализа определяется регистрируемым параметром и используемым измерительным прибором. Рисунок 2.1 дает представление о методах термического анализа, используемых в изучении как механизма огнезащиты древесных плит, так и особенностей технологии их изготовления.

Под *термогравиметрией* (ТГ) понимают метод, регистрирующий массу вещества m в зависимости от температуры T при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью. В качестве измери-

тельного прибора используют термовесы, обеспечивающие непрерывное взвешивание образца при его нагревании. *Термогравиметрия по производной* (ТГП) позволяет получить первую производную кривой ТГ по температуре или по времени. Оба этих метода связаны с изменением массы в процессе термического разложения (или превращения) древесинного вещества, его компонентов или технических продуктов. Они позволяют установить температуру начала термического разложения вещества, конечную температуру процесса или изучаемой стадии, скорость процесса термического разложения. При комплексном исследовании, когда оба метода используются для исследования одного и того же образца, изучают кинетику процесса терморазложения. Кинетические параметры используют для установления механизма пиролиза древесины и ее компонентов, при разработке способов снижения горючести древесных композиционных материалов, а также для решения технологических задач, связанных с нагреванием сырья и полуфабрикатов [96].

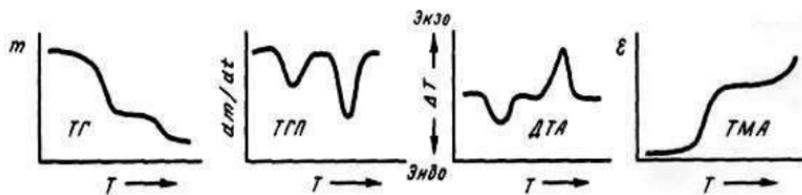


Рис. 2.1

Методы термического анализа:

ТГ — термогравиметрия; ТГП — термогравиметрия по производной; ДТА — дифференциальный термический анализ; ТМА — термомеханический анализ.

В методах, основанных на измерении энергии вещества, регистрируют разность температур исследуемого вещества и эталона (стандартного вещества, термически неактивного в условиях анализа).

В *дифференциальном термическом анализе* (ДТА) исследуемый образец и эталон находятся в идентичных условиях (температура, среда), нагреваются с регулируемой скоростью. Запись ведут в виде *кривой нагревания* (кривой Т) и кривой ДТА.

В *термомеханическом анализе* (ТМА) регистрируют деформацию образца ϵ при нагревании с постоянной скоростью под заданной нагрузкой. Используют прибор «динамометрические весы Каргина» (рис. 2.2), нагрузку в котором регистрируют установкой гирь на левой чашке весов как разницу массы пуансона и гирь.

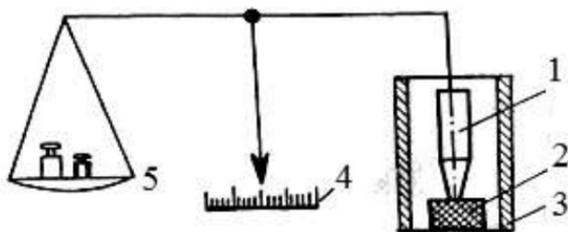


Рис. 2.2

Механическая схема прибора «весы Каргина»:

1 — пуансон; 2 — образец; 3 — термокамера; 4 — шкала; 5 — противовес для регулировки давления пуансона.

Деформация образца передается через коромысло весов на шкалу. Разрешающая способность определения деформации оптически усилена увеличением светового пути системой зеркальных отражений. Методом ТМА фиксируют значения температуры, при которой происходит изменение характера деформации при нагревании — так называемый температурный переход. С помощью этого метода определяют значения температур стеклования, высокоэластичности, текучести.

С целью комплексного исследования поведения образцов при термических методах приборы дополняют устройствами, позволяющими регистрировать выделяющиеся при термическом разложении летучие продукты, определять с помощью газовой хроматографии и масс-спектрологии их состав. В современных приборах такого типа используют цифровые методы регистрации и предусмотрены выводные устройства, предназначенные для использования персональных ЭВМ.

Совмещенный термогравиметрический и дифференциальный термический анализ

Широкое распространение получил венгерский прибор, известный как дериватограф системы Паулик — Паулик — Эрдей. Он служит для *совмещенного термического анализа* с одновременным получением кривых Т, ТГ, ТПП и ДТА. Дериватограф системы Паулик — Паулик — Эрдей включает ячейку для ДТА и термовесы для ТГ, которые также регистрируют скорость изменения массы. Схема прибора приведена на рисунке 2.3. Ячейка для ДТА имеет регистратор разности температур ΔT исследуемого образца и эталона — Al_2O_3 , а также регистратор температуры образца T .

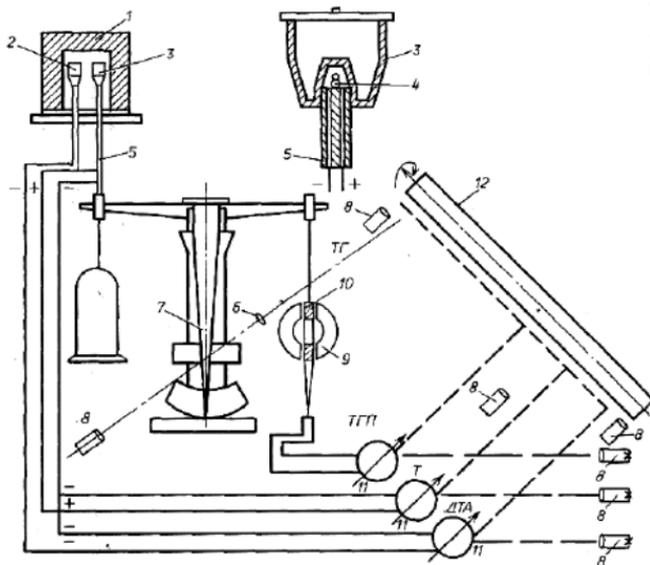


Рис. 2.3

Принципиальная схема дериватографа:

1 — печь; 2 — тигель с эталоном; 3 — тигель с образцом; 4 — термопара; 5 — держатель образца; 6 — оптическая щель; 7 — коромысло равноплечих весов; 8 — источник света; 9 — электромагнитная катушка; 10 — постоянный магнит; 11 — гальванометр; 12 — регистрирующий барабан с фотобумагой.

Нагрев ячейки осуществляют с помощью печи, снабженной программным регулятором нагрева, обеспечивающим заданную скорость нагрева (обычно 1–10 град/мин) и равномерность повышения температуры. Закрываемые крышкой пластмассовые тигли с карманами для термопар заполняют исследуемым веществом и эталоном. Термопары подключены к гальванометрам зеркального типа. Световые сигналы от источников света, отражаясь от зеркальных поверхностей гальванометров, поступают на фотобумагу. Регистрирующий барабан вращается с постоянной скоростью и обеспечивает развертку записи сигналов во времени. Дополнительным источником света на фотобумагу наносятся шкалы времени и массы.

Держатель образца соединен с весами, автоматически регистрирующими текущую массу образца (ТГ-кривая). С помощью электромагнитной катушки и магнита регистрируют скорость перемещения коромысла, соответствующую скорости уменьшения массы образца

(ТГП-кривая). Результаты после проявления фотобумаги обрабатывают.

Методика работы включает подготовку дериватографа к работе, калибровку прибора, проведение испытания, обработку полученных кривых, расчеты и интерпретацию полученных результатов.

Подготовка дериватографа к работе

Навеску исследуемого образца (масса около 100–150 мг в зависимости от плотности вещества) помещают в платиновый тигель и эталонную навеску — в другой. Тигли закрывают крышками и устанавливают в ячейку прибора на торцы держателя образцов, накрывают кварцевым стеклом и опускают печь.

Барабан при красном свете заряжают фотобумагой, закрывают кожухом и устанавливают в прибор. Рассчитывают и устанавливают необходимую скорость вращения барабана.

Поворотом диска программного управления задают начальное напряжение и скорость его повышения. Например, установка на делении 200 мин обеспечивает скорость нагрева 5 град/мин.

Устанавливают чувствительность гальванометра ТГП 1/10 и гальванометра ДТА 1/5. Предел измерения гальванометра Т устанавливают на конечную температуру 600°C.

Калибровка прибора

Согласно инструкции на прибор проводят калибровку по массе и температуре. В соответствии со значением конечной температуры устанавливают деление штриховального шаблона напротив щели регистрирующего барабана. Включают двигатель барабана, при этом зажигаются источники света штриховки и отсчета времени. По окончании калибровки выключают двигатель и возвращают шаблон в исходное положение. Устанавливают конкретную скорость вращения барабана, выбранную для опыта.

Методика анализа

После подготовки прибора анализ проводят в следующем порядке: дезарретируют весы, включают гальванометры, ручку барабана ставят в нулевое положение, включают двигатели регулятора напряжения и регистрирующего устройства. Включают нагрев печи и источники света для записи всех четырех параметров — Т, ТГ, ТГП и ДТА.

После завершения анализа на конечной температуре (или после полного оборота барабана) выключают двигатели регулятора напряжения и регистрирующего барабана, нагрев печи, источники света,

гальванометр и арретируют весы. Регистрирующий барабан вынимают из прибора и приподнимают печь.

Светочувствительную фотобумагу проявляют, фиксируют и сушат обычным образом. Затем проводят обработку экспериментальных кривых.

На кривой нагревания температура откладывается по оси ординат снизу вверх, время τ — по оси абсцисс слева направо. На ТГ-кривой масса образца откладывается по оси ординат сверху вниз. Запись кривой ТГП представляет собой первую производную термogrавиметрической кривой, а запись кривой ДТА — разность температур ΔT . Если при нагревании в образце не происходит никаких физических или химических превращений, то ΔT остается постоянной и кривая идет параллельно оси времени τ . Если же изменяется физическое состояние образца или происходят термические превращения, то кривая ДТА отклоняется от базовой линии: для экзотермических реакций — вверх, для эндотермических — вниз. Соответственно, на кривой появляются экзотермический пик (экзотерма) и эндотермический пик (эндотерма).

Ширину пика определяют по оси абсцисс как временной или температурный интервал между точками начала отклонения кривой от базовой линии и возврата к ней. Высоту пика определяют по перпендикуляру к оси абсцисс между вершиной пика и интерполированной базовой линией. Начальная температура T_n — температура, при которой изменение массы образца достигает предела чувствительности термовесов и начинает превышать его, а конечная T_k — температура, при которой интегральное изменение массы в процессе (или на стадии) достигает максимума. Температурный интервал реакции определяют как разность конечной и начальной температур ($T_k - T_n$).

Поскольку кривые на дериватографе записываются как функции времени, то для их перевода в кривые зависимости от температуры проводят разметку дериватограммы: из точек пересечения кривой Т с горизонтальными калибровочными линиями температуры опускают перпендикуляры на ось абсцисс и наносят соответствующие значения температуры. Значения могут быть нанесены с постоянным шагом. Для выражения потери массы образца в процентах по кривой ТГ производят пересчет с учетом начальной массы анализируемого образца и масштаба шкалы ТГ.

Режим испытания фиксируют в рабочем журнале, где указывают: испытуемый образец; его характеристику; массу навески, мг; инертное вещество (эталон); массу эталона, мг; чувствительность (Т, °С; ТГ, мг; ТГП — 1/10; ДТА — 1/5); условия нагревания (печь № 1

или № 2), начальную температуру, исходное напряжение; расположение штифтов; переключатель скорости; частоту вращения барабана (100, 200 или 400 мин⁻¹); атмосферу испытания (воздух или инертный газ).

Выбор атмосферы определяется задачами исследования. В частности, если необходимо изучить термоокислительную деструкцию, то надо использовать атмосферу воздуха, затем провести анализ в атмосфере инертного газа (обычно азота или аргона) и результаты сопоставить между собой.

Обработка дериватограмм

В качестве примера на рисунке 2.4 приведены кривые анализа древесины березы в атмосфере воздуха при нагревании до температуры 500°C (стадия, соответствующая выходу летучих продуктов).

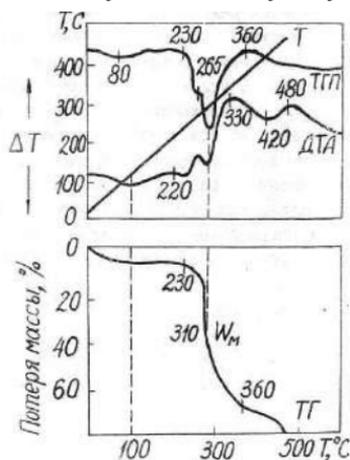


Рис. 2.4

Кривые термического анализа древесины березы:

W_m — относительная потеря массы, соответствующая максимальной скорости термического разложения (обозначения кривых приведены в тексте).

Размеченную дериватограмму обрабатывают далее. На ней по кривой ТПП отмечают начало процесса потери массы и его окончание (одностадийный процесс). На кривую ТГ переносят значения соответствующих температур T_n и T_k и находят температурный интервал реакции ($T_k - T_n$). Более сложные процессы рассматривают как последовательность одностадийных процессов.

На кривой ДТА устанавливают характер пиков (экзотермический или эндотермический), рассчитывают ширину (проводя базовую линию), высоту, площадь и экстраполированную точку начала процесса. Плохо разрешенные экзотермы или эндотермы могут рассматриваться как результат наложения одиночных пиков.

Интерпретация результатов термического анализа

Все полученные кривые сопоставляют между собой. Появление эндо- или экзотермического эффекта, не сопровождающегося изменением массы, может указывать на изменение физического состояния, кристаллизацию или структурирование. Например, процесс размягчения сопровождается изменением теплоемкости вследствие изменения возможных видов движения молекул и на кривой ДТА отражается в виде эндотермического излома. Кристаллизация и структурирование протекают с выделением тепла, а плавление и разложение сопровождаются его поглощением. Окисление продуктов термического распада вызывает появление ярко выраженного экзотермического пика.

Уменьшение массы, регистрируемое на кривой ТГ (температурные границы процесса определяют с помощью кривой ТГП), может являться следствием сушки образца и находить отражение на кривой ДТА, а также быть результатом химических превращений: термической и термоокислительной деструкции, полимераналогичных превращений и др.

При сопоставлении кривых ТГП и ДТА их вид может оказаться аналогичным. Это указывает на протекание химической реакции в образце, не сопровождаемой иными превращениями. Если же обе кривые показывают изменение, но их вид различен, то это свидетельствует о протекании двух или нескольких превращений (химических или физических), а появившийся на кривой ДТА пик является результатом сложения двух или нескольких термических эффектов.

По кривой ТГ представляется возможным определить скорость термического разложения при заданной температуре или максимальную скорость разложения, соответствующую минимуму на кривой ТГП. Иногда на кривой Т указывают температуру, соответствующую дискретной потере массы (например, 10%; 50%). Подобную обработку выполняют непосредственным измерением и простым расчетом. Более сложным оказывается нахождение эффективных (суммарных) кинетических параметров, важнейшим из которых является энергия активации термической деструкции.

Термомеханический анализ

Термомеханический анализ (ТМА) используют для установления температурных переходов T_p древесного материала. Их регистрируют при механическом воздействии на образец в заданном режиме нагревания. Температурным переходам отвечает какое-либо изменение структуры образца. Однако характер этого изменения не обязательно должен доказываться результатами самого термомеханического анализа. Обычно метод ТМА дополняют другими методами исследования. Исключение составляют задачи прямого определения значений T_p для технологических целей установления температурных интервалов переработки волокнистых полуфабрикатов или эксплуатации материалов в режиме нагревания [96].

Результаты ТМА регистрируют в виде зависимости показателя механических свойств образца от температуры. График этой зависимости называют термомеханической кривой (ТМ-кривой). Наибольшее распространение получили методы, в которых регистрируют динамический модуль сдвига образцов (главным образом при исследовании синтетических полимеров) или деформацию сжатия ε .

Метод снятия ТМ-кривых при статически действующей нагрузке — метод изодинамического нагрева — заключается в постоянном воздействии на образец нагрузки, создающей заданное напряжение σ , а деформация регистрируется при линейном повышении температуры в испытательной ячейке. Используют также метод периодически действующей нагрузки, при этом степень обратимости деформации выявляется в определенном температурном интервале более четко, чем при изодинамическом нагреве. Периодическое нагружение осуществляют через интервал в несколько градусов при продолжительности действия нагрузки в течение примерно 15 с, при статически действующей нагрузке показания снимают через 5–10°C, а в области температурных переходов это делают чаще. Полученные значения деформации используют для построения ТМ-кривой. Дополнительное включение в установку двухкоординатного самопишущего прибора позволяет производить запись ТМ-кривой на диаграммную ленту.

Выбор скорости повышения температуры в режиме изодинамического нагрева определяется скоростью протекания релаксационных процессов и зависит от собственных параметров образца. Для однотипных по своей природе материалов скорость нагрева устанавливают на основании результатов, полученных при снятии серии ТМ-кривых путем установки образца в прибор, нагретый до заданной температуры, и снятия отсчетов, начиная непосредственно с момента

установки, причем температура сохраняется постоянной. Следующую ТМ-кривую снимают таким же образом, но при более высокой температуре. Полученное семейство кривых представляет температурно-временную зависимость деформации образца, поскольку каждый образец при нахождении в нагретой камере проходит ряд неравновесных состояний, соответствующих условиям динамического повышения температуры. Для древесных материалов характер температурно-временной зависимости хорошо разрешается при снятии ТМ-кривой со скоростью повышения температуры в нагревательной печи прибора 1,0–1,5 град/мин.

Существуют два подхода к обработке результатов ТМА. Согласно первому рассматривают качественный характер ТМ-кривой и количественно определяют значения T_n , принимая за искомую ту температуру, при которой характер кривой достоверно изменяется. Найденные в трех параллельных опытах значения T_n усредняют. Согласно второму проводят количественные обсчеты точек по всей ТМ-кривой, получая ее как усредненную из нескольких параллельных. Результаты дополняют данными по изменению линейных размеров образца под действием температуры — дилатометрической кривой. По разности этих кривых находят «истинную» кривую изодинамического нагрева [88]. По ней применительно к узкой температурной области предлагается рассчитывать следующие параметры: модуль упругости E , податливость D и температурный коэффициент деформации $d\varepsilon/dT$:

$$E(T_i) = \sigma / \varepsilon(T_i); D(T_i) = 1 / E(T_i); d\varepsilon / dT = \Delta\varepsilon / \Delta T.$$

Поскольку и при таком расчете абсолютные значения деформации зависят от условий определения (напряжения при снятии кривой, скорости нагрева, массы образца, его плотности), то значение T_n и результаты расчета параметров являются относительными кинетическими характеристиками. Для одинаковых условий проведения ТМА или для сравнения внутри испытанной серии использование результатов правомерно.

Хорошее разрешение температурных переходов получают в рамках первого подхода при использовании запрессованных (таблетированных) образцов. В этом случае регистрируют остаточные «замороженные» напряжения в запрессованных образцах, которые при нагревании в процессе анализа до T_n проявляются вследствие релаксации как деформация восстановления. Упругое восстановление возможно только при условии увеличения числа внутренних степеней

свободы, что характеризует смысл температурного перехода, отражающего структурные изменения.

Снятие ТМ-кривых по методу регистрации процесса упругого восстановления позволяет обоснованно отказаться от поправки на линейное изменение размера вследствие нагревания. Получаемая ТМ-кривая имеет знакопеременный характер, тогда как действие поправки всегда однозначно. Сочетание ТМА таблетированных и измельченных образцов исследуемого объекта позволяет с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$ установить значение $T_{\text{п}}$.

Древесные материалы гигроскопичны. Вода является пластификатором, что требует специального учета при ТМА. Для этого образцы доводят до абс. сух. массы или кондиционируют в постоянных условиях, после чего устанавливают в прибор для ТМА.

Температурный переход при $220\text{--}225^\circ\text{C}$, интерпретируемый как температура стеклования целлюлозы, лежит в пределах ее термической деструкции. Требуется подтвердить, что величина $T_{\text{п}}$ в технологических задачах имеет смысл границы физического состояния, а не является результатом потери массы при термическом разложении образца. Подтверждающими результатами могут быть данные термогравиметрии, согласно которым находят начальную температуру терморазложения как соответствующую потере массы образца до критерияльного значения (1 или 5%).

Для снятия ТМ-кривых используют приборы типа ПТП-1 и динамометрические весы Каргина. Прибор типа ПТП-1 позволяет создавать напряжение в образце 50 кПа. Деформацию фиксируют с помощью индикатора часового типа. Точность при такой регистрации результатов невысока. Лучшие результаты получают с использованием прибора, смонтированного на базе аналитических весов и получившего название динамометрических весов Каргина.

Аппаратура

Динамометрические весы Каргина (рис. 2.5) — прибор, предназначенный для автоматической записи ТМ-кривых с образцов, приготовленных для испытания в виде таблеток или порошка при различных постоянных нагрузках в пределах от 10 до 100 кПа в интервале температур от 20 до 260°C . Установкой блока охлаждения нижний предел может быть сдвинут до температуры — 50°C . К плечу через струну прикреплен пуансон с диаметром в месте контакта с образцом 8 мм. Для размещения образца имеется подъемный столик. Двухкоординатный самописец регистрирует температуру нагрева и дефор-

мацию. Прибор допускает прямое снятие отсчетов с последующим построением ТМ-кривой.

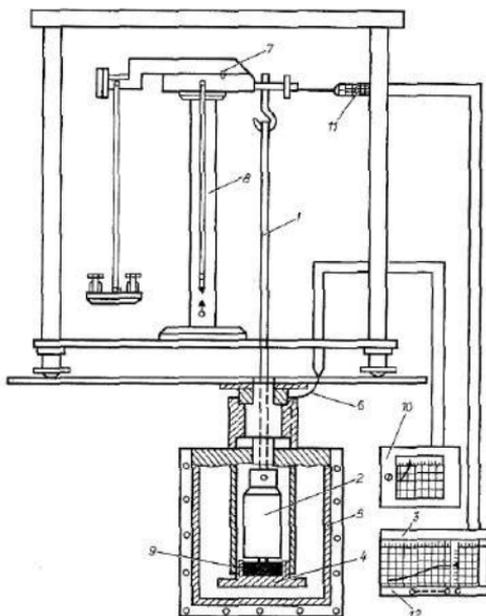


Рис. 2.5

Схема прибора весы Каргина:

1 — стальная струна; 2 — пуансон; 3 — держатель образца (стол); 4 — ограничитель; 5 — нагревательная печь; 6 — термопара; 7 — нагревательные элементы; 8 — «колончатые весы»; 9 — образец; 10 — механотрон; 11 — самопишущий прибор КСП-4; 12 — двухкоординатный самопишущий прибор.

Подготовка образцов для анализа

Для анализа древесных композиционных материалов используют механическое выпиливание образцов. Во избежание разрушения подгонку окончательного размера производят с помощью надфиля, доводя диаметр до 10 мм. Высота заготовки должна составлять 2–5 мм. При необходимости ее обеспечивают подгонкой на абразивном круге.

Для получения таблетированных образцов древесноплитные материалы измельчают с использованием, например, бытовой электрокофемолки с последующим фракционированием на ситах. Отбирают фракцию 1,0–0,25 мм и кондиционируют. Таблетирование образцов проводят в гидравлическом лабораторном прессе. Пресс-форму ци-

линдрического типа диаметром 50 мм и высотой 40 мм с отверстием диаметром 10 мм, снабженную двумя пуансонами (рис. 2.6), нагревают на подкладном металлическом листе толщиной 2–5 мм в горячем прессе в течение 15 мин. Навеску массой 0,30 г засыпают в предварительно нагретую пресс-форму и прессуют в течение 4 мин при давлении 500 МПа. Температура плит пресса и пресс-формы составляет 100°С. Во избежание повреждения плит пресса на верхнюю втулку надевают шайбу диаметром 100 мм, также нагретую до температуры 100°С. В таких условиях получают таблетку плотностью 1200–1300 кг/м³. Таблетку извлекают и устанавливают в прибор для ТМА.

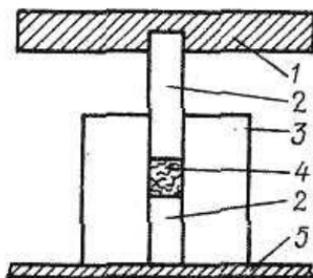


Рис. 2.6

Пресс-форма для изготовления образцов для ТМА:

1 — прокладной лист; 2 — втулка; 3 — корпус формы; 4 — образец; 5 — поддон.

Для образцов, имеющих насыпную массу не менее 400 кг/м³ (выделенные препараты лигнина, препараты целлюлозы Кюршнера и т. п.), таблетирование не является обязательным, если в проводимом исследовании ТМ-кривые, полученные на таблетированных и порошкообразных образцах, не будут сравниваться между собой иначе, чем по значениям T_p .

Ход анализа

Сначала готовят прибор для записи результатов. В двухкоординатный самописец помещают лист диаграммной бумаги на планшет таким образом, чтобы линия, ограничивающая двухкоординатную сетку сверху, совместилась с двумя горизонтальными рисками, находящимися в плоскости планшета, а линия, ограничивающая координатную сетку слева, — с вертикальной риской. С помощью ручек устанавливают масштабы для шкалы температуры x 1 мВ/см, для шкалы деформации y 20 В/см.

Предварительно без образца определяют график нагрева печи, задаваемый с помощью ЛАТРа с тем, чтобы скорость повышения температуры в печи лежала в пределах 1,0–1,5 град/мин. Записывают условия нагрева: напряжения по показаниям вольтметра, значения температуры из диаграммы самописца и рассчитанную скорость нагрева. Пример записи приведен ниже.

Время, мин	0	10	20	30	40	и т. д.
Напряжение, В	130	130	135	135	140	
Температура, °С	20,0	31,1	42,9	53,8	65,6	
Скорость нагрева, град/мин	–	1,1	1,2	1,1	1,2	

Полученные значения используют для назначения режима нагревания. Если этот узел не автоматизирован, то напряжение, подаваемое на печь, регулируют вручную.

Исследуемый образец помещают в форму подъемного столика, который ввинчивают в направляющую перфорированную трубу на 3–5 оборотов до соприкосновения образца с пуансоном. На чашку весов устанавливают набор гирь для обеспечения заданного напряжения в образце (m пуансона — m гирь)/ S . Для напряжения 10 кПа набор гирь составляет 163,60 г. Дезарретируют весы и проверяют соосность образца и пуансона визуально через перфорацию в направляющей трубе. При несовпадении пуансон приподнимают с помощью арретира и опускают вновь. Допускается небольшая поправка пуансона спичкой через перфорацию. Затем осторожно устанавливают нагревательную печь. При работе с порошкообразными образцами после установки нагревательной печи прибор не включают в сеть, а оставляют под нагрузкой для релаксации напряжений в образце, и запись ТМ-кривой проводят на следующие сутки.

Прибор включают в сеть, устанавливают с помощью ЛАТРа режим нагрева. Нажимают кнопку самописца «двиг» и кнопку «контроль нуля». Ручками «установка нуля» выводят указатели на начальные отметки шкал координат x и y . Нажимают кнопку «перо», при этом перо должно совместиться с отметкой «0» диаграммы, кнопку возвращают в исходное положение. Установочными винтами приводят в соприкосновение лампу-механотрон с плечом весов, что проявляется в срабатывании указателя шкалы y . Этот указатель устанавливают на отметку, близкую к середине шкалы для таблетированных образцов или к «0» для порошкообразных и выпиленных. Затем нажимают кнопку «диагр», регулируют при необходимости пишущее устройство и нажимают кнопку «перо». Включают нагревательную печь.

В процессе снятия ТМ-кривой на самописце регистрируются температура в печи (температура образца) и деформация (перемещение плеча весов). Для перевода записываемых значений по шкале y , мм, в действительную деформацию прибор снабжен оптической системой, позволяющей с точностью 0,7 мкм по шкале визуально регистрировать перемещение пуансона, которое собственно и является действительной деформацией образца.

После достижения конечной температуры прибор отключают, весы арретируют, нагревательную печь опускают и вынимают образец. Диаграмму обрабатывают или строят ТМ-кривую.

Калибровку прибора проводят не реже 1 раза в месяц. При этом калибруют термопару, устанавливают масштаб измеряемых величин на двухкоординатном самописце, корректируют при необходимости режим нагрева печи.

В рабочем журнале указывают: испытуемый образец, его характеристику; способ подготовки образца (таблетирование, измельчение, выпиливание); массу навески, мг; высоту образца, мм; режим испытания (изодинамический нагрев при скорости повышения температуры 1,1–1,2 град/мин и напряжение в образце 10 кПа); конечную температуру испытания, °С.

В журнал записывают текущие данные для трех параллельных определений, а из диаграммы переносят значения для построения ТМ-кривых в желаемом масштабе или обрабатывают кривую по диаграмме. Пример записи в журнале по первому варианту:

Форма записей результатов испытаний

Продолжительность, мин	Напряжение, В	x , мм	Температура, °С	Скорость нагрева, град/мин	y , мм	Деформация	
						мкм	%
0	130	0	20,0	–	2	–	–
5	130	1	25,6	1,1	2	0	0
10	130	2	31,0	1,1	3	3	0,1
15	135	3	36,8	1,2	4	6	0,2

Непосредственно с прибора отсчитывают температуру T , °С (по самописцу КСП-4), и деформацию ϵ , мкм (по показаниям оптической системы). Деформацию выражают в процентах только для образцов с фиксированной высотой (таблетированных или выпиленных). Скорость нагрева указывают для соблюдения воспроизводимости результата. Если плотность образца влияет на значения деформации, а так-

же на точность определения значений температурных переходов, повышаясь с ее увеличением, то скорость нагрева влияет на значение T_p . С увеличением скорости нагрева оно сдвигается в область повышенных температур, с уменьшением — пониженных из-за релаксационной природы температурных переходов.

Обработка ТМ-кривых

Данные изодинамического нагрева трех параллельных образцов (в измельченном виде или выпиленных) обрабатывают по первому методу, используя графический прием нахождения значения T_p : как точку на достоверном отклонении второй ветви кривой от закона, по которому изменялась ее первая ветвь, или на пересечении касательных к двум ветвям ТМ-кривой. На кривой может быть несколько переходов, устанавливают значение каждого из них. Найденные значения по каждой из трех параллельных кривых усредняют, рассчитывают ошибку, с которой определено значение T_p .

При использовании таблетированных образцов значения T_p находят на S-образной кривой как точку изменения знака хода кривой, а также изменения закона хода кривой в пределах определенного участка: сжатия, восстановления, сжатия. На рисунке 2.7 показаны возможные температурные переходы и их графическая обработка.

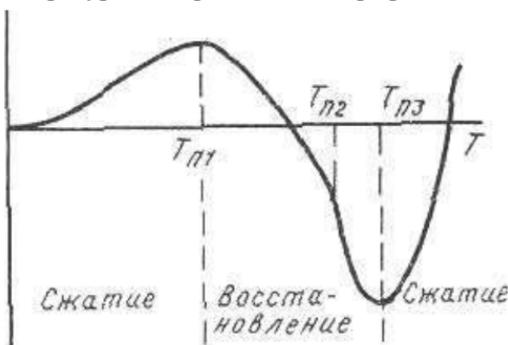


Рис. 2.7

Графическая обработка ТМ-кривой

Согласно второму методу обработки, в котором используют данные дилатометрии, ТМ-кривые усредняют для получения суммарной статистической термомеханической кривой, рассчитывая средние значения деформации ϵ_i , средние квадратические отклонения S_i ; при определенных значениях температуры T_i , а также ошибку $\Delta\epsilon_i$. Из суммарной кривой вычитают кривую температурной зависимости

линейных размеров при нагревании, найденную в независимом дилатометрическом опыте и имеющую свои рассчитанные оценки дисперсии и ошибку. Тогда ошибки двух методов суммируются по закону

$$\Delta \varepsilon = \pm \sqrt{\Delta \varepsilon_T^2 + \Delta \varepsilon_d^2},$$

где $\Delta \varepsilon_T$ — ошибка при определенной температуре T_i при получении средней суммарной термомеханической кривой; $\Delta \varepsilon_d$ — ошибка при той же температуре при получении кривой зависимости линейных размеров от температуры.

За значение T_n принимают температуру, соответствующую излому ТМ-кривой с указанием соответствующего доверительного интервала.

Поправка на изменение линейного размера ε при нагревании образца повышает точность при обоих методах обработки, когда анализируются измельченные образцы. Однако это значительно усложняет определение T_n и требует дополнительного приборного оснащения. В ряде случаев при работе с измельченными образцами этой поправкой пренебрегают, например когда на ТМ-кривой имеется резкий переход.

2.2. Калориметрия

Метод калориметрии имеет достаточное научное обоснование и раскрывает способность или неспособность изучаемого материала к горению на самостоятельной основе. Однако используемое при оценке отношение теплового эффекта образования к необходимой теплоте зажигания согласно механизму горения зависит от двух процессов: собственно термолитиза с образованием горючих летучих продуктов и их сжигания. Поэтому при разработке метода предусмотрено варьирование этими параметрами, чтобы создать наиболее благоприятные условия для горения материала. Особенно это существенно, когда анализируются огнезащищенные образцы.

Сущность метода

Метод калориметрии [91] заключается в испытании образца заданных размеров в калориметре под действием источников зажигания задаваемой мощности в течение различных промежутков времени. Опытным путем подбирают такие условия зажигания, при которых отношение количества тепла, выделенного образцом при горении, к количеству тепла, выделенному источниками зажигания, было бы наибольшим. Это отношение называется показателем горючести.

Метод используют для определения группы горючести однородных твердых материалов. Он позволяет определить негорючие и горючие материалы, а из горючих выделить трудногорючие и трудновоспламеняющиеся.

Аппаратура

Установка состоит из калориметра и приборов для его обслуживания. Воздух в калориметр нагнетают воздуходувкой производительностью 45 дм³/мин через реометр. Продукты сгорания отсасывают из калориметра вакуум-насосом производительностью не менее 50 дм³/мин через фильтр, реометр и поглотительные сосуды. Разрежение в реакционной камере калориметра измеряют манометром и регулируют кранами. Воду в водяной рубашке калориметра перемешивают электромешалкой. Горючий газ к калориметру подают из баллона через реометр с пределами измерения 1–3 см³/с и точностью до 0,001 см³/с.

Калориметр устанавливается на раме и состоит из корпуса с крышкой, двумя рубашками для воды, змеевиком для охлаждения воды во внутренней рубашке, внутренней реакционной камерой размерами 110×170×300 мм и подвижной нижней крышкой со стойкой для закрепления образца, газовой горелкой, электрическим нагревателем и двумя отражательными пластинами. Температуру воды в рубашках измеряют термометрами с ценой деления 0,01°С. Ток к электронагревателю подают через стабилизатор напряжения и автотрансформатор. Мощность тока фиксируют ваттметром. Диаметр отверстия газовой горелки 1 мм.

Подготовка к испытаниям

Для испытания из древесноплитного материала выпиливают не менее 10 образцов эксплуатационной влажности длиной 70 мм, шириной 35 мм и фактической толщиной, но не более 10 мм. В образцах на расстоянии 10 мм от торца делают отверстия диаметром 1–2 мм для подвешивания в калориметре.

Внешнюю рубашку калориметра полностью заполняют водой. Во внутреннюю рубашку заливают 3600 г дистиллированной воды, устанавливают термометры и включают мешалку. Испытуемый образец подвешивают вертикально в центре электронагревателя на расстоянии 15 мм. Положение образца фиксируют держателем и устанавливают отражательные пластины. Поднимают нижнюю крышку калориметра и прижимными болтами плотно соединяют ее с корпусом.

В калориметре создают разрежение 0,98 МПа, затем вакуум-насос выключают и следят за скоростью падения разрежения по водяному манометру. Герметичность прибора считается достаточной, если разрежение падает до 0 не менее, чем за 45 с. Включают компрессор и вакуум-насос и регулировкой кранами добиваются расхода воздуха через калориметр 30–33 дм³/мин при разрежении в нем около 30 МПа.

Проведение испытаний

Опыт начинают в том случае, когда температура в рубашках выравнивается. Включают электронагреватель и одновременно запускают секундомер. Мощность электронагревателя необходимо поддерживать постоянной (в пределах 300–400 Вт) в течение всего времени его действия. Затем через 10–15 с в калориметр подают газ с расходом около 2 см³/с. Момент воспламенения газа фиксируют визуально через смотровое окно по секундомеру.

Продолжительность действия обоих источников зажигания не более 10 мин. В течение этого времени наблюдают за показаниями реометров и манометра. Через каждую минуту записывают показания ваттметра и термометра. Как только образец начнет активно гореть, электронагреватель выключают, подачу газа прекращают и выявляют по термометру максимальную температуру во внутренней рубашке калориметра. При повторных опытах изменяют время действия нагревателя.

В эксперименте фиксируют:

- атмосферное давление p_a , МПа;
- среднюю мощность электронагревателя за период его действия P_n , Вт;
- расход горючего газа $w_{г}$, см³/с;
- температуру горючего газа T_n , °С;
- продолжительность действия электронагревателя τ_n , с;
- продолжительность горения газа в горелке τ_r , с;
- начальную температуру во внутренней рубашке калориметра T_0 , °С;
- максимальную температуру во внутренней рубашке калориметра T_{max} , °С.

Оценка результатов

Для каждого опыта вычисляют показатель горючести по формуле

$$k_r = \frac{c_{\text{кал}}(T_{\text{max}} - T_0)}{P_n \tau_n + 0,027 Q_3 w_{г} \tau_r p_a / T_n} - 1,$$

где $c_{\text{кал}}$ — фактическая теплоемкость калориметра, Дж/град; Q_3 — эффективная теплота сгорания газа, Дж/см³.

Максимальное из найденных значений k_r , округленное до 0,1, принимают за показатель горючести данного материала. По значению показателя горючести материалы подразделяют на:

- негорючие — $0 \leq k_r \leq 0,1$;
- трудногорючие — $0,1 < k_r \leq 0,5$;
- трудновоспламеняющиеся — $0,5 < k_r \leq 2,1$.

Подробное описание калориметрической установки, предназначенной для классификационной оценки материалов, можно найти в монографии [91], рабочие чертежи — в организациях, на которые там же приведены ссылки.

Основным условием самостоятельного распространения пламени по образцу являются образование тепла при горении и поглощение «свежей» его поверхностью достаточного количества теплоты, выделяющейся при сгорании материала. Если этой энергии достаточно для пиролиза и воспламенения, горение получает развитие, и пламя распространяется, если нет — пламя затухает.

Теплота сгорания древесины в первом приближении обусловлена суперпозицией теплот пиролиза и газификации $\Delta H_{\text{пир}}$, и сгорания летучих продуктов ΔH_{λ} . Разница между полной теплотой сгорания древесины ΔH_n^0 , определенной в кислородной бомбе, и указанными теплотами в соответствии с законом Гесса относится к карбонизованному остатку:

$$\Delta H_k = \left[\Delta H_n^0 - (\Delta H_{\text{пир}} + \Delta P_{\lambda}) \right].$$

Повышение доли карбонизованного остатка за счет изменения с помощью антипиренов механизма термического разложения древесины и, следовательно, сокращение ее теплотворной способности (теплового эффекта) может привести к невозможности самостоятельного горения. Это оценивается соотношением теплового эффекта образца $q_{\text{тэо}}$ и расхода тепла источника зажигания $q_{\text{и}}$. Если максимальное соотношение для условий зажигания в калориметре, определяемое как показатель горючести k_r :

$$k_r = q_{\text{тэо}} / q_{\text{и}} < 1,$$

то распространение пламени в нормальных условиях становится невозможным.

Калориметрические исследования в работе [67] выполнены на образцах ОДВП плотностью 900 ± 50 кг/м³, полученных по сухому

способу без использования связующих. Использовали антипирены принципиально различной природы (типа). Результаты приведены в таблице 2.1.

Доля сгоревшей массы образца P' , соответствующая максимальному значению показателя горючести, не коррелирует с теплотворной способностью и степенью снижения горючести при использовании огнезащитных средств различной природы. Теплотворная способность горючей части образца, α , следовательно, и состав образующихся при горении летучих продуктов, зависят от конкретного антипирена. Различными оказываются и теплотраты на сжигание образцов при испытании. Такие результаты служат указанием на то, что механизм действия разнотипных огнезащитных средств в своих деталях оказывается различным, хотя в итоге все антипирены снижают горючесть. Но это снижение в силу разного проявления механизма огнезащитного действия оказывается существенно различающимся.

Таблица 2.1

Горючесть и теплотворная способность образцов ОДВП с различными огнезащитными средствами

Антипирен	$q_{ин}$ МДж/кг	$q_{т\text{об}}$ МДж/кг	k_r	P'	α , МДж/кг	Классификация материала
КМ	6,5	2,8	0,43	0,56	4,9	Трудногорючий
ФМД	7,6	3,2	0,42	0,42	8,2	Трудногорючий
NH_4Cl	4,4	4,5	1,03	1,03	11,3	Трудновоспламеняющийся
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,1	8,5	1,20	1,20	17,5	Трудновоспламеняющийся

Примечание. k_r — показатель горючести, P' — соответствующая ему доля сгоревшего образца, α — теплотворная способность горючей части образца.

Калориметрические исследования показали, что теплотворная способность образцов трудногорючих ДВП ощутимо (в 6–7 раз) ниже, чем древесины. При этом для зажигания и сжигания образцов до максимального значения k_r требуется 6,5–7,6 МДж/кг. А это более чем в 2 раза, превышает количество образующегося тепла и делает самостоятельное горение невозможным. Трудновоспламеняющиеся образцы характеризуются более высокой теплотворной способностью по сравнению с трудногорючими.

Итак, древесные композиционные материалы после огнезащитной обработки не являются в полном смысле слова негорючими. Установлено, что при нагревании они экзотермически разлагаются, а органические летучие продукты разложения являются горючими.

Свойство огнезащитности связано с увеличением теплового импульса для глубокого разложения материала и с одновременным уменьшением теплового эффекта таким образом, что их соотношение становится недостаточным для самостоятельного развития горения.

Калориметрические испытания представляют собой трудоемкий, длительный и требующий опыта процесс. Его проведение выполняется в специализированных лабораториях, а исследователь подготавливает варианты образцов и интерпретирует полученные результаты, особенно обращая внимание на условия возгорания образцов при переменных воздействиях тепла от электронагревателя (что отражает теплотраты на пиролиз) и тепла от пламени газовой горелки (что отражает генерирование тепла в газовой фазе). Отметим, что последняя составляющая для контрольных образцов (без огнезащиты) является доминирующей, тогда как одна из целей огнезащиты заключается в минимизации выхода горючих летучих продуктов и тем самым в снижении теплового эффекта образца в условиях зажигания $q_{ТЭО}$.

В этой связи при описании результатов калориметрических испытаний материала важно указывать условия, при которых был достигнут максимальный показатель горючести k_r . Конкретные значения $q_э$ и $q_{газ, гор.}$ раскрывают направления, по которым достигается огнезащитный эффект, или указывают путь усиления огнезащитного действия за счет антипирена с соответствующим механизмом действия.

2.3. Хроматографические методы анализов

В дополнение к методу термического разложения большое значение в развитии современных представлений о механизме огнезащитного действия приобрело определение летучих продуктов, образующихся при таком разложении. В связи с этим получила развитие хроматография. Метод газовой хроматографии основан на способности веществ сорбироваться тем или иным сорбентом и затем без каких-либо изменений смываться с сорбента — элюироваться. Разные вещества по-разному сорбируются одним и тем же сорбентом — одни лучше, другие хуже; одни прочнее удерживаются на поверхности сорбента, другие — слабее. Поэтому при элюировании одни вещества будут вымываться медленнее, другие быстрее; причем для каждого вещества в воспроизводимых условиях время, за которое оно будет элюировано с сорбента, будет определенным — характерным для данного вещества и данного сорбента. Это время носит название времени удерживания $\tau_{уд}$. Пользуясь тем, что все компоненты смеси об-

ладают разным временем удерживания, можно разделить смесь на составляющие, пропуская ее через слой сорбента.

Благодаря пиролитической газовой хроматографии, в основе которой лежит предварительное образование летучих продуктов при термоллизе, стало возможным установить продукты деструкции древесного вещества на стадии, непосредственно предшествующей горению, и влияние различных добавок и более сложных огнезащитных средств на процесс пиролиза. На этой основе возникли представления о путях и способах снижения горючести различных материалов от синтетических полимерных до древесных. Однако с каждым новым приемом и с каждым эффективным антипиреном возникает необходимость раскрыть особенности термического разложения защищаемого объекта с тем, чтобы объективно оценить состав и структуру летучих продуктов и обоснованно отдать предпочтение новому способу снижения горючести, распространить его на другие виды древесно-литных материалов. С другой стороны, знание продуктов термического распада различных вариантов древесных плит позволяет создать новые огнезащитные системы, наилучшим образом угнетающие образование горючих продуктов пиролиза, минимизирующие токсикологическую обстановку среды горения и условий дымообразования.

Первоначально хроматографическое разделение использовалось для исследования летучих препаратов. Дальнейшее развитие методов привело к разработке техники исследования не только летучих, но и нелетучих высокомолекулярных соединений. Их разрушают до более простых соединений для последующего анализа. Сочетание процессов пиролиза образца в специальном устройстве (пиролизёре) и хроматографическое разделение образовавшихся низкомолекулярных продуктов деструкции, реализованное в одном приборе, в единой хроматографической системе, называют методом пиролитической газовой хроматографии (ПГХ).

При выполнении эксперимента методом ПГХ образец, помещенный в пиролизер, подвергается воздействию высокой температуры и разрушается. Пиролиз обычно проводят в потоке инертного газа, являющегося одновременно газом-носителем при газохроматографическом разделении. Образовавшиеся при этом продукты пиролиза вместе с газом-носителем из зоны пиролиза поступают в хроматографическую колонку, где осуществляется их разделение при заранее выработанных условиях эксперимента. Результаты разделения продуктов пиролиза регистрируются на диаграммной ленте самописца, и полученная таким образом пиереграмма является основой для получения информации об исследуемом образце [2].

При хроматографическом разделении образовавшихся летучих соединений могут быть использованы методы газожидкостной, газодсорбционной и капиллярной хроматографии. Во всех случаях используется дорогостоящее оборудование, обеспечивающее экспрессность проведения анализа буквально за несколько минут с миллиграммовыми количествами анализируемой пробы.

ПГХ дает важную информацию в проблемах огнезащиты как в рецептурном, так и в технологическом аспектах. Исследователь экспериментирует при создании вариантов древесных композиционных материалов пониженной горючести, а проведение хроматографического анализа поручает специализированным лабораториям. На его долю остается грамотная интерпретация результатов, продуктивное включение полученной информации в решение поставленных задач для оптимизации составов огнезащитных средств, для назначения режима изготовления древесноплитного материала с их использованием.

Сравнительно простой пример ПГХ иллюстрирует исследование, выполненное на образцах защищенных фосфорсодержащим антипиреном ОДВП и контрольных ДВП. Методические условия данного анализа изложены в работе [124]. Пиролиз навески 8,4 мг проводили в среде аргона при температуре 400°C. Разделение газовой составляющей проводили на колонке с активированным углем, воды и спиртокислотной части летучих продуктов — с полидиэтиленгликолизифталатом на хроматографе марки Полисорб-1.

Результаты подробно описаны и интерпретированы в работе [76]. Общее количество летучих продуктов при пиролизе препарата ОДВП составило 51,3 мас. %, контроля — 80,2. Состав приведен на рисунке 2.8.

Продукты пиролиза обоих препаратов в основном одни и те же. Но количество их выхода из ОДВП значительно меньше, чем из контроля. Сокращается выход оксида углерода, а соотношение CO/CO_2 уменьшается под влиянием антипирена до 0,13 против контроля, составляющего 0,61. Положительно влияние этих изменений полезно как сокращающих тепловой эффект образца $q_{тзо}$ при горении.

Важно отметить увеличение выхода воды в 1,8 раза в соответствии с действием антипирена по теории каталитической дегидратации. Похожее увеличение наблюдалось и другими авторами. Отметим, что это увеличение выгодно для угнетения горения как разбавитель среды и как реагент, ингибирующий образование CO .

Более полные изменения состава летучих органических продуктов при пиролизе фосфорсодержащих ОДВП по сравнению с кон-

контрольными ДВП установлены в работе [78] с использованием хроматографа марки ЛХМ-7а. Пиролиз образцов проведен при температуре 750°C в течение 20 с, газ-носитель азот, масса пробы 6 мг.

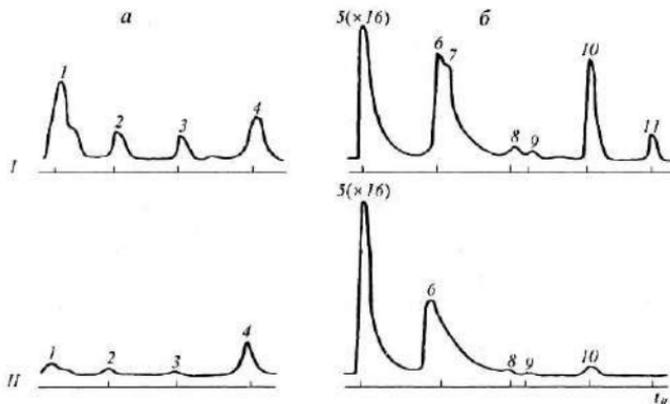


Рис. 2.8

Состав неконденсирующихся (а) и легкокипящих (б) продуктов пиролиза ДВП (I) и ОДВП (II):

1 — кислород, водород, азот; 2 — оксид углерода; 3 — метан; 4 — диоксид углерода; 5 — вода; 6 — формальдегид; 7 — метанол; 8 — ацетон; 9 — муравьиная кислота; 10 — уксусная кислота; 11 — пропионовая кислота.

Хроматограммы измельченных препаратов фосфорсодержащих ОДВП существенно отличаются от контрольных. Продукты пиролиза на хроматограммах разделены на три фракции. Фракция А — легколетучие соединения (альдегиды и кетоны) с температурой кипения до 80°C. Фракция Б — кислородсодержащие производные углеводов C₂–C₄ с температурой кипения до 150°C. Фракция В — более высококипящие соединения, включая производные фуранового типа. Суммарный выход фракции оценен как площадь хроматограммы, отнесенной к 1 г препарата за вычетом массы фосфорсодержащего состава. Данные приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Анализ хроматограмм образцов ДВП

Препарат	Фракции			Сумма фракции, см %	Число пиков
	А	Б	В		
ДВП	$\frac{212}{31}$	$\frac{136}{20}$	$\frac{333}{49}$	$\frac{686}{100}$	36

Препарат	Фракции			Сумма фракции, см %	Число пиков
	А	Б	В		
ОДВП с термообработкой	<u>65</u> 27	<u>92</u> 39	<u>81</u> 34	<u>238</u> 100	23
ОДВП без термообработки	<u>48</u> 23	<u>78</u> 36	<u>86</u> 41	<u>212</u> 100	21

Общий выход летучих продуктов под влиянием фосфорсодержащего средства снижается в 2,5–3 раза без учета воды и неконденсирующихся газов. В присутствии антипирена происходит перераспределение фракций — снижается доля низкокипящих продуктов, уменьшается и число регистрируемых соединений в этой фракции от 9 до 5, а их общий выход уменьшается в 3,5 раза. Фракция А наиболее ответственна за горючесть материала. В ней в результате огнезащиты отсутствует метилформиат, уменьшается выход ацетона и метилацетата, но несколько увеличивается удельная доля соединений с большим временем удерживания. Выход воды по данным ПГХ в атмосфере аргона при температуре 400°C с использованием регистрирующего прибора — катарометра — увеличивается в 1,8 раза, а соотношение CO/CO₂ уменьшается от 0,61 до 0,13.

Из сравнения терморазложения древесных волокон, в которых огнезащитное средство находилось в свободном состоянии, и термообработанных, в которых оно прочно связано с компонентами древесного вещества, следует, что глубина превращений антипирена в процессе изготовления древесноплитных материалов незначительна для последующего огнезащитного действия. По-видимому, на начальной стадии зажигания тепловое воздействие вызывает процессы того же характера, как и при горячем прессовании и при последующей термообработке древесноплитных материалов.

Приведенные данные использованы для методической иллюстрации приближенного подхода к установлению механизма огнезащитного действия фосфорсодержащего антипирена. Результат следует дополнить изучением изменений в конденсированной фазе препарата другими методами. Но ПГХ позволяет получать важнейшую информацию о направлении, в котором огнезащитное средство изменяет предшествующую пламенному горению стадии, а именно: термораспад с образованием горючих летучих продуктов, об изменении их состава и, в частности, подтверждает каталитическую дегидратацию как теоретическую концепцию снижения горючести полисахаридов.

2.4. Разработка рецептуры огнезащитного средства

При разработке эффективной рецептуры огнезащитного средства необходимо выполнить подбор компонентов с учетом их взаимодействия, которое может проявляться во взаимоусилении или, к сожалению, не проявлять такого эффекта. Для подбора компонентов на количественной основе необходим прием, позволяющий сравнивать действие различных намеченных к использованию компонентов. Придавая решающее значение различным «рабочим» элементам, следует использовать метод огнезащитных элементных эквивалентов (ОЭЭ). Чтобы продвинуться в направлении обоснованного подбора компонентов для фосфоразотсодержащей огнезащитной системы предложено аналитическое выражение для расчета ОЭЭ.

Значение ОЭЭ для антипирена рассчитывают как общее содержание «рабочих» химических элементов (Р и N) в огнезащитной системе в пересчете на так называемый «условный фосфор» по их общей огнезащитной эффективности, эквивалентной действию только одного фосфорсодержащего соединения:

$$\text{ОЭЭ} = X_{\text{P}}M_{\text{P}} + \sum_{i=1}^n k_i X_{\text{N}_i} M_{\text{N}_i},$$

где X_{P} и X_{N_i} — содержание фосфора в фосфорсодержащем компоненте и азота в i -том азотсодержащем компоненте, %; M_{P} и M_{N_i} — массовые доли компонентов в сухом огнезащитном средстве, %; k_i — переводные коэффициенты взаимозаменяемости азота в соответствующих азотсодержащих компонентах по отношению к фосфору в огнезащитном действии.

В общем случае коэффициент k представляет собой отношение между содержанием фосфора и другого «рабочего» элемента, %, обеспечивающими одинаковое огнезащитное действие при частичной замене фосфора на этот «рабочий» элемент в данном огнезащитном средстве. Значения k зависят от химической природы конкретных компонентов, входящих в состав огнезащитного средства. Рассчитанный таким образом ОЭЭ показывает содержание в огнезащитном средстве так называемого «условного фосфора».

Наши исследования показали, что содержащийся в огнезащитной системе азот проявляет различную эффективность в зависимости от химического строения конкретного вещества. Установлено, что если принять огнезащитную эффективность фосфора в форме иона PO_4^{3-} за 1, то для обеспечения такой же степени огнезащиты потребу-

ется по массе в 3 раза больше азота в составе $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, в 5 раз больше азота в составе иона NH_4^+ и в 9 раз больше азота в составе КФС. Таким образом, при частичной замене фосфора на азот в составе огнезащитного средства вместо 1 мас. ч. H_3PO_4 потребуется 2,0 мас. ч. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ или 3,9 мас. ч. NH_4OH , или 10,6 мас. ч. КФС [81].

Подобранная расчетным методом рецептура антипирена нуждается в экспериментальной проверке эффективности с минимальными затратами. Наиболее информативным и доступным методом, имеющимся в распоряжении исследователей, как нам представляется, является метод «полукруга». Этот метод позволяет принять в качестве основы хроматографическую бумагу как не содержащую каких-либо мешающих добавок, а проверяемую рецептуру количественно ввести в данный образец.

Метод введения огнезащитного средства в бумагу заключается в ее пропитке водным раствором антипирена заданной концентрации, сушке и последующем взвешивании. Зная пропиточную емкость бумаги, определяемую по воде, можно обеспечить требуемый уровень обработки образца. При этом необходимо начинать с минимальных значений расхода огнезащитного средства с последующим его увеличением с тем, чтобы получить картину зависимости скорости горения и индекса распространения пламени от содержания антипирена в бумаге для различных вариантов рецептур. Эту информацию следует использовать для сравнения рецептур между собой и предварительного выбора наиболее подходящего антипирена. Выбранные огнезащитные средства далее будут проверяться уже более трудоемкими методами на древесных композиционных материалах.

Испытание термически тонких материалов на горючесть по методу «полукруга»

Испытание бумаги по методу «полукруга» не обнаруживает зависимости горения от массы 1 м^2 образца. В этом случае такие образцы относят к *термически тонким*, в отличие от *термически толстых* материалов, горючесть которых зависит от плотности и толщины испытываемых образцов. При их испытании на процессе зажигания и последующего горения сказываются условия теплообмена в объеме испытываемого материала, дополнительно осложняемые образованием плотного угольного слоя. Такой слой образуется при использовании некоторых эффективных антипиренов.

Сущность метода

Метод «полукруга» [56] является экспресс-методом для определения способности термически тонких гибких материалов (бумаги, картона, шпона, эластичного пластика, тканей, ковровых покрытий) к самостоятельному горению в условиях с понижающей аккумуляцией тепла. К термически тонким материалам относят такие, у которых скорость распространения пламени обратно пропорциональна массе единицы поверхности. При увеличении толщины зависимость нарушается, и скорость определяется площадью удельной поверхности материала. Метод применяют в исследовательских целях для оценки эффективности огнезащитной обработки материала, а также сравнительной оценки огнезащитных средств.

В основу метода «полукруга» положены стандартные методы BS:476 (Великобритания) [129] и DIN 54331 (Германия) [131]. В данном методе уменьшен теплообмен между образцом и прибором и введен расчет скорости распространения пламени (продвижения кромки обугливания).

Для оценки степени сопротивления материала горению в ходе испытаний регистрируют длину продвижения фронта пламени и кромки обугливания (в отсутствии пламенного горения) по поверхности образца и продолжительность этого продвижения. По этим данным определяют расчетные показатели горючести образца — угол затухания, скорость распространения пламени и индекс распространения пламени.

Аппаратура

Прибор «полукруг» состоит из металлического основания размером 523×308×120 мм, к которому с помощью 8 стяжных болтов прикреплены две металлические полосы размером 766×15×3 мм, выполненные в виде полукруга с радиусом 244 мм. Расстояние между осями полос составляет 45 мм. На каждой из металлических полос равномерно установлено 13 шипов высотой 20 мм. При накаливании образца на шипы его контакт с металлическими полосами исключается. Этим обеспечивается отсутствие нерегулируемого теплообмена между образцом и металлическими полосами. С одной стороны в основании прибора «полукруг» имеется вырез шириной 25 мм и глубиной 30 мм для источника зажигания.

В качестве источника зажигания используют спиртовую горелку (ГОСТ 25336-82) с фитилем диаметром 5 мм.

Длину сгоревшей части образца замеряют линейкой (ГОСТ 7286-81). Продолжительность самостоятельного горения и тления образца фиксируют секундомером (ГОСТ 5072-79) 3-го класса точности.

Подготовка к испытаниям

Для испытания готовят 5 образцов материала длиной 800 мм, шириной 56 мм и фактической толщиной. При испытании опытной партии огнезащищенного материала образцы вырезают из различных мест рулона с целью оценки равномерности уровня огнезащитной обработки.

Подготовленные образцы выдерживают в вентилируемом сушильном шкафу при температуре $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ до относительной влажности 1–2 %.

Проведение испытаний

Образец исследуемого материала закрепляют на приборе «полукруг» накальванием на шипы металлических полос на половину высоты шипа. В результате образец в виде ленты располагается на приборе в форме полукруга с радиусом 254 мм (или 10 дюймов по BS:476). При этом образец разделен шипами на 12 равных участков, имеющих длину 65 мм. Разница угла наклона образца по отношению к горизонту на двух соседних участках составляет 15 град. Спиртовую горелку устанавливают под вырезом в основании прибора таким образом, чтобы расстояние между фитилем горелки и нижним концом образца составляло 10 мм.

Отдельно зажигают горелку и регулируют высоту пламени так, чтобы она составляла 50 мм. Затем горелку подводят к основанию прибора «полукруг», воздействуя пламенем на середину нижнего торца образца, и одновременно включают секундомер. Время воздействия пламени горелки на образец определяется прохождением фронта пламени по полукругу или прекращением самостоятельного горения образца. В ходе испытания фиксируют:

— время прохождения фронтом пламени и кромкой обугливания границ каждого i -того участка образца, то есть всех 13 шипов от «нулевого» до двенадцатого (τ_i , где $i = 0, 1, 2-12$);

— продолжительность самостоятельного горения τ_g и тления τ_t образца с момента подвода источника зажигания к образцу до полного прекращения горения и тления.

После остывания до комнатной температуры образец осторожно снимают с шипов и с помощью линейки измеряют длину оставшейся части образца $L_{\text{ост}}$. Аналогичным образом испытывают остальные 4 образца. После каждого испытания прибор «полукруг» необходимо очистить от остатков сгорания образца.

Оценка результатов

Длина сгоревшей части образца, мм:

$$L = 800 - L_{\text{ост}},$$

где 800 — исходная длина образца, мм; $L_{\text{ост}}$ — длина оставшейся части образца, мм.

Угол затухания образца, град, определяют по формуле

$$\alpha = 90 - \frac{180 \cdot L}{\pi \cdot R},$$

где L — длина сгоревшей части образца, мм; R — радиус дуги полуокруга, образованного образцом (254 мм).

Скорость распространения пламени на i -том участке образца, мм/с:

$$v_{ti} = \frac{65}{\Delta\tau_{ti}},$$

где 65 — длина участка образца между шипами, мм; $\Delta\tau_{ti} = \tau_{ti} - \tau_{ti-1}$ — время прохождения фронтом пламени i -того участка образца, с.

Скорость продвижения кромки обугливания на i -том участке образца, мм/с:

$$v_{ti} = \frac{65}{\Delta\tau_{ti}},$$

где 65 — длина участка образца между шипами, мм; $\Delta\tau_{ti} = \tau_{ti} - \tau_{ti-1}$ — время прохождения кромкой обугливания i -того участка образца, с.

Безразмерный оценочный индекс распространения пламени по образцу рассчитывают по формуле

$$M' = \frac{1,04 \cdot \tau_{\Gamma} \cdot 10^6}{L^{\frac{5}{2}}},$$

где τ_{Γ} — продолжительность самостоятельного горения образца, с; L — длина сгоревшей части образца, мм.

Результаты испытаний на горючесть по методу «полукруга» целесообразно записывать в следующей форме:

Форма записей результатов испытаний

№ участка	τ_{ti} , с	$\Delta\tau_{ti}$, с	v_{ti} , мм/с	τ_{ti} , с	$\Delta\tau_{ti}$, с	v_{ti} , мм/с
1	4	4	16,3	—	—	—
2	7	3	21,7	—	—	—

№ участка	$\tau_{Гi}$, с	$\Delta\tau_{Гi}$, с	$v_{Гi}$, мм/с	$\tau_{Гi}$, с	$\Delta\tau_{Гi}$, с	$v_{Гi}$, мм/с
11	–	–	–	216	48	1,4
12	–	–	–	268	52	1,3

Примечание. Прочерк обозначает отсутствие явления.

Угол затухания образца α представляет собой угол наклона касательной к образцу в точке затухания по отношению к горизонту. Значение α может изменяться от 90°C (полное отсутствие горения образца) до -90°C (полное сгорание образца). Отрицательное значение α указывает на затухание образца в свечеобразном положении. Чем выше положительное значение α или ниже абсолютная величина отрицательного значения α , тем менее горючим является данный материал.

Значения v_i используют для построения графической зависимости v (мм/с) от L (см), показывающей изменение скорости распространения пламени (продвижения кромки обугливания) по образцу на приборе «полукруг». Для интерпретации экспериментальных данных можно рассчитывать условную константу скорости.

Индекс распространения пламени по образцу M' характеризует эффективность огнезащитной обработки материала. Разработчики метода ввели следующую оценку, которая не коррелирует с оценкой по стандартным методам.

Материал относят к опасным по условиям распространения пламени при следующих параметрах: L составляет более 200 мм, τ_r более 20 с, M' менее 100. Значение L менее 80 мм указывает на отсутствие распространения пламени по образцу, при этом происходит только обугливание образца в зоне пламени горелки. В этом случае индекс M' не определяют. При увеличении значения L до 200 мм, τ_r до 20 с и уменьшения M' до 100 материал может рассматриваться как медленно распространяющийся пламя. В случае превышения L и (или) τ_r указанных значений и снижения значения M' ниже предельного материал является опасным по условиям распространения пламени.

Данные параметры не являются классификационными, поскольку не установлено их соответствие с действующими отечественными стандартами. Вместе с тем метод «полукруга» высокочувствителен к любым изменениям горючести материалов и предназначен для исследовательских целей.

Оценка эффективности рецептуры огнезащитного средства путем испытания термически толстых образцов

Для сравнения огнезащитных средств различного целевого назначения и, главным образом, для древесины используют стандартный метод — метод «керамической трубы» по ГОСТ 16363-98 [39] и НПБ 251-98 [95]. Этим методом предусмотрено использование не древесных композиционных материалов, а модельных образцов древесины. В такие образцы вводят изучаемые огнезащитные средства, образцы высушивают, испытывают и на этом основании делают заключение о группе эффективности того или иного антипирена.

Подготавливают 10 образцов древесины заболони сосны размерами 150×60×30 мм, плотностью 400–550 кг/м³ и влажностью порядка 8%. Наибольший размер образцов должен быть вдоль волокон древесины. Если предполагается испытывать огнезащитные покрытия, то допускается вырезать образцы из ядровой части древесины.

Вырезанные образцы древесины подвергают огнезащитной обработке, после чего их высушивают на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности воздуха не более 70% в течение двух недель. Допускается ускоренная сушка при температуре 45°C для пропитанных образцов и не более 60°C для образцов с покрытием. Образцы древесины считаются достаточно сухими, если их масса при условии выдержки образцов в эксикаторе изменяется не более, чем на 0,5% за 48 ч. Кондиционирование образцов проводится в соответствии с требованиями нормативных документов на материал.

Подготовленные образцы испытывают по методу «керамической трубы». При этом продолжительность воздействия источника зажигания на образец составляет 2 мин. В зависимости от средней потери массы Δm образцов при испытании на горючесть в «керамическом коробе» огнезащитные средства классифицируют:

— I группа огнезащитной эффективности пропитывающего состава или покрытия: $\Delta m < 9\%$;

— II группа огнезащитной эффективности пропитывающего состава или покрытия: $9 < \Delta m \leq 60\%$;

— данное средство не обеспечивает огнезащиты древесины: $\Delta m > 25\%$.

Полученные по этому методу результаты не могут быть механически перенесены на древесные композиционные материалы, поскольку они отличаются от модельной древесины плотностью, химическим составом и устойчивостью к разрушению при горении. Для

набора требуемой для испытания толщины их необходимо соединять в пакет, что также сказывается на результатах испытания материала.

Существеннейшее значение имеет предыстория образования древесных композиционных материалов, которые в отличие от древесины изготавливают по различным технологиям с использованием синтетических связующих и методом горячего прессования. В связи с этим необходимо рассмотреть специфику поведения таких образцов, предшествующую огневым испытаниям и обусловленную влиянием огнезащитного средства на образование материала.

Влияние огнезащитного средства на процесс образования древесного композиционного материала

Разностороннее влияние огнезащитных средств с неизбежностью сказывается на таких характеристиках, как адгезия связующего к древесному веществу, отверждение связующего, когезионная прочность отвержденного связующего, прочность образуемых клеевых соединений. Для получения информации проводят специальные исследования на модельных образцах с наиболее вероятными вариантами огнезащитных средств с тем, чтобы на этой основе внести уточнения в технологию изготовления огнезащищенного древесного композиционного материала.

Определение смачивания, растекания и работы адгезии связующего к древесине

Огнезащитные средства оказывают влияние на собственно связующее и на взаимодействие связующего с древесиной. Рассмотрим вариант огнезащитной обработки древесины, когда подложка содержит примерно такое же количество антипирена, как и древесная часть в древесном композиционном материале.

Необходимые материалы и оборудование

1. КФС товарной концентрации (66–68%).
2. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
3. Древесный шпон.
4. Стаканы лабораторные стеклянные вместимостью 200 см³ (ГОСТ 25336-82).
5. Цилиндр мерный лабораторный стеклянный вместимостью 200 см³ (ГОСТ 1770-74).
6. Пипетка лабораторная стеклянная вместимостью 5 см³ (ГОСТ 20292-74).
7. Микропипетка для капли вместимостью 0,03 см³.
8. Палочка стеклянная.

9. Набор ареометров стеклянных общего назначения АОН-1 с пределами измерения от 700 до 1840 кг/м³ (ГОСТ 18481-81).

10. Вискозиметр капиллярный типа ВПЖ-4 (ГОСТ 10028-81) с диаметром капилляра 0,56 мм.

11. Микроскоп стереоскопический марки МБС-2.

12. Катетометр Гартнера марки R-FUESS.

13. Весы лабораторные технические с точностью взвешивания 0,01 г (ГОСТ 24104-88).

Проведение испытания

В стакане вместимостью 200 см³ взвешивают 100 г товарной смолы. К смоле добавляют расчетное количество дистиллированной воды до достижения 55%-й концентрации и перемешивают стеклянной палочкой.

На образцы древесного шпона наносят расчетное количество раствора огнезащитного средства, высушивают на воздухе, а затем при температуре 65°С в течение 1 ч полученные образцы шпона выравнивают, с помощью кнопок закрепляют на древесной подложке и микропипеткой наносят на шпон каплю смолы объемом 0,03 см³. Через 2 мин после нанесения с помощью микроскопа измеряют диаметр капли вдоль и поперек древесных волокон и с помощью катетометра измеряют высоту капли. Тангенс краевого угла смачивания древесины связующим рассчитывают по формуле

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{4dh}{(d^2 - 4h^2)},$$

где d — диаметр капли, мм; h — высота капли, мм.

Затем раствор смолы наливают в мерный цилиндр вместимостью 200 см³ и с помощью ареометра на 1100–1250 кг/м³ измеряют плотность раствора смолы. Капиллярный вискозиметр закрепляют вертикально в штативе и через широкую трубку заливают в вискозиметр анализируемый раствор смолы в количестве, необходимом для заполнения капилляра на среднем уровне. За счет силы капиллярного поднятия жидкость в капилляре устанавливается на большей высоте, чем в широкой трубке. С помощью катетометра измеряют положение плоской поверхности жидкости в широкой трубке, верхней точки мениска жидкости в капилляре и края мениска в капилляре. В результате получают разность уровней между верхней точкой мениска и плоской поверхностью h_0 и разность уровней между верхней точкой и краем мениска Δh . Истинное значение поднятия жидкости в капилляре, мм, находят по формуле

$$h = h_0 + \Delta h / 3.$$

Значение поверхностного натяжения выражают в Н/м и определяют по формуле

$$\sigma_{\text{жг}} = \frac{r \cdot \rho_{\text{см}} \cdot h \cdot g}{2 \cdot \cos \theta},$$

где r — радиус капилляра, мм; $\rho_{\text{см}}$ — плотность смолы, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м²/с.

Значение работы адгезии для поверхности контакта *древесина — связующее* выражают в Дж/м² и рассчитывают по формуле

$$W_{\text{тж}} / S = \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \theta).$$

Приведенная методика максимально доступна в приборном оформлении и не требует сколько-нибудь значимых затрат. В том случае, если необходимость определения смачиваемости конкретных подложек является постоянной задачей, можно воспользоваться специально выпускаемыми приборами фирмы ТИРИТ (e-mail: info@tirit.org). В частности, прибором марки DSA25. Он позволяет определять краевой угол смачивания при повышенной температуре, под давлением на наклонной плоскости и пр. С помощью метода висющей капли можно определять поверхностное и межфазное натяжения жидкостей. Краевой угол определяется в диапазоне 1–180° с разрешением ±0,1.

Определение продолжительности отверждения КФ-связующего по ГОСТ 14231-88 [38]

Влияние антипиренов, имеющих различную кислотность среды, может проявляться в изменении условий процесса поликонденсации олигомера, а также следует избегать возможной коагуляции связующего, если кислотность огнезащитного средства существенно отличается от кислотности связующего.

Необходимые материалы и оборудование

1. КФС товарной концентрации (66–68%).
2. Хлорид аммония NH₄Cl марки «ч» (ГОСТ 3773-72), 20%-й раствор.
3. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
4. Стаканы лабораторные стеклянные вместимостью 100 и 250 см³ (ГОСТ 25336-82).
5. Пипетки лабораторные стеклянные вместимостью 2 и 10 см³ (ГОСТ 20292-74).

6. Пробирки диаметром 16 ± 1 мм, высотой 150 ± 5 мм и толщиной стенки $1,0 \pm 0,2$ мм (ГОСТ 25336-82).
7. Держатель для пробирки.
8. Палочка стеклянная.
9. Металлическая спица.
10. Плитка электрическая нагревательная бытовая (ГОСТ 14919-83).
11. Секундомер (ГОСТ 5072-79) 3-го класса точности.
12. Весы лабораторные технические с точностью взвешивания 0,01 г (ГОСТ 24104-88).

Проведение испытания

В стакане вместимостью 100 см^3 взвешивают 50 г товарной смолы при комнатной температуре. К смоле добавляют расчетное количество дистиллированной воды и раствора огнезащитного средства и перемешивают стеклянной палочкой. Затем добавляют 20%-й раствор отвердителя — хлорида аммония из расчета 1% абс. сух. соли от массы абс. сух. смолы и тщательно перемешивают связующее в течение 5 мин. Массовая доля абс. сух. КФС в связующем должна составлять 55%.

Полученный раствор связующего в количестве 2 г переносят в пробирку. Пробирку закрепляют в держателе, погружают в стакан вместимостью 250 см^3 с кипящей водой так, чтобы уровень раствора в пробирке был на 10–20 ниже уровня воды, и одновременно включают секундомер. Раствор связующего в пробирке непрерывно перемешивают металлической спицей до начала его желатинизации (потери текучести). Период времени от момента погружения пробирки в кипящую воду до момента желатинизации связующего считают продолжительностью отверждения смолы. За результат испытания принимают среднее арифметическое из трех определений.

Определение когезионной прочности отвержденного связующего

Специфика отверждения связующего, глубина поликонденсации олигомеров, надмолекулярная структура образовавшегося полимера оказывают значительное влияние на структуру и прочность отвержденного связующего. Для оценки этого влияния проводят испытание собственной прочности отвержденного связующего с определением когезионного характера его разрушения.

Необходимые материалы и оборудование

1. КФС товарной концентрации (66–68%).

2. Хлорид аммония NH_4Cl марки «ч» (ГОСТ 3773-72), 20%-й раствор.
3. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
4. Бумага для хроматографии (ГОСТ 10395-75).
5. Стаканы лабораторные стеклянные вместимостью 100 и 200 см^3 (ГОСТ 25336-82).
6. Пипетки лабораторные стеклянные вместимостью 2, 5 и 10 см^3 (ГОСТ 20292-74).
7. Палочка стеклянная.
8. Кювета.
9. Резиновый валик.
10. Металлический лист.
11. Толщиномер с ценой деления 0,1 мм (ГОСТ 131-99).
12. Весы лабораторные технические с точностью взвешивания 0,01 г (ГОСТ 24104-88).
13. Секундомер (ГОСТ 5072-79) 3-го класса точности.
14. Лабораторный гидравлический пресс.
15. Универсальная испытательная машина.

Проведение испытания

В стакане вместимостью 100 см^3 взвешивают 50 г товарной смолы. К смоле добавляют расчетное количество дистиллированной воды и раствора огнезащитного средства и перемешивают стеклянной палочкой. Затем добавляют 20%-й раствор отвердителя — хлорида аммония из расчета 1% абс. сух. соли от массы абс. сух. смолы и тщательно перемешивают в течение 5 мин. Массовая доля абс. сух. КФС в связующем должна составлять 55%.

Образец бумаги для хроматографии размером 250×150 мм пропитывают полученным раствором КФ-связующего путем погружения в кювету с раствором. Для удаления излишков раствора образец отжимают резиновым валиком на металлическом листе. Массовая доля абс. сух. веществ в образце должна составлять 30–40%. Пропитанный образец бумаги подсушивают на воздухе до исчезновения липкости, а затем отверждают в лабораторном прессе при температуре 180°C и удельном давлении 2,5 МПа в течение 10 мин. После этого из образца вырезают 10 полосок размером 250×15 мм и кондиционируют.

Образцы бумажно-смоляных пленок испытывают на растяжение на универсальной испытательной машине. Расстояние между зажимами машины должно составлять 180 мм. Скорость испытания подбирают так, что чтобы разрыв образца наступил приблизительно через 20 с от начала нагружения. Прочность образца при растяжении

(в прежних стандартах называемую пределом прочности) выражают в МПа и вычисляют с точностью 0,1 МПа по формуле

$$\sigma_p = \frac{P}{b \cdot h},$$

где P — разрушающее усилие, Н; b — ширина образца, мм; h — толщина образца, мм. Относительная погрешность определения предела прочности при растяжении не должна превышать 10% при доверительной вероятности 0,95.

Определение прочности клеевых соединений древесины при малых расходах связующего вещества

Возможная компенсация отрицательного влияния антипиренов на образование структуры древесного композиционного материала заключается в повышении расхода связующего. По крайней мере, не повышение нормы расхода связующего в производственных условиях должно быть доказано отсутствием этого негативного влияния. Установить возникающие особенности мы рекомендуем путем испытаний клеевых соединений древесины, содержащей изучаемое огнезащитное средство.

Необходимые материалы и оборудование

1. КФС товарной концентрации (66–68%).
2. Хлорид аммония NH_4Cl марки «ч» (ГОСТ 3773-72), 20%-й раствор.
3. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
4. Образцы трехслойной фанеры из шпона березы (ГОСТ 3916.1-96) размером (120×20) мм.
5. Шлифовальная бумага мелкая (ГОСТ Р 52381-2005).
6. Стаканы лабораторные стеклянные вместимостью 25 и 50 см³ (ГОСТ 25336-82).
7. Пипетки лабораторные стеклянные вместимостью 1 и 2 см³ (ГОСТ 20292-74).
8. Палочка стеклянная.
9. Наконечник микропипетки.
10. Весы лабораторные технические с точностью взвешивания 0,01 г (ГОСТ 24104-88).
11. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).
12. Секундомер (ГОСТ 5072-79) 3-го класса точности.
13. Металлические поддоны.
14. Лабораторный гидравлический пресс.

15. Универсальная испытательная машина.

Проведение испытания

В стакане вместимостью 25 см³ взвешивают 10 г товарной смолы. К смоле добавляют расчетное количество дистиллированной воды до достижения 55%-й концентрации и перемешивают стеклянной палочкой. Затем добавляют 20%-й раствор отвердителя — хлорида аммония из расчета 1% абс. сух. соли от массы абс. сух. смолы и тщательно перемешивают в течение 5 мин.

На краях 10 образцов фанеры отмечают площадки склеивания размером 15×20 мм и зачищают их мелкой шлифовальной бумагой. На площадки склеивания наносят расчетное количество раствора огнезащитного средства, высушивают на воздухе, а затем при температуре 65°C в течение 1 ч. Подготовленные образцы взвешивают сначала на технических весах (приблизительная масса), а затем — на аналитических весах (точная масса).

Массу связующего, г, которую необходимо нанести на площадку склеивания образца фанеры, рассчитывают, исходя из удельного расхода абс. сух. связующего (5–10 г/м²), по формуле

$$m = \frac{Q_{\text{уд}} \cdot S \cdot 100}{10^6 \cdot c},$$

где $Q_{\text{уд}}$ — удельный расход абс. сух. связующего, г/м²; S — площадь склеивания, мм²; c — концентрация связующего, %.

С помощью наконечника микропипетки связующее наносят на площадки склеивания образцов фанеры, равномерно располагая капли по площади. Путем взвешивания образца определяют массу нанесенного связующего, затем рассчитывают фактический удельный расход связующего. Результаты взвешиваний образцов фанеры целесообразно записывать в следующей форме:

Форма записей результатов взвешиваний образцов

№	$m_{\text{ф-1}}$, Г	$m_{\text{ф-2}}$, Г	$m_{\text{св-1}}$, Г	$m_{\text{ф-2}} + m_{\text{св-1}}$, Г	$m_{\text{ф-3}}$, Г	$m_{\text{св-2}}$, Г	$Q_{\text{уд}}$, Г/М ²
1	2	3	4	5	6	7	8

Примечание. Расшифровка граф таблицы:

1 — порядковый номер образца фанеры;

2 — $m_{\text{ф-1}}$ — приблизительная масса образца фанеры, определенная на технических весах с точностью до 0,01 г;

3 — $m_{\text{ф-2}}$ — точная масса образца фанеры, определенная на аналитических весах с точностью до 0,0001 г;

4 — $m_{св-1}$ — масса связующего, которое необходимо нанести на площадку склеивания образца фанеры, рассчитанная по формуле;

5 — $m_{ф-2} + m_{см-1}$ — значение получают путем сложения данных из граф 3 и 4;

6 — $m_{ф-3}$ — фактическая масса образца фанеры после нанесения связующего, определенная на аналитических весах с точностью до 0,0001 г;

7 — $m_{св-2}$ — фактическая масса связующего, нанесенного на площадку склеивания образца фанеры. Значение получают путем вычитания данных графы 3 из данных графы 6;

8 — $Q_{уд}$ — фактический удельный расход абс. сух. связующего, рассчитанный с использованием формулы.

Образцы с близкими значениями удельного расхода связующего накладывают друг на друга площадками склеивания на металлическом поддоне, подкладывая поперек образцов с каждой стороны по две прокладки из фанеры размером 150×20 мм и толщиной 3 мм. Образцы накрывают сверху вторым металлическим поддоном и прессуют при температуре 160–180°С, удельном давлении 2 МПа в течение 5,5 мин. Манометрическое давление прессования, МПа, рассчитывают по формуле

$$P_{ман} = \frac{P_{уд} \cdot S_{нал} \cdot 1,15}{S_{пл}},$$

где $P_{уд}$ — удельное давление прессования, МПа; $S_{нал}$ — площадь наложения (площадок склеивания и прокладок), см²; $S_{пл}$ — площадь плунжера пресса, см²; 1,15 — коэффициент запаса.

После кондиционирования в течение суток образцы испытывают на сдвиг при растяжении на универсальной испытательной машине. Для обеспечения соосности при испытании в зажимы испытательной машины вкладывают прокладки из фанеры толщиной 3 мм. Прочность клеевого соединения при сдвиге выражают в МПа и вычисляют с точностью 0,1 МПа по формуле

$$\sigma_{сдв} = \frac{P}{S},$$

где P — разрушающее усилие, Н; S — площадь склеивания, мм².

3. ОГНЕВЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА СТАДИИ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

При изучении механизма огнезащитного действия, как правило, используются специализированные методы воздействия на образец тепловой энергией, чтобы получить информацию о поведении на стадии превращений в твердой фазе с количественным определением выхода горючих летучих продуктов и их состава. Затем изучают поведение образца при его непосредственном зажигании открытым пламенем с оценкой тепловых эффектов. Комплекс этих достаточно затратных методов предназначен для изучения теории огнезащиты и создания принципиально новых древесных композиционных материалов пониженной горючести.

Анализы, использующиеся при изучении механизма огнезащитного действия, проводятся на модельных образцах, в качестве которых выступают бумага, древесина, древесные частицы (волокно) и т. д., а в процессе создания огнезащищенных древесных композиционных материалов, где требуется учесть технологические условия, необходимы методы быстрого использования, чтобы оценить эффективность разработанных антипиренов после их превращения при изготовлении материала. Эти воздействия носят многофакторный характер (температура, давление, продолжительность и др.), поэтому для комплексного учета и рецептуры и технологии нужны экспресс-методы, которые предшествуют классификационным испытаниям как затратным и проводимым в специализированных лабораториях.

В ряде случаев, в том числе в центральных заводских лабораториях, возникает задача снизить горючесть материала без существенных затрат или для проверки внешнепредлагаемых решений для организации производства огнезащищенных древесных плит. В таких случаях перед исследователями стоит задача доступными для типовой лаборатории средствами или незначительным ее дооснащением провести огневые испытания. При этом не исключается цель определить эффективность огнезащиты и обоснованность предлагаемых решений с теоретической точки зрения.

Такими доступными методами являются прямое испытание материала на горючесть открытым пламенем с ограничением теплопотерь (в «огневой» или «керамической трубе»), определение среды, в которой самостоятельное горение становится невозможным (определение кислородного индекса), а также приближенный к реальным условиям метод испытаний, учитывающий как воздействие пламени,

так и теплообмен при распространении пламени (определение индекса распространения пламени).

3.1. Испытания на горючесть зажиганием открытым пламенем с ограничением теплотерь

Изготовленные в результате поисковых исследований образцы огнезащищенных древесных композиционных материалов в различных технологических вариантах нуждаются в экспресс-оценке горючести с тем, чтобы определиться в оптимизации режимов их изготовления. В качестве доступных и достаточных на данной стадии испытаний используют методы «огневой трубы» и «керамической трубы». В дополнение к п. 2.4 заметим, что образцы для этих методов являются термически толстыми, и сравнительные испытания при выборе эффективных рецептур должны проводиться при одинаковой толщине образцов, хотя данные методы допускают вариабельность толщины образцов в пределах 10 мм и 30 мм соответственно.

Испытание древесноплитных материалов на горючесть по методу «огневой трубы»

Традиционно первичная оценка горючести древесных плит на раннем периоде их огнезащиты проводилась в «огневой трубе» путем зажигания образца пламенем спиртовой горелки. Этот метод прост в использовании, требует минимального оснащения и выполняется в течение нескольких минут. Позже этот метод был стандартизован [32] с тем, чтобы полученные различными исследователями результаты можно было каким-то образом сравнивать. Однако скудная информация не удовлетворяла ни разработчиков, ни потребителей, и метод был усовершенствован регистрацией не только времени самостоятельного горения (тления), но и некоторой оценкой тепловых эффектов как основного условия для развития горения материала на самоподдерживаемой основе. Так появился метод для экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов (метод «керамической трубы»). Однако в первоначальном виде методом «огневой трубы» как экспресс-методом пользуются в неспециализированных лабораториях.

Сущность метода

Метод «огневой трубы» (ГОСТ 12.1.044-84) заключается в создании температурных условий, способствующих горению исследуемого материала, и оценке его поведения в этих условиях. С этой целью образец материала подвергают огневому воздействию внутри

«огневой трубы», что способствует аккумулярованию тепла в зоне горения и затрудняет передачу тепла в окружающую среду. В ходе испытания регистрируют время загорания и продолжительность самостоятельного горения и тления образца и рассчитывают потерю массы.

Аппаратура

Прибор «огневая труба» показан на рисунке 3.1. Металлическая камера горения цилиндрической формы с высотой 165 мм, внутренним диаметром 50 мм и толщиной стенки 0,5 мм неподвижно установлена на штативе в вертикальном положении. В качестве источника зажигания образца используют спиртовую горелку (ГОСТ 25336-82) с фитилем диаметром 5 мм или газовую горелку диаметром 7 мм.

Массу образца измеряют с помощью весов лабораторных общего назначения (ГОСТ 24104-88) 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г. Продолжительность самостоятельного горения и тления образца фиксируют секундомером (ГОСТ 5072-79) 3-го класса точности.

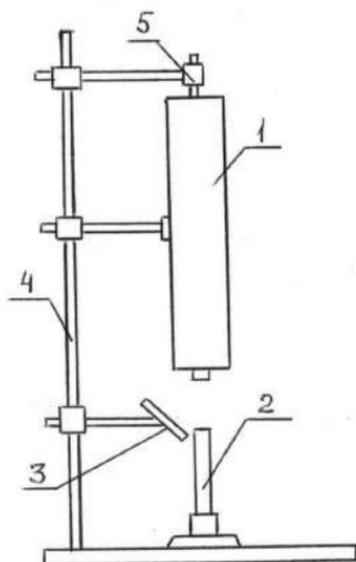


Рис. 3.1

Прибор «огневая труба»:

1 — металлическая труба; 2 — газовая горелка; 3 — смотровое зеркало; 4 — штатив; 5 — держатель для образца.

Подготовка к испытаниям

Для испытания из древесной плиты выпиливают 6 образцов длиной 150 мм, шириной 35 мм и фактической толщиной, но не более 10 мм. Из материалов большей толщины вырезают образцы толщиной 10 мм. В образцах на расстоянии 10 мм от торца делают отверстия диаметром 2 мм для подвешивания образца в камере горения.

Для единообразия условий испытаний в отношении влажности образцы выдерживают в вентилируемом сушильном шкафу при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ не менее 20 ч, затем охлаждают и взвешивают с погрешностью не более $\pm 0,01$ г. Образцы одного материала не должны отличаться более чем на 2 мас. %.

Проведение испытаний

Образец подвешивают на крючок держателя в вертикальном положении по центру камеры горения. Нижний конец образца должен выступать из камеры горения на 5 мм. Горелку устанавливают под камерой горения таким образом, чтобы расстояние между нижним концом образца и верхней кромкой горелки составляло 10 мм. Заведением образца в камеру горения наблюдают в смотровое зеркало.

Отдельно зажигают горелку и регулируют высоту пламени так, чтобы она составляла 55 мм. Затем горелку подводят под середину нижнего торца образца. Одновременно включают секундомер и регистрируют время воздействия пламени горелки на образец до возникновения устойчивого горения образца (время зажигания образца τ_3). Максимальное время зажигания образца в случае спиртовой горелки составляет 150 с, в случае газовой горелки — 120 с. После возгорания образца горелку удаляют и фиксируют:

— продолжительность самостоятельного пламенного горения образца τ_r с момента удаления источника зажигания от образца до полного прекращения пламенного горения;

— продолжительность тления образца τ_t с момента полного прекращения пламенного горения образца до полного прекращения тления.

Образец выдерживают до полного остывания, извлекают из камеры горения и взвешивают с погрешностью не более $\pm 0,01$ г. Аналогичным образом испытывают остальные 5 образцов.

Результаты испытаний на горючесть по методу «огневой трубы» целесообразно записывать с указанием массы образца до (m_1) и после (m_2) испытания в следующей форме:

Форма записей результатов испытаний

№ образца	m_1 , г	τ_3 , с	τ_1 , с	τ_2 , с	τ , с	m_2 , г	Δm , %
1	44,60	90	432	841	1273	17,94	59,8
2	44,71	90	450	854	1304	19,71	55,9
6	43,95	90	401	797	1198	20,09	54,3
Среднее	44,43	90	413	826	1239	19,16	57,1

Оценка результатов

Продолжительность самостоятельного горения и тления образца суммируют (τ), а потерю массы образца при испытании выражают в процентах с точностью 0,1%:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100.$$

Материал относят к горючим, если τ составляет более 60 с и/или Δm более чем одного образца из шести, превышает 20%. В противном случае его испытывают далее по методу экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов (метод «керамической трубы») по ГОСТ 12.1.044-89 [33].

Испытание древесноплитных материалов на горючесть по методу «керамической трубы»

Сущность метода

Метод «керамической трубы» (ГОСТ 12.1.044-89) не применим для испытания материалов, имеющих одностороннее огнезащитное или негорючее покрытие. Его отличие заключается в усиленной теплоизоляции и аккумуляции тепла с помощью камеры горения («керамической трубы»). Метод предназначен для экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов.

Для оценки горючести материала в ходе испытания регистрируют максимальное приращение температуры и время достижения максимальной температуры и рассчитывают потерю массы.

Аппаратура

На рисунке 3.2 показан прибор, основную часть которого составляет керамическая труба прямоугольной формы с высотой 295 мм, имеющая в сечении квадрат с внутренним размером стороны 88 мм и толщиной стенок 16 мм. Изнутри она выложена несколькими слоями алюминиевой фольги толщиной 0,2 мм и установлена на ме-

таллической подставке, снабженной створками для регулирования тяги и поддоном для сбора угля и пепла.

Источником зажигания служит газовая горелка с внутренним диаметром 7 мм. Она обеспечивает расход газа около $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$, контролируемый ротаметром (ротаметром) с ценой деления $0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Механизм ввода образца с держателем фиксирует положение образца в центре трубы на высоте 60 мм выше верхней кромки горелки. На 40 мм выше трубы на штативе закреплен зонт. Температуру газообразных продуктов горения замеряют термопарой типа ТХА с диаметром электродов 0,5 мм, рабочий спай которой расположен в верхнем канале зонта на расстоянии 15 мм от его верхней кромки. Показания термопары регистрируют потенциометром с диапазоном измерения от 0 до 800°C . Для наблюдения за образцом в камере горения имеется смотровое зеркало.

Продолжительность самостоятельного горения и тления образца фиксируют секундомером (ГОСТ 5072-79) 3-го класса точности. Массу образца измеряют с помощью лабораторных весов общего назначения (ГОСТ 24104-88) 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

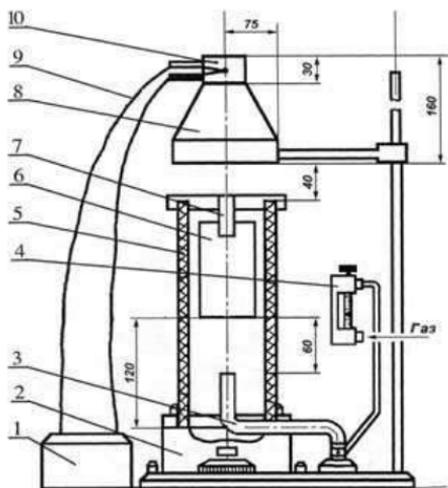


Рис. 3.2

Прибор «керамическая труба»:

1 — потенциометр; 2 — металлическая подставка; 3 — газовая горелка; 4 — ротаметр; 5 — керамическая труба; 6 — образец; 7 — держатель образца; 8 — зонт; 9 — термопара; 10 — верхний патрубок зонта.

Подготовка к испытаниям

Для испытания из древесной плиты выпиливают 3 образца материала длиной 150 мм, шириной 60 мм и фактической толщиной, но не более, 30 мм. Из материалов большей толщины вырезают образцы толщиной 30 мм. Из тонких плитных материалов набирают образец в несколько слоев.

Для единообразия условий испытаний в отношении влажности образцы выдерживают в вентилируемом сушильном шкафу при температуре $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ не менее 20 ч, затем охлаждают и взвешивают с погрешностью не более $\pm 0,1$ г. Образцы одного материала не должны отличаться более чем на 2 мас. %.

Створки подставки устанавливают под углом 45° к горизонтали. Керамическую трубу снимают с подставки, проверяют состояние фольги и, если обнаружится ее прогорание или загрязнение продуктами горения, заменяют на новую (не менее трех слоев).

Зажигают газовую горелку и при расходе газа около $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$, регулируя подачу воздуха в горелку, устанавливают высоту пламени 15–25 мм. Затем ставят керамическую трубу на подставку, устанавливают внутри него держатель, переводят зонт в рабочее положение над трубой и включают прибор для регистрации температуры. Регулируют расход газа таким образом, чтобы температура газообразных продуктов горения в течение 3 мин составляла около 200°C . При этом расходе проводят испытания. После этого горелку выключают и дают прибору остыть в течение не менее 20 мин.

Проведение испытаний

Образец закрепляют в держателе, зажигают газовую горелку и устанавливают рабочий расход газа, ставят керамическую трубу на подставку, переводят зонт в рабочее положение над трубой и включают прибор для регистрации температуры. Как только температура достигнет $195\text{--}200^\circ\text{C}$, отводят зонт и сверху в камеру вводят держатель с образцом. Одновременно запускают секундомер. Зонт снова переводят в рабочее положение. Образец испытывают до достижения максимальной температуры отходящих газообразных продуктов горения материала T_{max} , при этом регистрируют время ее достижения t .

Если при испытании максимальная температура не превышает 260°C , то продолжительность испытания составляет 300 с. Если при испытании максимальная температура превысила 260°C , то продолжительность испытания определяется временем достижения максимальной температуры. После этого горелку выключают, образец вы-

держивают в камере до полного остывания, извлекают из камеры и взвешивают.

Аналогичным образом испытывают остальные 2 образца. После каждого испытания рабочий спай термопары очищают от сажи.

Результаты испытаний на горючесть по методу «керамической трубы» целесообразно записывать в следующей форме:

Форма записей результатов испытаний

№	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$m_1, \text{г}$	$m_2, \text{г}$	$\Delta m, \%$
1							
2							
3							
Среднее							

Оценка результатов

Максимальное приращение температуры, $^\circ\text{C}$:

$$\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{max}} - T_0,$$

где T_{max} — максимальная температура газообразных продуктов горения исследуемого материала, $^\circ\text{C}$; T_0 — начальная температура испытания, равная 200°C .

Потерю массы образца при испытании выражают в процентах с точностью 0,1%:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 — масса образца до испытания, г; m_2 — масса образца после испытания, г.

По значению максимального приращения температуры ΔT_{max} и потере массы образца Δm материалы классифицируют:

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

— горючие — $\Delta T_{\text{max}} \geq 60^\circ\text{C}$ и $\Delta m \geq 60\%$.

Горючие материалы подразделяют в зависимости от времени τ достижения ΔT_{max} на:

— трудновоспламеняемые — $\tau > 4$ мин;

— средней воспламеняемости — $0,5 \leq \tau \leq 4$ мин;

— легковоспламеняемые — $\tau < 0,5$ мин.

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

Если по результатам испытаний трех образцов в одном из них будет превышено любое из классификационных значений в устанавливаемой группе горючести, то проводят дополнительные испытания трех образцов. Если в дополнительных испытаниях будет превышено одно из классификационных значений, то материал относят к ближайшей (более опасной) по горючести группе.

Метод «керамической трубы» можно использовать для оценки горючести древесных плит, предназначенных для изготовления мебели. Однако в случае плит, которые применяются в строительстве, необходимо использовать классификационный метод «шахтной печи».

3.2. Испытание на горючесть с определением среды самостоятельного горения

Процесс горения образца при огневом испытании обусловлен сочетанием трех факторов — материала, окислителя и энергии зажигания. Последняя оценивается продолжительностью работы горелки, а вклад кислорода как окислителя выявляют путем определения его минимального содержания, при котором еще возможно горение образца.

Сущность метода

Метод испытания по ГОСТ 12.1.044-89 [33] заключается в определении кислородного индекса (КИ) — минимальной концентрации кислорода в потоке кислородно-азотной смеси, при которой наблюдается самостоятельное свечеобразное горение вертикально расположенного образца, зажигаемого снизу в условиях специальных испытаний. Метод определения КИ применяют при разработке материалов пониженной горючести для сравнительной оценки горючести различных образцов, а также в качестве экспресс-контроля горючести твердых материалов — полимеров, тканей, целлюлозно-бумажных изделий и др.

Аппаратура

Схема установки для определения кислородного индекса приведена на рисунке 3.3. Реакционная испытательная камера представляет собой термостойкую прозрачную трубу внутренним диаметром не менее 70 мм и высотой не менее 450 мм, установленную вертикально на основании. На дне камеры находится слой стеклянных шариков диаметром 3–5 мм, имеющий высоту 80–100 мм и предназначенный

для обеспечения равномерной скорости газового потока по сечению камеры.

Держатель образца фиксирует образец за нижний конец в вертикальном положении в центре камеры. Держатель снабжен металлическим проволочным ситом с размером ячейки 1,0–1,6 мм для улавливания частиц и капель, падающих с горящего образца.

Система смешивания и подачи газов состоит из баллонов с газобразными кислородом и азотом, соединительных трубопроводов, вентилялей предварительной и точной регулировки, расходомера и смесителя. В качестве источника зажигания используют газовую горелку с диаметром наконечника 2 мм, обеспечивающую высоту пламени 16 мм.

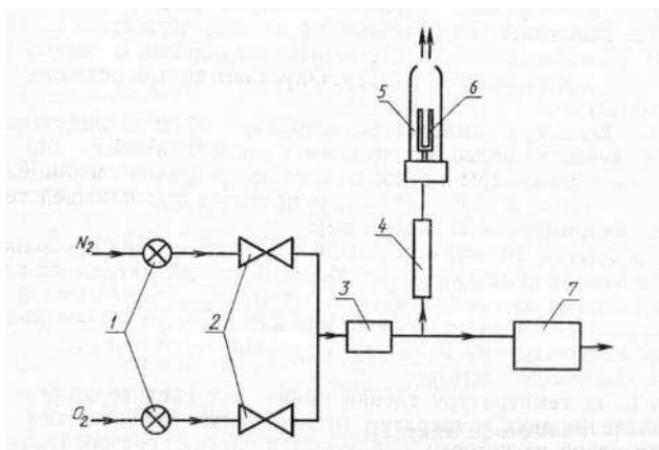


Рис. 3.3

Схема установки для определения кислородного индекса по ГОСТ 12.1.044-89:

1 — вентиль предварительной регулировки; 2 — вентиль точной регулировки; 3 — смеситель; 4 — расходомер; 5 — реакционная камера; 6 — держатель образца; 7 — кислородный анализатор.

Подготовка к испытаниям

Для испытания из древесной плиты выпиливают не менее 15 образцов длиной 80–150 мм, шириной 10 мм и толщиной 4 мм. Образцы не должны иметь видимых неоднородностей, посторонних включений, а также трещин, сколов, раковин, вздутий, заусенцев и зазубрин.

Перед испытанием образцы кондиционируют. На образцы наносят метки на расстоянии 50 мм от конца образца, вступающего в контакт с источником зажигания.

Для определения начальной концентрации кислорода в азотокислородной смеси один из образцов материала зажигают на воздухе. Если образец горит быстро, то устанавливают начальную концентрацию кислорода 18 об. %; если образец горит медленно или неустойчиво, то 21 об. %; если образец материала затухает, то 25 об. %.

Проведение испытаний

Испытания проводят при комнатной температуре. Образец закрепляют в вертикальном положении в держателе в центре камеры так, чтобы верхний край образца находился на расстоянии не менее 100 мм от верхнего края камеры. С помощью вентиля устанавливают требуемую концентрацию кислорода в газовой смеси с таким расчетом, чтобы скорость потока газа через камеру составляла порядка 40 мм/с. Систему продувают газовой смесью в данном режиме в течение 30 с. Затем производят зажигание образца.

Подводят самую нижнюю часть пламени горелки к верхней горизонтальной поверхности образца, медленно перемещая ее так, чтобы пламя покрывало ее полностью и не касалось вертикальных поверхностей или граней образца. Длительность воздействия пламени на образец составляет 30 с с короткими перерывами через каждые 5 с. Образец считают воспламененным, если после отвода горелки через 5 с вся его верхняя часть горит.

После воспламенения образца горелку удаляют, включают секундомер и наблюдают за горением образца. По ходу испытания отмечают процессы, сопровождающие горение, такие как, например, падение частиц, обугливание, неравномерное горение, тление. Если образец горит более 3 мин, или если за меньшее время длина сгоревшей части образца достигнет 50 мм, опыт прекращают. Реакционную камеру охлаждают до комнатной температуры и повторяют испытание, но уже при меньшей концентрации кислорода в смеси, проходящей через камеру.

Методом проб устанавливают такую минимальную концентрацию кислорода в газовой смеси, при которой наблюдается самостоятельное горение образца в течение 180 с или за время менее 180 с образец сгорает на 50 мм своей длины.

Оценка результатов

В данной методике за КИ принимают минимальную концентрацию кислорода в газовой смеси, в потоке которой в течение 3 мин наблюдается самостоятельное горение вертикального образца мате-

риала, зажженного у верхнего конца, либо за меньшее время образец сгорает на высоту 50 мм.

3.3. Испытание на горючесть, приближенное к условиям реального горения на пожаре

Развитие пожара является обязательным его признаком. Любые материалы вносят тот или иной вклад в распространение пламени. Эту специфику учитывают в методе определения индекса распространения пламени по ГОСТ 12.1.044-89 [33].

Сущность метода

Сущность метода заключается в оценке способности материала воспламеняться, выделять тепло и распространять пламя по поверхности при воздействии внешнего теплового потока. Эту способность определяют испытанием наклонного образца в сторону от радиационной панели, воздействуя на него пламенем горелки. По мере удаления от источника нагревания интенсивность зажигания снижается, и распространение пламени замедляется или прекращается совсем. Метод позволяет классифицировать строительные материалы, в том числе древесные композиционные материалы, по их способности распространять в условиях пожара пламя по поверхности.

Аппаратура

Схема установки для определения индекса распространения пламени приведена на рисунке 3.4. Электрическая радиационная панель размерами 250×470 мм состоит из керамической плиты, в пазы которой уложена проволочная спираль. Температура излучающей поверхности панели составляет около 900°С. Для увеличения мощности инфракрасного излучения и уменьшения влияния потока воздуха перед керамической плитой установлена сетка из жаропрочной стали.

Держатель образца состоит из подставки и рамки. Рамку закрепляют на подставке так, чтобы плоскость образца материала, установленного в ней, была наклонена под углом 30° от вертикали в сторону радиационной панели. Держатель образца устанавливают так, чтобы расстояние от края образца, ограниченного рамкой, до сетки радиационной панели составляло 70 мм. Боковая поверхность рамки имеет контрольные деления через каждые 30 мм, пронумерованные от нулевого до девятого.

Вытяжной зонт размерами 360×360×700 мм установлен над держателем образца на расстоянии 45 мм от верха радиационной панели. Температуру продуктов горения измеряют с помощью термопа-

ры, установленной в верхней части вытяжного зонта. Запальная горелка диаметром 2 мм установлена перед радиационной панелью на расстоянии 8 мм от поверхности образца.

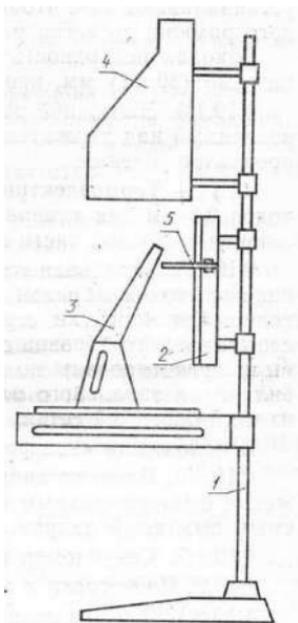


Рис. 3.4

Схема установки для определения индекса распространения пламени по ГОСТ 12.1.044-89:

1 — стойка; 2 — электрическая радиационная панель; 3 — рамка держателя образца; 4 — вытяжной зонт; 5 — запальная горелка.

Подготовка к испытаниям

Для испытания из древесной плиты выпиливают 5 образцов длиной 320 мм, шириной 140 мм и фактической толщиной, но не более, 20 мм. Образцы кондиционируют в лабораторных условиях не менее 48 ч. На поверхность образца наносят риски с шагом 30 мм. Регулируют расход газа через запальную газовую горелку таким образом, чтобы высота язычков пламени составляла 11 мм. Затем горелку выключают и переводят в положение контроль.

Проведение испытаний

Образец материала устанавливают в держатель, зажигают запальную горелку и переводят ее в рабочее положение. Испытание

продолжают до момента прекращения распространения пламени по поверхности образца и достижения максимальной температуры, но не более 10 мин. В процессе испытания определяют:

- начальную температуру T_0 , °С;
- время от начала испытания до момента прохождения фронтом пламени нулевой отметки τ_0 , с;
- время прохождения фронтом пламени i -го участка поверхности образца ($i = 1, 2, \dots, 9$) τ_i , с;
- расстояние, на которое распространился фронт пламени, l , мм;
- максимальную температуру дымовых газов T_{\max} , °С;
- время от начала испытания до достижения максимальной температуры τ_{\max} , с.

Оценка результатов

На основе результатов испытаний определяют индекс распространения пламени I — условный безразмерный показатель, характеризующий способность веществ воспламеняться, распространять пламя по поверхности и выделять тепло. Для каждого испытанного образца индекс распространения пламени вычисляют по формуле

$$I = \left[\frac{0,0115\beta}{\tau_0} (T_{\max} - T_0) (\tau_{\max} - \tau_0) \left(1 + 0,2l \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \right) \right]^{0,5},$$

где 0,0115 — размерный коэффициент, 1/Вт; β — тепловой коэффициент установки, кДж/(град·с); 0,2 — размерный коэффициент, с/мм; n — количество участков образца, по которым распространилось пламя.

По значению индекса распространения пламени материалы подразделяют на три группы:

- не распространяющие пламя по поверхности $I = 0$;
- медленно распространяющие пламя по поверхности $0 < I \leq 20$;
- быстро распространяющие пламя по поверхности $I > 20$.

4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В процессе создания огнезащитных древесных композиционных материалов особое внимание заслуживают «рабочие» химические элементы огнезащитных средств с тем, чтобы выявить действующее начало данных антипиренов, их возможный синергизм и антагонизм и проводить количественный учет расхода средства по этим «рабочим» элементам. С этой целью исследователю требуется освоить методы элементного анализа наиболее распространенных «рабочих» элементов. В литературе подробно описаны методики подобных анализов, а также современные приборы для быстрого и достоверного проведения данных анализов [3, 60].

Наиболее часто в качестве огнезащитных средств используются соединения, содержащие трех- и пятивалентный фосфор, а также азот в амидной, аминной и иминной формах. Принимая во внимание доступность химического определения «рабочих» элементов, в данные рекомендации включены методики определения фосфора и азота с учетом особенностей подготовки образцов для химического анализа.

В процессе службы древесноплитных материалов в переменных условиях температуры и влажности не исключена потеря уровня огнезащиты из-за исходной водорастворимости огнезащитного средства. При изготовлении древесных композиционных материалов при тепловом воздействии некоторые эффективные огнезащитные средства успевают перейти в водонерастворимое состояние или вступить во взаимодействие с компонентами древесного комплекса. Степень превращений оказывается зависимой от температурных режимов изготовления древесных плит и может оказаться ощутимо недостаточной. Во всяком случае, степень закрепления антипирена должна включаться в оценку уровня разработки технологии огнезащиты.

В этой связи обязательной является оценка закрепления огнезащитного средства, которая проводится для наиболее жестких условий путем экстракции образцов материала. Для таких условий используется вода, которая в том числе может оказывать гидролитическое действие на образовавшиеся связи, а для чисто механического удаления антипирена используется экстракция неполярным органическим растворителем (этиловым эфиром).

Более тонкие методы исследования по установлению взаимодействия огнезащитного средства с компонентами древесного комплекса, его влияния на надмолекулярную структуру этих компонентов и их деструкцию в настоящих рекомендациях не рассматриваются как относящиеся к более глубоким исследованиям созданного мате-

риала. Данный раздел, в частности, будет полезен для исследователей, для которых химическая подготовка не является профильной.

4.1. Общие указания к проведению химического анализа

При химическом анализе древесных плит используют только воздушно-сухие образцы, которые содержат определенное количество гигроскопической влаги, зависящее от влажности окружающего воздуха. Подвергать анализу высушенные до абс. сух. состояния образцы не рекомендуется, так как в результате высушивания в них могут происходить химические превращения, изменяться проницаемость для реагентов. Кроме того, при взвешивании навесок сухих образцов они быстро поглощают влагу из воздуха, и точное определение массы навески становится затруднительным. Для получения сравнимых данных массовую долю фосфора и азота в образце рассчитывают по отношению к абс. сух. навеске материала. С этой целью в отдельных образцах определяют влажность путем высушивания навески до постоянной массы.

Во всех анализах для взвешивания навесок образцов используют аналитические весы. Взвешивание навесок осуществляют в стеклянных или алюминиевых бюксах (стаканчиках для взвешивания). Взвешивание проводят с точностью до 0,0002 г.

Сушку образцов в бюксах до постоянной массы осуществляют в электрических сушильных шкафах с терморегулятором при температуре 100–105°C или в вакуумных сушильных шкафах при более низкой температуре. При этом бюксы предварительно должны быть высушены до постоянной массы.

Воздушно-сухие образцы в бюксах сначала сушат в сушильном шкафу «для влажных веществ» в течение 1 ч, затем переносят в сушильный шкаф «для сухих веществ» и продолжают сушку в течение 2 ч, после чего охлаждают бюксы с образцами в эксикаторе над безводным хлоридом кальция в течение 20–30 мин и взвешивают. Далее сушку продолжают в сушильном шкафу «для сухих веществ» по 1 ч до достижения постоянной массы. Влажные образцы не следует помещать в сушильный шкаф с частично высушенными образцами. Сначала влажные образцы необходимо подсушить на воздухе, а затем уже сушить в сушильном шкафу. При этом первоначальная сушка в сушильном шкафу «для влажных веществ» должна продолжаться в течение 2–3 ч.

Постоянной массой в анализе древесных материалов условно считают такое значение массы, которое отличается от предыдущего не более, чем на 0,0009 г. При этом следует сравнивать два последовательных значения, полученных в течение одного рабочего дня. При прерывании сушки (с хранением частично высушенного образца в эксикаторе) в следующий рабочий день необходимо произвести не менее двух операций сушки по 1 ч с последующим охлаждением и взвешиванием.

В методиках химических анализов указывается, с какой точностью производится расчет значений величин, а также необходимое количество параллельных определений и требуемая сходимостъ как допустимое расхождение между результатами параллельных определений. Если расхождение превышает допустимое значение, анализ повторяют, результаты суммируют и обрабатывают статистически [96].

4.2. Подготовка образцов для анализа

Достоверные данные химического анализа огнезащищенных древесных плит могут быть получены только при правильном проведении отбора и подготовки образцов для проведения тех или иных исследований. Метод отбора образцов должен обеспечивать получение воспроизводимых результатов анализов по всем показателям для всей партии исследуемого материала [96].

По сравнению с натуральной древесиной крупноформатные древесные композиционные материалы значительно более однородны. В то же время при их производстве могут возникнуть более или менее существенные отклонения от заданных технологических параметров, которые затем проявятся в колебаниях свойств готовых материалов. Кроме того, свойства древесных плит часто различаются на краях и в середине плиты. Поэтому, для того чтобы образцы могли характеризовать весь исследуемый материал, их необходимо отбирать из разных мест плиты.

Из плиты выпиливают образцы квадратной формы с размером стороны 20 мм, которые затем подвергают механическому разрушению, например, с помощью молотка и т. п. Разрушенные образцы ДСП и ДВП измельчают до древесных частиц — стружки и волокон соответственно. Такое измельчение образцов необходимо для обеспечения полноты проникновения реагентов и протекания реакций при анализе. Для измельчения образцов плит используют специальные лабораторные мельницы.

Полученную пробу древесных частиц сортируют на ситах. Для анализа отбирают фракцию частиц с размерами 0,50–0,25 мм (частицы, прошедшие через сито с диаметром отверстий 0,50 мм и оставшиеся на сите с диаметром отверстий 0,25 мм). Мелкую фракцию отбрасывают, так как она может забивать тонкопористые фильтры и проходить через грубые фильтры. Однородные по размеру древесные частицы объединяют и тщательно перемешивают.

Отсортированные древесные частицы выдерживают на воздухе в течение 24–28 ч для уравнивания влажности и доведения ее до равновесного состояния с относительной влажностью воздуха в лаборатории. После этого частицы тщательно перемешивают и помещают в чистые, тщательно высушенные стеклянные банки, герметически закрываемые стеклянными или резиновыми пробками. Перед анализом подготовленные пробы следует выдержать в банке не менее 3 ч. При хранении пробы должны быть защищены от действия прямого солнечного света. В дальнейшем с этими пробами проводят все необходимые химические анализы.

Древесноплитные материалы гигроскопичны и в воздушно-сухом состоянии всегда содержат некоторое количество гигроскопической влаги в равновесии с влажностью воздуха. От правильного определения влажности образцов зависит точность всех химических анализов. Поэтому перед проведением анализов необходимо определить влажность образца в отдельных параллельных пробах. Различают абсолютную влажность и относительную влажность. Абсолютная влажность представляет собой массу влаги, отнесенную к массе абс. сух. образца и выраженную в процентах. Относительная влажность представляет собой массовую долю влаги в воздушно-сухом образце.

В анализе древесных материалов обычно используют показатель относительной влажности, представляющий собой массовую долю влаги во влажном материале. При выполнении анализов также пользуются коэффициентом сухости, который показывает массовую долю абс. сух. материала в образце. Для расчета массы абс. сух. образца массу воздушно-сухого образца умножают на коэффициент сухости.

Для определения влажности древесных материалов наиболее широко применяют метод высушивания по ГОСТ 16483.7-71 [40]. Сушку образцов проводят при температуре 100–105°C. При температуре ниже 100°C удаление воды может быть неполным.

Необходимые материалы и оборудование

1. Кальций хлористый обезвоженный (хлорид кальция) CaCl_2 марки «ч» (ТУ 6-09-4711-81).

2. Стаканчики для взвешивания, или бюксы с крышками стеклянные типа СН (ГОСТ 25336-82).

3. Эксикатор лабораторный стеклянный с диаметром корпуса 140 мм (ГОСТ 25336-82).

4. Шкаф сушильный лабораторный.

5. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).

Ход анализа

Чистый пустой бюкс (вместе с крышкой в открытом виде) высушивают в сушильном шкафу при температуре $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы и охлаждают в эксикаторе. В бюкс помещают навеску материала массой около 1 г и сушат (вместе с крышкой в открытом виде) при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Затем бюкс с навеской плотно закрывают крышкой в сушильном шкафу, переносят в эксикатор с безводным хлоридом кальция, охлаждают до комнатной температуры в течение 20–30 мин и взвешивают. Время охлаждения бюкса с навеской в эксикаторе должно быть строго постоянным. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрывают, чтобы уравнивать давление воздуха. Повторяют сушку по 1 ч (с последующим охлаждением и взвешиванием) до достижения постоянной массы.

Относительную влажность материала выражают в процентах и находят с точностью 0,01% по формуле

$$W_{\text{отн}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса бюкса с навеской до высушивания, г; m_2 — масса бюкса с навеской после высушивания, г; m — масса пустого бюкса (с крышкой), г.

Для определения относительной влажности материала проводят анализ не менее чем двух параллельных проб. Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений составляет 0,5%.

Коэффициент сухости материала вычисляют с точностью до 0,0001 по формуле

$$K_{\text{сух}} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} = \frac{100 - W_{\text{отн}}}{100}.$$

Во всех последующих анализах для определения массы абс. сух. навески материала g массу воздушно-сухой навески материала умножают на коэффициент сухости.

4.3. Определение физико-химических свойств

При разработке новых огнезащитных средств и их применении необходимо определять и учитывать их плотность, растворимость, вязкость и кислотность. Эти показатели определяют при одной определенной температуре, обычно 20°C

Плотность раствора ρ измеряют в $\text{кг}/\text{м}^3$ и определяют денситометрически с помощью ареометров стеклянных общего назначения типа АОН-1, соответствующих ГОСТ 18481-81. Плотность раствора, как правило, линейно зависит от его концентрации c :

$$\rho = k \cdot c + b.$$

Коэффициенты k и b зависят от химической природы данного вещества. Если экспериментальным путем получить такую зависимость для растворов данного огнезащитного средства, то по плотности раствора можно определить его концентрацию:

$$c = \frac{\rho - b}{k}$$

Растворимость вещества s определяется как максимальное количество сухого вещества, растворенное в определенном количестве растворителя. Растворимость измеряют в $\text{г}/100 \text{ г}$ воды. Также в качестве показателя растворимости вещества используют *концентрацию его насыщенного раствора* $c_{\text{н}}$.

Если огнезащитное средство получено в сухом виде, то для определения его растворимости готовят растворы двух концентраций c_1 и c_2 , определяют их плотности ρ_1 и ρ_2 соответственно и получают зависимость $\rho = f(c)$ для данного антипирена. Затем готовят насыщенный раствор антипирена, измеряют его плотность $\rho_{\text{н}}$ и по ней, используя полученную зависимость, находят концентрацию насыщенного раствора $c_{\text{н}}$. Растворимость огнезащитного средства рассчитывают по формуле

$$s = \frac{c_{\text{н}} \cdot 100}{100 - c_{\text{н}}}.$$

При синтезе огнезащитных средств класса аддуктов антипирен, как правило, получают в виде плотного осадка на дне реактора. Для определения растворимости такого продукта (масса сухого вещества

известна) к нему небольшими фиксируемыми порциями добавляють воду при постоянном перемешивании суспензии до полного растворения осадка. Эту операцию следует проводить достаточно медленно, чтобы не пропустить момент полного растворения и не добавить лишнего количества воды. Кроме того, при растворении ряда сухих антипиренов происходит поглощение тепла и, соответственно, снижение температуры, поэтому температуру раствора необходимо контролировать и поддерживать на уровне 20°C. В этом случае растворимость антипирена определяют по формуле

$$s = \frac{m_c \cdot 100}{m_b},$$

где m_c — масса сухого вещества, г; m_b — масса воды, г.

Если огнезащитное средство находится в виде раствора, то для определения растворимости требуется получить насыщенный раствор антипирена. Для этого некоторое количество раствора помещают в выпарную чашку и нагревают на кипящей водяной бане. Необходимо следить за тем, чтобы температура раствора в процессе выпаривания не превышала 60–70°C во избежание термогидролитической деструкции антипирена. Выпаривание раствора проводят до появления осадка. После этого полученный насыщенный раствор охлаждают, измеряют его плотность и по ней находят его концентрацию. По концентрации насыщенного раствора антипирена определяют его растворимость.

Вязкость жидкости — это ее свойство оказывать сопротивление необратимому перемещению одной ее части относительно другой при сдвиге, растяжении и других видах деформации. Вязкость жидкости характеризуют интенсивностью работы, затраченной на осуществление течения жидкости с определенной скоростью. Различают кинематическую и динамическую вязкости жидкости.

Кинематическую вязкость ν растворов огнезащитных средств определяют в капиллярных вискозиметрах типа ВПЖ-3 (ГОСТ 10028-81) по времени прохождения определенного объема раствора через капилляр с определенным диаметром и выражают в м²/с. *Динамическую вязкость* η растворов антипиренов выражают в Па·с и рассчитывают, исходя из их плотности и кинематической вязкости:

$$\eta = \rho \cdot \nu.$$

Кислотность растворов количественно характеризуют с помощью водородного показателя pH. Водородный показатель определя-

ется как десятичный логарифм молярной концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Значение pH может находиться в интервале от 1 до 14. Практически нейтральной считают среду с pH 5,8–7,2. Меньшие значения pH соответствуют кислой среде, большие — щелочной среде.

Значение pH для растворов антипиренов и водных вытяжек из образцов древесных плит определяют с помощью pH-метров-милливольтметров различных марок. Определение pH водной вытяжки образцов древесных плит проводят методами «холодного экстрагирования» и «горячего экстрагирования» по ГОСТ 12523-77 [37].

Метод «холодного экстрагирования»

Метод предназначен для оценки кислотности среды, возникающей в древесных плитах в процессе горячего прессования. То значение pH, которое имел раствор антипирена перед введением в древесные частицы (волокно), в процессе теплового воздействия при прессовании может измениться как за счет собственных превращений огнезащитного средства, так и при взаимодействии антипирена с компонентами древесного комплекса.

Необходимые материалы и оборудование

1. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
2. Калий марганцовокислый (перманганат калия) KMnO_4 марки «хч» (ГОСТ 20490-75).
3. Кислота серная конц. H_2SO_4 марки «хч» (ГОСТ 4204-77).
4. Стаканчики для взвешивания, или бюксы с крышками стеклянные типа СН (ГОСТ 25336-82).
5. Колбы конические лабораторные номинальной вместимостью 250 см^3 (ГОСТ 25336-82).
6. Воронка лабораторная стеклянная диаметром 75 мм, высотой 140 мм (ГОСТ 25336-82).
7. Колба плоскодонная лабораторная номинальной вместимостью 2000 см^3 (ГОСТ 25336-82).
8. Цилиндры мерные лабораторные стеклянные вместимостью 100 и 1000 см^3 (ГОСТ 1770-74).
9. Фильтры обеззоленные (ТУ 6-09-1678-86).
10. Плитка электрическая нагревательная бытовая (ГОСТ 14919-83).
11. pH-метр-милливольтметр типа pH-673M (ТУ 25-05.2757-81).

12. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).

Ход анализа

1500 см³ дистиллированной воды помещают в плоскодонную колбу номинальной вместимостью 2000 см³, нагревают на электрической плитке до кипения и кипятят в течение 5 мин. После этого колбу снимают с плитки и охлаждают на воздухе до комнатной температуры. Затем из колбы отбирают 80–100 см³ дистиллированной воды и измеряют ее значение рН на лабораторном рН-метре. Значение рН прокипяченной дистиллированной воды должно находиться в пределах от 5,9 до 7,2. Если значение рН воды превышает 7,2, то в нее добавляют 1 г перманганата калия KMnO_4 и 1–2 капли концентрированной серной кислоты H_2SO_4 в расчете на 1000 см³ воды и проводят повторное кипячение с последующим охлаждением и определением рН.

Навеску измельченного материала массой порядка 5 г берут в весовом стаканчике (бюксе) и переносят в коническую колбу номинальной вместимостью 250 см³. Затем в нее добавляют 100 см³ подготовленной дистиллированной воды с рН 5,9–7,2 и комнатной температурой и тщательно перемешивают. Колбу закрывают притертой пробкой и выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч при периодическом (через каждые 10–15 мин) встряхивании.

После экстрагирования содержимое колбы фильтруют через стеклянную конусообразную воронку с бумажным фильтром в коническую колбу номинальной вместимостью 250 см³. Значение рН полученного экстракта измеряют на лабораторном рН-метре при комнатной температуре с точностью до 0,1. Время измерения рН должно составлять не менее 30 с.

Для определения рН водной вытяжки образца проводят анализ двух параллельных проб. Допустимое расхождение между результатами параллельных определений составляет 0,2. Если расхождение превышает 0,2, то проводят анализ еще двух проб и при статистической обработке данных используют результаты четырех параллельных определений. Среднее значение рН водной вытяжки образца рассчитывают с точностью до 0,1.

Метод «горячего экстрагирования»

Этим методом выявляются изменения с веществами в процессе изготовления древесноплитных материалов, а также те изменения гидролитического характера, которые могут произойти при воздействии горячего растворителя (воды). В сопоставлении с данными по

холодному экстрагированию эти результаты используют для оценки устойчивости прочно связанного огнезащитного комплекса.

Необходимые материалы и оборудование

1. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
2. Калий марганцовокислый (перманганат калия) KMnO_4 марки «хч» (ГОСТ 20490-75).
3. Кислота серная конц. H_2SO_4 марки «хч» (ГОСТ 4204-77).
4. Стаканчики для взвешивания, или бюксы с крышками стеклянные типа СН (ГОСТ 25336-82).
5. Колбы конические лабораторные номинальной вместимостью 250 см^3 (ГОСТ 25336-82).
6. Воронка лабораторная стеклянная диаметром 75 мм, высотой 140 мм (ГОСТ 25336-82).
7. Колба плоскодонная лабораторная номинальной вместимостью 2000 см^3 (ГОСТ 25336-82).
8. Цилиндры мерные лабораторные стеклянные вместимостью 100 и 1000 см^3 (ГОСТ 1770-74).
9. Холодильник лабораторный стеклянный шариковый с длиной кожуха 200 мм (ГОСТ 25336-82).
10. Трубка хлоркальциевая прямая, или поглотительная трубка (ГОСТ 25336-82).
11. Фильтры обеззоленные (ТУ 6-09-1678-86).
12. Плитка электрическая нагревательная бытовая (ГОСТ 14919-83).
13. Водяная баня.
14. рН-метр-милливольтметр типа рН-673М (ТУ 25-05.2757-81).
15. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).

Ход анализа

Подготовку дистиллированной воды и взятие навесок материала проводят в соответствии с методикой, изложенной выше. Навеску измельченного материала помещают в коническую колбу номинальной вместимостью 250 см^3 , добавляют 100 см^3 горячей (температура $90\text{--}95^\circ\text{C}$) дистиллированной воды с рН 5,9–7,2 и тщательно перемешивают. Колбу закрывают притертой резиновой пробкой с обратным воздушным холодильником и устанавливают ее в кипящую водяную баню, причем уровень воды в бане должен быть несколько выше уровня воды в колбе. В процессе экстрагирования постоянный уровень воды в бане необходимо поддерживать доливанием кипящей во-

ды. Допускается использование песчаной бани. Экстрагирование проводят в течение 1 ч при периодическом (через каждые 10–15 мин) встряхивании.

После экстрагирования колбу снимают с кипящей водяной бани, отсоединяют от нее обратный холодильник, закрывают ее притертой резиновой пробкой с поглотительной трубкой и охлаждают на водяной бане до комнатной температуры. Затем содержимое колбы фильтруют через стеклянную конусообразную воронку с бумажным фильтром в коническую колбу номинальной вместимостью 250 см³. Измерение pH полученного экстракта и определение среднего значения pH водной вытяжки образца проводят по методике «холодного экстрагирования».

4.4. Определение массовой доли фосфора в образцах фотоколориметрическим микрометодом

Содержание в материале фосфора как основного «рабочего» элемента огнезащитных средств важно для корреляции оценки степени огнезащитности древесного композиционного материала, а также для контроля качества процедуры огнезащиты в лабораторных условиях и технологии огнезащиты в производственных условиях. В последнем случае данный показатель используется как арбитражный.

Сущность метода

Метод определения фосфора основан на разложении фосфорсодержащего органического вещества смесью концентрированных хлорной и азотной кислот при нагревании. При этом фосфор переходит в фосфат-ион, который, реагируя с гептамолибдатом аммония в присутствии серной кислоты, образует сложный фосфоромолибденовый комплекс. При взаимодействии с солью Мора фосфоромолибденовый комплекс восстанавливается ионом двухвалентного железа, приобретая ярко-синюю окраску, интенсивность которой измеряют фотоколориметрически с использованием красного светофильтра [26, 90, 130].

Необходимые материалы и оборудование

1. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
2. Кислота хлорная конц. HClO₄ марки «хч» (ТУ 6-09-2878-84).
3. Кислота азотная конц. HNO₃ марки «хч» (ГОСТ 4461-77).
4. Кислота серная конц. H₂SO₄ марки «хч» (ГОСТ 4204-77).

5. Аммоний молибденовокислый 4-водный (гептамолибдат аммония) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «чда» (ГОСТ 3765-78).
6. Аммоний-железо (II) сернокислый (2:1) 6-водный (аммоний-железо (II) сульфат (2:1), или соль Мора) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «чда» (ГОСТ 4208-72).
7. Спирт этиловый технический $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ГОСТ 17299-78).
8. Плитка электрическая нагревательная бытовая (ГОСТ 14919-83).
9. Песчаная баня.
10. Спиртовая горелка (ГОСТ 25336-82).
11. Стаканчики для взвешивания, или бюксы с крышками стеклянные типа СН (ГОСТ 25336-82).
12. Колбы Кьельдаля номинальной вместимостью 15 см^3 (ГОСТ 25336-82).
13. Воронки лабораторные стеклянные диаметром 36 мм, высотой 50 мм (ГОСТ 25336-82).
14. Пипетки лабораторные стеклянные вместимостью 1; 5; 10 и 20 см^3 (ГОСТ 20292-74).
15. Цилиндр мерный лабораторный стеклянный вместимостью 50 см^3 (ГОСТ 1770-74).
16. Колбы мерные лабораторные стеклянные вместимостью 100 см^3 (ГОСТ 1770-74).
17. Фотоэлектроколориметр типа КФК-2-УХЛ 4.2 (ТУ 3-3.1766-82).
18. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).

Ход анализа

Навеску измельченного материала массой 5–10 мг берут в бюксе с точностью до 0,0002 г и переносят в колбу Кьельдаля номинальной вместимостью 15 см^3 . Затем в нее добавляют 1 см^3 концентрированной хлорной кислоты и $0,1 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты. Колбу Кьельдаля нагревают на песчаной бане, помещая установку в вытяжной шкаф. При этом колбу устанавливают в песчаной бане несколько наклонно с целью исключения выбрасывания ее содержимого при кипении. В горло колбы вставляют воронку, для того чтобы пары кислот конденсировались и стекали обратно. После обесцвечивания раствора колбу Кьельдаля снимают с песчаной бани, по стенке добавляют 5 см^3 дистиллированной воды, перемешивают и доводят содержимое колбы до кипения над пламенем спиртовой горелки.

После охлаждения раствора до комнатной температуры его количественно переносят (используя порядка 40 см³ дистиллированной воды из мерного цилиндра вместимостью 50 см³) в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют в нее 8 см³ раствора серной кислоты (1:7), 20 см³ молибденового реактива, перемешивают и выдерживают в течение 5 мин для образования фосфомолибденового комплекса. Затем в колбу добавляют 10 см³ раствора соли Мора, перемешивают, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и выдерживают в течение 15 мин при периодическом перемешивании. При этом раствор приобретает ярко-синюю окраску.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют на фотоэлектроколориметре типа КФК-2-УХЛ 4.2 при длине волны 750 нм (красный светофильтр) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм (маркировка «10.050»). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Массу навески анализируемого материала следует подбирать таким образом, чтобы измеряемое значение оптической плотности раствора находилось в пределах 0,1–0,5. Массу фосфора в навеске, мкг, находят по формуле

$$m = \frac{D - 0,03875}{0,00245},$$

где D — оптическая плотность раствора.

Массовую долю фосфора в пробе анализируемого материала выражают в процентах и вычисляют с точностью 0,01% по формуле

$$P = \frac{m}{g} \cdot 100,$$

где m — масса фосфора в навеске, мкг; g — масса абс. сух. навески материала, мг.

Для определения массовой доли фосфора в материале проводят анализ как минимум пяти параллельных проб. Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений составляет 0,3%.

Приготовление реактивов

1. Раствор серной кислоты (1:7).

Концентрированную серную кислоту в количестве 125 см³ добавляют к 800 см³ дистиллированной воды в фарфоровой кружке номинальной вместимостью 1000 см³, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Полученный раствор переносят в мерную

колбу вместимостью 1000 см³ и доводят его объем дистиллированной водой до метки.

2. Молибденовый реактив.

Концентрированную серную кислоту в количестве 250 см³ добавляют к 700 см³ дистиллированной воды в фарфоровой кружке номинальной вместимостью 1000 см³, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 2000 см³. Навеску гептамолибдата аммония массой 100 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют в нее дистиллированную воду, перемешивают суспензию до полного растворения и доводят объем раствора до метки. Полученный раствор гептамолибдата аммония переносят в мерную колбу вместимостью 2000 см³ с раствором серной кислоты, перемешивают и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор хранят в холодильнике.

3. Раствор соли Мора.

Навеску соли Мора массой 10 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют дистиллированную воду, перемешивают суспензию до полного растворения и доводят объем раствора до метки. Раствор готовят в день употребления.

Порядок работы с фотоэлектроколориметром типа КФК-2-УХЛ 4.2 [55]

1. Вставить вилку прибора в розетку электрической сети (220 В) и нажать кнопку «СЕТЬ».

2. Открыть крышку кюветного отделения и произвести прогрев прибора в течение 30 мин.

3. С помощью переключателя «СВЕТОФИЛЬТРЫ» установить длину волны 750 нм.

4. Переключатель «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» поставить в положение «1» по красной шкале, ручку «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» — в крайнее левое положение.

5. Открыть крышку кюветного отделения и убедиться в том, что стрелка прибора показывает 0 по шкале коэффициентов пропускания $T, \%$.

6. Залить в одну кювету исследуемый раствор, а в другую — раствор сравнения (дистиллированную воду).

7. Установить кюветы в кюветном отделении таким образом, чтобы кювета с исследуемым раствором находилась в ближней ячейке, а кювета с раствором сравнения — в дальней ячейке.

8. Закрыть крышку кюветного отделения и поставить его рычаг в положение «1». Кювета с раствором сравнения находится в световом пучке. С помощью ручек «УСТАНОВКА 100», сначала «ГРУБО», а затем «ТОЧНО» установить стрелку прибора на 0 по шкале оптической плотности D ($T = 100\%$).

9. Перевести рычаг кюветного отделения в положение «2». Кювета с исследуемым раствором находится в световом пучке. Снять показание оптической плотности исследуемого раствора по шкале D .

10. После окончания работы извлечь кюветы из кюветного отделения, тщательно промыть их дистиллированной водой и протереть фильтровальной бумагой. Закрыть крышку кюветного отделения и полностью обесточить прибор.

4.5. Определение массовой доли азота в образцах по методу Кьельдаля

Массовая доля азота в материале в сочетании с массовой долей фосфора определяется для оценки синергизма между этими «рабочими» элементами, а также для проверки качества синтеза огнезащитных средств класса аддуктов, таких как амидофосфат КМ, фосфорамид ФКМ и др. Кроме того, метод может быть включен в технические условия на другие фосфоразотсодержащие антипирены для контроля их производства.

Сущность метода

Метод определения азота основан на разложении азотсодержащего органического вещества концентрированной серной кислотой при нагревании в присутствии катализаторов (сульфат калия, сульфат меди, оксид ртути). При этом азот переходит в аммиак, который связывается серной кислотой в гидросульфат аммония. При взаимодействии с щелочью (гидроксидом натрия) гидросульфат аммония разлагается с выделением аммиака, который отгоняется с паром и поглощается отмеренным количеством титрованного раствора соляной кислоты. Остаток соляной кислоты оттитровывают раствором гидроксида натрия [54].

Необходимые материалы и оборудование

1. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
2. Кислота серная конц. H_2SO_4 марки «хч» (ГОСТ 4204-77).
3. Калий серноокислый (сульфат калия) K_2SO_4 марки «хч» (ГОСТ 4145-74).

4. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди (II)) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «хч» (ГОСТ 4165-78).
5. Ртуть (II) оксид красная HgO марки «чда» (ТУ 6-09-3927-75).
6. Гидроксид натрия NaOH марки «хч» (ГОСТ 4328-77).
7. Натрий серноватисто-кислый 5-водный (тиосульфат натрия) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «чда» (ГОСТ 27068-86).
8. Стандарт-титр «натрий гидроокись, 0,1 н.» (ТУ 6-09-2540-72).
9. Стандарт-титр «соляная кислота, 0,1 н.» (ТУ 6-09-2540-72).
10. Метилловый красный водорастворимый (4'-(Диметиламино)азобензол-2-карбоновой кислоты натриевая соль) $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COONa}$ марки «чда» (ТУ 6-09-4070-75).
11. Метиленовый голубой (N, N, N', N'-Тетраметилтионин хлористый 3-водный) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки «чда» (ТУ 6-09-29-76).
12. Этанол (спирт этиловый) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ марки «хч» (ТУ 6-09-1710-77).
13. Индикаторная бумага лакмусовая красная (ТУ 6-09-3403-78).
14. Плитка электрическая нагревательная бытовая (ГОСТ 14919-83).
15. Песчаная баня.
16. Колбонагреватель.
17. Стаканчики для взвешивания, или бюксы с крышками стеклянные типа СН (ГОСТ 25336-82).
18. Колбы Кьельдаля номинальной вместимостью 15 см^3 (ГОСТ 25336-82).
19. Пипетки лабораторные стеклянные вместимостью 5 и 10 см^3 (ГОСТ 20292-74).
20. Воронки лабораторные стеклянные диаметром 36 мм, высотой 50 мм (ГОСТ 25336-82).
21. Колба круглодонная лабораторная номинальной вместимостью 500 см^3 (ГОСТ 25336-82).
22. Цилиндры мерные лабораторные стеклянные вместимостью 50 и 100 см^3 (ГОСТ 1770-74).
23. Холодильник лабораторный стеклянный с прямой трубкой с длиной кожуха 300 мм (ГОСТ 25336-82).
24. Переход с одной горловиной, каплеуловитель с отводной трубкой, алонж изогнутый (ГОСТ 25336-82).
25. Колбы конические лабораторные номинальной вместимостью 100 см^3 (ГОСТ 25336-82).
26. Капельница стеклянная номинальной вместимостью 50 см^3 (ГОСТ 25336-82).

27. Бюретки лабораторные стеклянные с одноходовым краном номинальной вместимостью 10 см^3 (ГОСТ 20292-74).

28. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания $0,0001\text{ г}$ (ГОСТ 24104-88).

Ход анализа

Навеску измельченного материала массой порядка 100 мг берут в весовом стаканчике (бюксе) с точностью до $0,0002\text{ г}$ и переносят в колбу Кьельдаля номинальной вместимостью 15 см^3 . В нее добавляют катализаторы — «тесную смесь» (сульфат меди и сульфат калия в массовом соотношении 1:5) и оксид ртути «на кончике ножа», а затем 5 см^3 концентрированной серной кислоты. Колбу Кьельдаля нагревают на песчаной бане, помещая установку в вытяжной шкаф. При этом колбу устанавливают в песчаной бане несколько наклонно с целью исключения выбрасывания ее содержимого при кипении. В горло колбы вставляют воронку, для того чтобы пары серной кислоты конденсировались и стекали обратно в колбу. После обесцвечивания раствора колбу Кьельдаля снимают с песчаной бани, дают охладиться до комнатной температуры, осторожно по стенке добавляют 10 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Если необходимо прервать анализ до следующего дня, колбу закрывают пробкой во избежание потерь аммиака.

Содержимое колбы Кьельдаля количественно переносят (используя $100\text{--}150\text{ см}^3$ дистиллированной воды) в круглодонную колбу номинальной вместимостью 500 см^3 (перегонную колбу) и приливают по стенке 50 см^3 33%-го раствора гидроксида натрия с добавкой тиосульфата натрия. Для предохранения от толчков в перегонную колбу помещают несколько кусочков стеклянных трубочек.

Перегонную колбу устанавливают на колбонагреватель и через переход и каплеуловитель соединяют с прямым холодильником. К холодильнику через алонж присоединяют коническую колбу номинальной вместимостью 100 см^3 (приемную колбу), содержащую точно отмеренные из бюретки 10 см^3 $0,1\text{ н.}$ раствора соляной кислоты с 2–3 каплями 0,15%-го водно-спиртового раствора смешанного индикатора (метилоранж и метиленовый голубой в массовом соотношении 2:1). При этом конец алонжа должен быть погружен в раствор кислоты в приемной колбе.

Включают колбонагреватель и подачу воды в холодильник, доводят смесь до кипения и производят отгонку аммиака с парами воды в приемную колбу с соляной кислотой. Отгонку заканчивают тогда, когда проба конденсата парогазовых продуктов из алонжа на красной

лакмусовой бумаге покажет отсутствие в отгоне аммиака (бумага не будет окрашиваться в синий цвет). После окончания отгонки приемную колбу отсоединяют от установки, добавляют в нее еще 2–3 капли раствора смешанного индикатора и титруют остаток соляной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в зеленую.

Массовую долю азота в пробе анализируемого материала выражают в процентах и вычисляют с точностью 0,01% по формуле

$$N = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 1,4}{g} \cdot 100,$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, см³; V_2 — объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование, см³; 1,4 — количество мг азота, соответствующее 1 см³ 0,1 н. раствора соляной кислоты; g — масса абс. сух. навески материала, мг.

Для определения массовой доли азота в материале проводят анализ как минимум пяти параллельных проб. Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений составляет 0,3%.

Приготовление реактивов

1. Катализатор «тесная смесь».

Навески сухого сульфата меди массой 30 г и сухого сульфата калия массой 150 г помещают в фарфоровую ступку с наружным диаметром 100 мм и растирают пестиком до получения однородного порошка светло-голубого цвета. «Тесную смесь» хранят в склянке с притертой пробкой.

2. 33%-й раствор гидроксида натрия с добавкой тиосульфата натрия.

Навески гидроксида натрия массой 448,8 г и тиосульфата натрия массой 44,9 г помещают в фарфоровую кружку номинальной вместимостью 1500 см³, добавляют 910 см³ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и охлаждают до комнатной температуры.

3. 0,15%-й раствор смешанного индикатора в 60%-м этиловом спирте.

Этиловый спирт (96%-й) в количестве 63 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Навеску метилового красного массой 0,1 г помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 60%-й раствор этилового спирта из мерной колбы,

перемешивают до полного растворения и доводят объем раствора до метки. Навеску метиленового голубого массой 0,05 г помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 60%-й раствор этилового спирта из мерной колбы, перемешивают до полного растворения и доводят объем раствора до метки.

Полученные водно-спиртовые растворы метилового красного и метиленового голубого переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и перемешивают. Часть готового раствора смешанного индикатора переливают в капельницу номинальной вместимостью 50 см³.

4.6. Определение степени закрепления огнезащитного средства и «рабочих» элементов в материале

Стабильность огнезащитной обработки во времени имеет большое значение с точки зрения оценки долговечности древесного композиционного материала и возможности потери огнезащитности в условиях температурно-влажностных изменений среды. Вместе с тем экстракция измельченных образцов материала неполярным органическим растворителем, холодной водой и горячей водой позволяют дифференцировать глубину взаимодействия модифицирующих составов с древесным веществом как функцию теплового воздействия. Возможно, по этому показателю следует оптимизировать режимы горячего прессования и термической обработки при некотором ущербе для базовых физико-механических показателей огнезащитной продукции. При этом необходимо убедиться, что экстракция препаратов проводится исчерпывающе, для чего предусмотрена качественная проба на экстрагируемые элементы.

Исчерпывающая экстракция этиловым эфиром

Экстракция неполярным органическим растворителем позволяет механически удалить антипирены, не закрепленные в изготовленной древесной плите. Экстракция проводится на измельченных образцах древесноплитного материала с тем, чтобы обеспечить быстрое и надежное извлечение огнезащитного средства.

Необходимые материалы и оборудование

1. Эфир этиловый технический (диэтиловый эфир) (C₂H₅)₂O (ГОСТ 6265-74).
2. Кальций хлористый обезвоженный (хлорид кальция) CaCl₂ марки «ч» (ТУ 6-09-4711-81).

3. Стаканчики для взвешивания, или бюксы с крышками стеклянные типа СН (ГОСТ 25336-82).
4. Колба плоскодонная лабораторная номинальной вместимостью 250 см³ (ГОСТ 25336-82).
5. Насадка для экстрагирования (насадка Сокслета) номинальной вместимостью 100 см³ (ГОСТ 25336-82).
6. Цилиндр мерный лабораторный стеклянный вместимостью 250 см³ (ГОСТ 1770-74).
7. Холодильник лабораторный стеклянный спиральный с наружным охлаждением с длиной кожуха 200 мм (ГОСТ 25336-82).
8. Эксикатор лабораторный стеклянный с диаметром корпуса 190 мм (ГОСТ 25336-82).
9. Бумага фильтровальная лабораторная (ГОСТ 12026-76).
10. Водяная баня с регулированием температуры.
11. Шкаф сушильный лабораторный.
12. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).

Ход анализа

Навеску измельченного материала массой 4–5 г помещают в высушенную до постоянной массы гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги. Гильзу с навеской помещают в насадку для экстрагирования (насадку Сокслета) номинальной вместимостью 100 см³, причем уровень древесных частиц в гильзе должен быть на 10–15 мм ниже уровня сифонной трубки. В плоскодонную колбу номинальной вместимостью 250 см³ наливают 200 см³ этилового эфира, присоединяют к колбе насадку для экстрагирования с гильзой, а к ней обратный холодильник. Все части аппарата для экстрагирования должны быть соединены шлифами.

Аппарат ставят на водяную баню, подают воду в обратный холодильник и включают нагрев бани. Температура воды в бане должна составлять 50–55°C. Скорость подачи воды в холодильник должна обеспечивать полную конденсацию паров растворителя. В процессе экстрагирования постоянное количество растворителя в аппарате необходимо поддерживать добавлением свежих порций эфира через верхний конец трубки холодильника. Экстрагирование проводят в течение 8 ч при энергичном кипении растворителя (сливы через сифонную трубку должны происходить примерно через каждые 10 мин). Затем аппарат снимают с водяной бани и отсоединяют насадку для экстрагирования от колбы и холодильника. Гильзу с навеской извлекают из насадки и сушат в сушильном шкафу при температуре

$60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, а затем при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ, извлекаемых этиловым эфиром, выражают в процентах и находят как потерю массы навески при экстракции с точностью 0,1% по формуле

$$\Delta m_3 = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

где g — масса абс. сух. навески материала, г; m_1 — масса гильзы с навеской после высушивания, г; m — масса пустой гильзы, г.

Для определения массовой доли веществ, извлекаемых этиловым эфиром, проводят анализ не менее, чем двух параллельных проб. Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений составляет 0,5%.

Исчерпывающая экстракция холодной водой

Воздействие холодной воды на измельченные препараты древесной плиты затрагивает слабо закрепленные компоненты огнезащитного комплекса. Вода выступает в качестве полярного растворителя и таким образом в дополнение к экстракции этиловым эфиром экстрагирует слабо связанные компоненты огнезащитных средств.

Необходимые материалы и оборудование

1. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
2. Кальций хлористый обезвоженный (хлорид кальция) CaCl_2 марки «ч» (ТУ 6-09-4711-81).
3. Стаканчики для взвешивания, или бюксы с крышками стеклянные типа СН (ГОСТ 25336-82).
4. Стакан лабораторный стеклянный номинальной вместимостью 600 см^3 (ГОСТ 25336-82).
5. Цилиндр мерный лабораторный стеклянный вместимостью 500 см^3 (ГОСТ 1770-74).
6. Стеклянная палочка.
7. Воронка фильтрующая (стеклянный пористый фильтр) с диаметром фильтра 40 мм (ГОСТ 25336-82).
8. Колба с тубусом (колба Бунзена) номинальной вместимостью 1000 см^3 (ГОСТ 25336-82).
9. Насос водоструйный (ГОСТ 25336-82).
10. Эксикатор лабораторный стеклянный с диаметром корпуса 190 мм (ГОСТ 25336-82).
11. Термостат водяной лабораторный.

12. Шкаф сушильный лабораторный.

13. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).

Ход анализа

Навеску измельченного материала массой около 2 г помещают в стеклянный стакан номинальной вместимостью 600 см³, добавляя 400 см³ дистиллированной воды с комнатной температурой и тщательно перемешивают. Смесь выдерживают при этой температуре (стакан со смесью помещают в водяной термостат) в течение 48 ч при периодическом перемешивании. Затем древесные частицы отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре с отсосом и промывают 400 см³ дистиллированной воды с комнатной температурой. Фильтр с древесными частицами сушат в сушильном шкафу при температуре 103 ± 2°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в холодной воде, выражают в процентах и находят как потерю массы навески при экстракции с точностью 0,1% по формуле

$$\Delta m_x = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

где g — масса абс. сух. навески материала, г; m_1 — масса фильтра с осадком после высушивания, г; m — масса пустого фильтра, г.

Для определения массовой доли веществ, растворимых в холодной воде, проводят анализ не менее чем двух параллельных проб. Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений составляет 0,5%.

Исчерпывающая экстракция горячей водой

Экстракция препаратов древесной плиты горячей водой предполагает гидролитическое разрушение огнезащитного комплекса без затрагивания химически связанных элементов. В целом результаты экспериментов по экстракции должны рассматриваться как единый прием дифференцирования косвенного определения типов связи (механическая, слабая, прочная). По этим результатам при необходимости должны проводиться более тонкие исследования.

Необходимые материалы и оборудование

1. Вода дистиллированная (ГОСТ6709-72).

2. Кальций хлористый обезвоженный (хлорид кальция) CaCl_2 марки «ч» (ТУ 6-09-4711-81).
3. Стаканчики для взвешивания, или бюксы с крышками стеклянные типа СН (ГОСТ 25336-82).
4. Колбы конические лабораторные номинальной вместимостью 250 cm^3 (ГОСТ 25336-82).
5. Цилиндры мерные лабораторные стеклянные вместимостью 100 и 500 cm^3 (ГОСТ 1770-74).
6. Холодильник лабораторный стеклянный шариковый с длиной кожуха 200 мм (ГОСТ 25336-82).
7. Воронка фильтрующая (стеклянный пористый фильтр) с диаметром фильтра 40 мм (ГОСТ 25336-82).
8. Колба с тубусом (колба Бунзена) номинальной вместимостью 500 cm^3 (ГОСТ 25336-82).
9. Насос водоструйный (ГОСТ 25336-82).
10. Эксикатор лабораторный стеклянный с диаметром корпуса 190 мм (ГОСТ 25336-82).
11. Плитка электрическая нагревательная бытовая (ГОСТ 14919-83).
12. Водяная баня.
13. Шкаф сушильный лабораторный.
14. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).

Ход анализа

Навеску измельченного материала массой около 2 г помещают в коническую колбу номинальной вместимостью 250 cm^3 , добавляют 100 cm^3 дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Колбу закрывают притертой резиновой пробкой с обратным водяным холодильником и устанавливают ее в кипящую водяную баню, причем уровень воды в бане должен быть несколько выше уровня воды в колбе. В процессе экстрагирования постоянный уровень воды в бане необходимо поддерживать доливанием кипящей воды. Экстрагирование проводят в течение 3 ч. Затем колбу снимают с кипящей водяной бани, отсоединяют обратный холодильник, отфильтровывают древесные частицы на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре с отсосом и промывают их тройным объемом горячей (температура 90–95°C) дистиллированной воды. Фильтр с древесными частицами сушат в сушильном шкафу при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в горячей воде, выражают в процентах и находят как потерю массы навески при экстракции с точностью 0,1% по формуле

$$\Delta m_r = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

где g — масса абс. сух. навески материала, г; m_1 — масса фильтра с осадком после высушивания, г; m — масса пустого фильтра, г.

Для определения массовой доли веществ, растворимых в горячей воде, проводят анализ не менее чем двух параллельных проб. Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений составляет 0,5%.

Степень закрепления огнезащитного средства в образце выражают в процентах и находят как содержание огнезащитного средства после экстракции A_1 , отнесенное к исходному A , с точностью до 0,1%:

$$\Delta A = \frac{A_1}{A} \cdot 100.$$

Массовую долю огнезащитного средства в исходном образце выражают в процентах и определяют как привес при обработке с точностью до 0,1%:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \cdot 100,$$

где m_1 — масса абс. сух. образца до пропитки, г; m_2 — масса абс. сух. пропитанного образца, г.

Массовую долю огнезащитного средства в образце после экстракции выражают в процентах и вычисляют с точностью до 0,1% по формуле

$$A_1 = \frac{g \cdot \frac{A}{100} - (g - g_1)}{g_1} \cdot 100,$$

где g — масса абс. сух. образца до экстракции, г; g_1 — масса абс. сух. образца после экстракции, г.

Степень закрепления фосфора в образце выражают в процентах и находят как содержание фосфора после экстракции P_1 , отнесенное к исходному P , с точностью до 0,1%:

$$\Delta P = \frac{P_1}{P} \cdot 100.$$

Степень закрепления азота в образце выражают в процентах и находят как содержание азота после экстракции N_1 , отнесенное к исходному N , с точностью до 0,1%:

$$\Delta N = \frac{N_1}{N} \cdot 100.$$

5. КЛАССИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

На основании обобщения результатов испытаний, которыми воспользовался исследователь, и которые оказались достаточными для принятия решения о соответствии достигнутых требований по огнезащите, выполняется следующий заключительный этап. На этом этапе на пилотной установке изготавливают разработанный древесный композиционный материал, из него выпиливают или собирают стандартные образцы для проведения заключительных классификационных огневых испытаний в сертифицированных организациях. При получении положительных результатов в так называемой «шахтной печи» проводят последующие испытания по определению показателя токсичности продуктов горения и коэффициента дымообразования.

На этом этапе, как правило, должен быть определен потребитель, заинтересованный в разработке и организации производства древесных композиционных материалов пониженной горючести. Этому потребителю на основании коммерческого договора исследователи передают результаты разработки и, если оформлены права на интеллектуальную собственность, то заключается лицензионное соглашение на ее использование. Обязательным является проведение испытаний по ГОСТ 30244-94 и НПБ 244-97 во избежание нарушения прав разработчиков и недобросовестного использования результатов.

Классификационная оценка созданных объектов служит, с одной стороны, оценкой рентабельности проведенных исследований и профессиональности выполненной НИР, а с другой, открывает дорогу созданному древесному композиционному материалу в новую область применения, в организацию его промышленного производства.

5.1. Испытание строительных материалов на горючесть по методу «шахтной печи»

При передаче образцов древесных композиционных материалов на испытание разработчик должен подготовить образцы стандартных размеров длиной 1000 мм, что возможно при изготовлении опытной партии материала в промышленных условиях. В отдельных случаях можно изготовить материал на пилотной установке с тем, чтобы набрать образцы необходимой длины из 2–3 образцов и скрепить их металлическими иглами.

Сущность метода

Метод «шахтной печи» по ГОСТ 30244-94 [44] и НПБ 244-97 [94] предназначен для испытания горючих строительных материалов в целях определения их групп горючести. Метод применяют для всех однородных и слоистых горючих строительных материалов, в том числе используемых в качестве отделочных и облицовочных, а также лакокрасочных покрытий. Сущность метода заключается в создании температурных условий горения исследуемого материала и оценке его поведения в этих условиях. С этой целью образец материала подвергают огневому воздействию внутри печи, что затрудняет рассеивание тепла и позволяет воспроизвести самостоятельное горение материалов.

Аппаратура

Для испытаний используют установку (рис. 5.1), основную часть которой составляют вертикальная камера сжигания («шахтная печь»), выполненная из огнеупорного кирпича, и стальной держатель образца, в котором закрепляются 4 образца материала. Источником зажигания служит газовая горелка. Система подачи воздуха состоит из вентилятора, ротаметра и диафрагмы и обеспечивает поступление в нижнюю часть камеры сжигания равномерно распределенного по ее сечению воздуха в количестве $10 \pm 1,0 \text{ м}^3/\text{мин}$. В верхней части камеры сжигания установлены 4 термопары для измерения температуры отходящих газов. Вентиляционная система для удаления продуктов сгорания состоит из зонта, устанавливаемого над газоотводной трубой, воздуховода и вентиляционного насоса.

Подготовка к испытаниям

Для каждого испытания из древесноплитного материала вырезают 12 образцов длиной 1000 и шириной 190 мм. Толщина образцов должна соответствовать толщине материала, применяемого в реальных условиях, но не более 70 мм. Образцы предварительно кондиционируют в нормальных условиях, после чего взвешивают.

Проведение испытаний

Для каждого материала проводят 3 испытания, каждое из которых заключается в одновременном испытании 4 образцов материала. Для проверки системы измерения температуры дымовых газов при закрытой дверце камеры сжигания включают измерительные приборы и подачу воздуха. Отклонение показаний каждой из 4 термопар от

их среднего арифметического значения должно составлять не более 5°C.

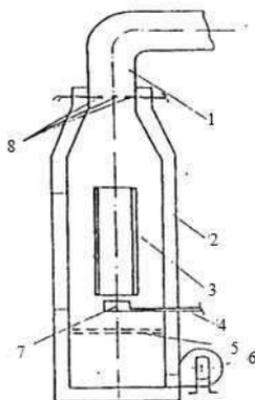


Рис. 5.1

Схема установки для испытаний строительных материалов на горючесть по ГОСТ 30244-94:

1 — дымоход; 2 — шахтная печь; 3 — образец; 4 — газопровод; 5 — диафрагма; 6 — вентиляционная система; 7 — газовая горелка; 8 — термопары.

Образцы закрепляют в держателе и вводят в камеру сжигания. Включают измерительные приборы, подачу воздуха, вытяжную вентиляцию, газовую горелку и закрывают дверцу камеры. Продолжительность воздействия источника зажигания на образец составляет 10 мин. При этом фиксируют температуру дымовых газов T . После выключения газовой горелки при наличии пламени или признаков тления образца фиксируют продолжительность самостоятельного горения и (или) тления $\tau_{ст}$.

После остывания образцов до температуры окружающей среды выключают подачу воздуха, вытяжную вентиляцию, измерительные приборы и извлекают образцы из камеры сжигания. Измеряют длину неповрежденной части образцов, то есть той части, которая не сгорела и не обуглилась ни на поверхности, ни внутри. Результат измерения округляют до 1 см. Неповрежденную часть образцов, оставшуюся на держателе, взвешивают. Точность определения остаточной массы образцов должна составлять не менее 1% от начальной массы образцов.

Оценка результатов

Степень повреждения образца по длине при горении выражают в процентах по формуле

$$S_L = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \cdot 100,$$

где L_1 — длина образца до испытания, г; L_2 — длина образца после испытания, г.

Степень повреждения образца по массе при горении выражают в процентах по формуле

$$S_m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 — масса образца до испытания, г; m_2 — масса образца после испытания, г.

По результатам испытаний материалы подразделяют на четыре группы горючести: Г1, Г2, Г3 и Г4 в соответствии с таблицей 5.1.

Таблица 5.1

Классификация материалов по горючести

Группа горючести материалов	Параметры горючести			
	$T, ^\circ\text{C}$	$S_L, \%$	$S_m, \%$	$t_{gr}, \text{с}$
Г1 слабогорючие	≤ 135	≤ 65	≤ 20	0
Г2 умеренногорючие	≤ 235	≤ 85	≤ 50	≤ 30
Г3 нормальногорючие	≤ 450	> 85	≤ 50	≤ 300
Г4 сильногорючие	> 450	> 85	> 50	> 300

5.2. Метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения материалов

Горючесть древесных композиционных материалов является основополагающим качеством, однако при комплексной оценке пожарной опасности материала определяют также токсичность продуктов его горения как статистически наиболее частую причину гибели людей на пожарах.

Сущность метода

Сущность метода испытания по ГОСТ 12.1.044-89 [33] заключается в сжигании образца исследуемого материала в камере сгорания при заданной плотности теплового потока и установлении зависимости летального эффекта газообразных продуктов горения от массы образца, отнесенной к единице объема воздуха экспозиционной камеры. По результатам эксперимента рассчитывают относительное количество материала, вызывающее гибель 50% животных.

Аппаратура

Схема установки для определения показателя токсичности материалов приведена на рисунке 5.2. Камера сгорания вместимостью $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ вынесена за пределы экспозиционной камеры и соединена с ней рукавами. В камере установлены экранированный электроннагревательный излучатель и держатель образца в виде металлической рамки с закрепленным в ней асбоцементным поддоном. Поддон имеет углубление для размещения вкладыша с образцом материала. Экспозиционная камера снабжена наблюдательным окном и состоит из стационарной и подвижной секций.

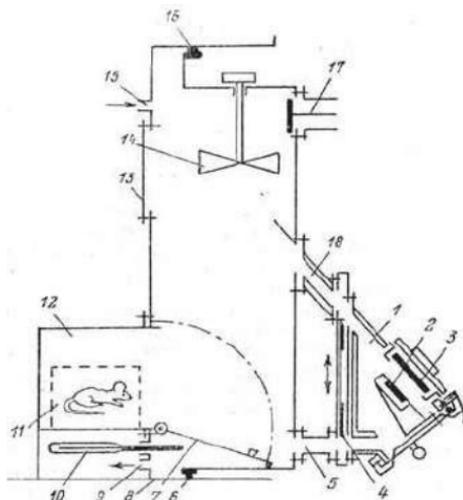


Рис. 5.2

Схема установки для определения показателя токсичности материалов по ГОСТ 12.1.044-89:

1 — камера сгорания; 2 — держатель образца; 3 — электроннагревательный излучатель; 4 — заслонки; 5, 18 — переходные рукава; 6 — стационарная секция экспозиционной камеры; 7 — дверца предкамеры; 8 — подвижная секция экспозиционной камеры; 9, 15 — штуцеры; 10 — термометр; 11 — клетка для подопытных животных; 12 — предкамера; 13 — предохранительная мембрана; 14 — вентилятор; 16 — резиновая прокладка; 17 — клапан продувки.

Подготовка к испытаниям

Для испытаний из древесноплитного материала выпиливают не менее 10 образцов размером 40×40 мм и фактической толщиной, но не более, 10 мм. Образцы кондиционируют в лабораторных условиях в течение не менее 48 ч и взвешивают с погрешностью не более

$\pm 0,1$ г. В каждом опыте используют не менее 8 белых мышей массой около 20 г.

Проведение испытаний

Испытания образцов проводят в одном из двух режимов — в режиме тления (термоокислительного разложения) или в режиме пламенного горения, а именно в режиме, способствующем выделению более токсичных смесей летучих веществ. Режим пламенного горения обеспечивается при температуре испытания 750°C (плотность падающего теплового потока 65 кВт/м^2). Критерием выбора режима основных испытаний служит наибольшее число летальных исходов в сравниваемых группах животных.

Нагнетают воздух в надувную прокладку до давления 0,6 МПа, подают воду для охлаждения излучателя, включают излучатель. Образец материала помещают во вкладыш. Клетку с животными устанавливают в предкамере, наружную дверцу которой закрывают. После выхода излучателя на режим (через 3 мин после его включения) открывают заслонки переходных рукавов и дверцу камеры сгорания. Вкладыш с образцом быстро помещают в держатель, закрывают дверцу камеры сгорания и отмечают время начала экспозиции животных в токсической среде. Продолжительность экспозиции составляет 30 мин. По истечении времени экспозиции открывают клапан продувки, заслонки переходных рукавов и наружную дверцу предкамеры. Установку вентилируют не менее 10 мин. Регистрируют число погибших и выживших животных.

При проведении основных испытаний в установленном режиме находят ряд значений зависимости токсического действия продуктов горения от величины отношения массы образца к объему установки. Для получения токсических эффектов ниже и выше уровня 50% летальности изменяют объем экспозиционной камеры при постоянных размерах образцов материалов. В том случае, если масса образца не позволяет получить уровень летальности порядка 50%, допускается уменьшить размеры образца или увеличить их до (40×40) мм и толщину до 20 мм.

Оценка результатов

Полученный ряд значений зависимости летальности от относительной массы образца материала используют для расчета показателя токсичности продуктов горения H_{CL50} , г/м^3 , — отношение массы образца к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают

гибель 50% подопытных животных. Значение H_{CL50} рассчитывают по нескольким результатам, выходя на принятый критерий по результатам варьирования массой образцов, а также по числу погибших животных (в %).

По значению показателя токсичности материалы подразделяют на четыре класса опасности: T1, T2, T3 и T4 в соответствии с таблицей 5.2.

Таблица 5.2

Классификация материалов по токсичности продуктов горения

Класс опасности	Обозначение класса	$H_{150}, \text{г/м}^3$
Малоопасные	T1	> 120
Умеренноопасные	T2	40–120
Высокоопасные	T3	13–40
Чрезвычайноопасные	T4	< 13

5.3. Метод экспериментального определения коэффициента дымообразования твердых веществ и материалов

Отрицательная роль дыма в условиях пожара связана с возникновением паники, ухудшением ориентирования при эвакуации и поражением дыхательных путей. Огнезащита древесных материалов с использованием фосфоразотсодержащих соединений, как правило, существенно уменьшает дымообразование материалов при сравнительно небольшом расходе антипиренов.

Сущность метода

Сущность метода испытания по ГОСТ 12.1.044-89 [33] заключается в установлении начального и конечного значений светопропускания, изменение которого вызвано повышением оптической плотности среды в результате появления дыма, образующегося при горении или тлении известного количества испытуемого материала и распределенного в известном объеме воздуха.

Аппаратура

Схема установки для определения коэффициента дымообразования приведена на рисунке 5.3. Камера сгорания вместимостью $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ содержит электронагревательную панель и держатель образца, закрепленный на дверце камеры сгорания. В держателе установлен вкладыш, в центре которого имеется углубление для размещения лодочки с образцом. Над держателем образца установлена запальная

газовая горелка. В камере сгорания имеются верхнее и нижнее отверстие, соединяющие ее с камерой измерений. Камера измерений размерами 800×800×800 мм имеет в верхней стенке отверстие для возвратного клапана продувки, источника света и предохранительной мембраны; на боковой стенке — вентилятор; в днище — отверстие для приемника света и возвратного клапана продувки.

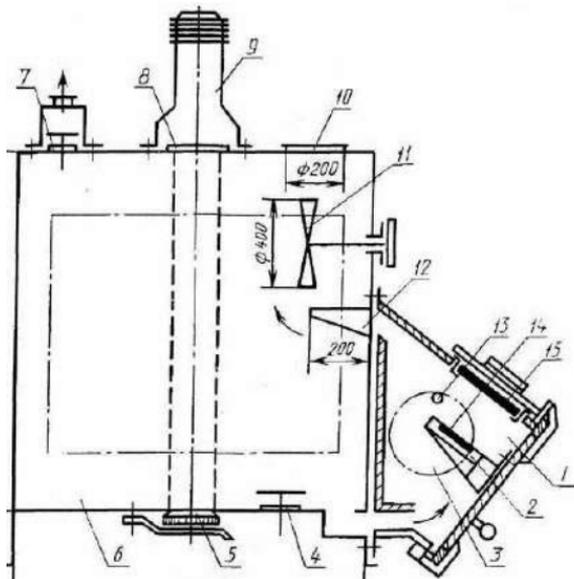


Рис. 5.3

Схема установки для определения коэффициента дымообразования по ГОСТ 12.1.044-89:

1 — камера сгорания; 2 — держатель образца; 3 — окно из кварцевого стекла; 4, 7 — клапаны продувки; 5 — приемник света; 6 — камера измерений; 8 — кварцевое стекло; 9 — источник света; 10 — предохранительная мембрана; 11 — вентилятор; 12 — направляющий козырек; 13 — запальная горелка; 14 — вкладыш; 15 — электронагревательная панель.

Фотометрическая система состоит из источника и приемника света. Источник света (гелий-неоновый лазер) крепится на верхней стенке камеры измерений, приемник света (фотодиод) расположен в днище камеры. Между источником света и камерой измерений установлено защитное кварцевое стекло, нагреваемое электроспиралью до температуры 120–140°C. Фотометрическая система обеспечивает измерение светового потока в рабочем диапазоне светопропускания от 2 до 90% с погрешностью не более 10%.

Подготовка к испытаниям

Для испытаний из древесноплитного материала выпиливают 10–15 образцов размером 40×40 мм и фактической толщиной, но не более 10 мм. Образцы выдерживают при комнатной температуре в течение не менее 48 ч и взвешивают с погрешностью не более ±0,01 г.

Проведение испытаний

Испытания образцов проводят в двух режимах: в режиме тления (без инициирующего пламени) и в режиме горения (с инициирующим пламенем высотой 10–15 мм). Включают электропитание установки в таком режиме, чтобы плотность теплового потока, падающего на образец, составляла 35 кВт/м². Включают источник и приемник света. Устанавливают начальное значение светопропускания, соответствующее верхнему пределу измерений регистрирующего прибора и принимаемому на 100%.

Образец материала помещают в лодочку, ее устанавливают в держатель и закрывают камеру сгорания. Испытание прекращают при достижении минимального значения светопропускания. В случае самовоспламенения образца при испытании в режиме тления плотность теплового потока снижают. По окончании испытания лодочку с остатками образца вынимают из камеры сгорания и вентилируют установку до достижения исходного значения светопропускания в камере измерений. В каждом режиме испытывают по 5 образцов.

Оценка результатов

На основе результатов испытаний определяют коэффициент дымообразования D_m — показатель, характеризующий оптическую плотность дыма, образующегося при пламенном горении или термоокислительной деструкции (тлении) определенного количества твердого материала в условиях специальных испытаний.

Коэффициент дымообразования выражают в м²/кг и вычисляют по следующей формуле:

$$D_m = \frac{V}{L \cdot m} \lg \frac{T_0}{T_{\min}},$$

где V — вместимость камеры измерения, м³; L — длина пути луча света в задымленной среде, м; m — масса образца, кг; T_0 , T_{\min} — соответственно значения начального и конечного светопропускания, %

За коэффициент дымообразования исследуемого материала принимают большее значение коэффициента дымообразования, вычисленное для двух режимов испытания.

По значению коэффициента дымообразования материалы подразделяют на три группы дымообразующей способности: Д1, Д2 и Д3 в соответствии с данными таблицы 5.3.

Таблица 5.3

Классификация материалов по дымообразованию

Группа дымообразующей способности	Обозначение группы	D_m , м ² /кг
Малая	Д1	< 50
Умеренная	Д2	50–500
Высокая	Д3	> 500

5.4. Метод испытаний строительных материалов на воспламеняемость

Помимо оценки пожарной опасности древесного композиционного материала по горючести, токсичности продуктов горения и дымообразующей способности в реальных условиях эксплуатации конструкций и сооружений возникает необходимость оценить вероятность воспламенения материала при воздействии теплового потока. Этот параметр имеет значение для определения устойчивости древесно-плитного материала к нагреванию в отсутствие прямого зажигания открытым пламенем. Этим методом оценивают воспламеняемость строительных материалов с возникновением последующего пламенного горения.

Сущность метода

Метод испытаний по ГОСТ 30402-96 [46] предназначен для испытания строительных материалов на воспламеняемость и позволяет классифицировать их по группам воспламеняемости. Метод применяют для всех однородных и слоистых горючих строительных материалов. Сущность метода состоит в определении параметров воспламеняемости материала при заданных уровнях воздействия на поверхность образца лучистого теплового потока и пламени от источника зажигания. Параметрами воспламеняемости материала являются критическая поверхностная плотность теплового потока (КППТ), т. е. минимальное значение поверхностной плотности теплового потока, при котором возникает устойчивое пламенное горение образца материала, а также время воспламенения образца.

Аппаратура

Испытания материалов на воспламеняемость производятся в специализированных организациях на установке, состоящей из ис-

точника лучистого теплового потока (радиационной панели) и системы зажигания (вспомогательной стационарной горелки и подвижной горелки с механизированной и ручной системами перемещения).

Подготовка к испытаниям

Для испытаний из древесноплитного материала выпиливают 15 образцов, имеющих форму квадрата со стороной 165 мм. Толщина образцов должна составлять не более 70 мм. При каждой величине поверхностной плотности теплового потока испытания проводят на трех образцах.

Оценка результатов

В зависимости от значения КППТ, при котором возникает устойчивое пламенное горение образца, горючие материалы подразделяют на три группы воспламеняемости: В1, В2 и В3 в соответствии с таблицей 5.4.

Таблица 5.4

Классификация материалов по воспламеняемости

Группа воспламеняемости материала	КППТ, кВт/м²
В1	≥ 35
В2	20–35
В3	< 20

5.5. Метод испытаний строительных материалов на распространение пламени

Для конструкций полов и кровель важное значение имеет их способность распространять пламя по поверхности при одновременном воздействии пламени газовой горелки и лучистого теплового потока радиационной панели. При передаче образцов древесноплитных материалов на испытание разработчик должен подготовить стандартные образцы длиной 1100 мм, что возможно при изготовлении опытной партии материала в производственных условиях. В отдельных случаях допускается изготовление материала на пилотной установке для того, чтобы набрать образцы необходимой длины из 2–3 образцов и закрепить их металлическими иглами.

Сущность метода

Метод испытаний по ГОСТ 30444-97 или ГОСТ Р 51032-97 [47] предназначен для испытания материалов поверхностных слоев конструкций полов и кровель на распространение пламени и позволяет

классифицировать их по группам распространения пламени. Метод применяют для всех однородных и слоистых горючих строительных материалов, используемых в поверхностных слоях конструкций полов и кровель. Сущность метода состоит в определении КППТП, т. е. величины теплового потока, при которой прекращается распространение пламени по образцу. Значение КППТП устанавливают по длине распространения пламени по образцу в результате воздействия теплового потока на его поверхность.

Аппаратура

Испытания материалов на распространение пламени производятся в специализированных организациях на установке, состоящей из испытательной камеры с дымоходом и вытяжным зонтом; источника лучистого теплового потока (радиационной панели); источника зажигания (газовой горелки); держателя образца и устройства для введения держателя в испытательную камеру (платформы).

Подготовка к испытаниям

Для испытаний из древесноплитного материала выпиливают 5 образцов размером 1100×250 мм. Образцы кондиционируют при комнатной температуре и относительной влажности воздуха $65 \pm 5\%$ не менее 72 ч.

Оценка результатов

В зависимости от значения КППТП горючие материалы подразделяют на четыре группы распространения пламени: РП1, РП2, РП3 и РП4 в соответствии с таблицей 5.5.

Таблица 5.5

Классификация материалов по распространению пламени

Группа распространения пламени	КППТП, кВт/м²
РП1	$\geq 11,0$
РП2	8,0–11,0
РП3	5,0–8,0
РП4	$< 5,0$

6. ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ БАЗОВЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ВСЛЕДСТВИЕ ОГНЕЗАЩИТЫ

При разработке древесных композиционных материалов пониженной горючести предполагается, что они найдут применение в конструкциях и сооружениях взамен используемых промышленно вырабатываемых материалов с физико-механическими показателями, удовлетворяющими соответствующим стандартам (базовыми свойствами). Эти показатели определяются по известным стандартным методикам. Требуется, чтобы вновь разрабатываемые огнезащитные материалы также отвечали этим нормам или приближались к ним. На разработанные материалы должны быть созданы специальные технические условия. В последнее время критерияльными становятся токсикологические свойства материалов, что имеет значение в экологическом аспекте в целом, а также для санитарно-гигиенической оценки жилых и служебных помещений.

6.1. Определение физико-механических свойств материалов

Для образцов ДСП плотность ρ , водопоглощение по массе ΔW и разбухание по толщине ΔS определяют по ГОСТ 10634-88 [34], разрушающее напряжение при статическом изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ и модуль упругости при статическом изгибе $E_{\text{изг}}$ — по ГОСТ 10635-88 [35], разрушающее напряжение при растяжении перпендикулярно пласти плиты σ_{\perp} — по ГОСТ 10636-90 [36].

Показатели ρ , $\sigma_{\text{изг}}$, ΔW и ΔS для образцов ДВП и MDF определяют по ГОСТ 19592-80 [41]. Показатель σ_{\perp} для образцов MDF определяют по ГОСТ 26988-86 [42].

Для определения долговечности образцов древесных плит их подвергают ускоренному старению путем циклических испытаний по ГОСТ 9.401-91 [31] и EN 321-1-2002 [132]. Цикл включает три обработки по следующей схеме: выдерживание образцов в воде при температуре 20°C в течение 72 ч, замораживание при температуре -12...-20°C в течение 24 ч, сушку при температуре 70°C в течение 70 ч и охлаждение при температуре 20°C в течение 4 ч. После циклических испытаний образцы кондиционируют и испытывают по тем же методикам, что и исходные. Степень потери прочности при ускоренном старении выражают в процентах.

6.2. Определение токсикологических свойств материалов

Источником токсикологической опасности огнезащищенных древесных плит могут служить продукты, образующиеся при отверждении синтетических связующих, и продукты превращения антипиренов. К ним добавляются вещества, выделяющиеся из древесины, а также образующиеся при разрушении отвержденного полимера. Заключение о возможности применения разработанных древесных композиционных материалов должны давать сертифицированные организации, а разработчики проводят экспресс-оценку токсичности материала на альдегидных смолах, определяя содержание формальдегида в материале.

Определение токсичности материалов по формальдегиду по методу WKI с использованием ацетилацетона

Для экспресс-определения содержания формальдегида в древесно-плитных материалах во Фраунгоферовском институте древесины (WKI) был разработан метод, который в обиходе называется «баночным». Помимо простоты проведения анализа и возможности освоения в любых лабораторных условиях данный метод гармонизирован с перфораторным и вполне пригоден для первичной оценки.

Сущность метода

Метод [58, 113] основан на выделении формальдегида из образцов древесных плит при нагревании и его поглощении водой. В присутствии ионов аммония ацетилацетон взаимодействует с формальдегидом с образованием диацетилдигидродиметилпиридина, имеющего желто-зеленую окраску, интенсивность которой измеряют фотоколориметрически с использованием синего светофильтра (длина волны 425 нм).

Необходимые материалы и оборудование

1. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
2. Ацетилацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ марки «чда» (ГОСТ 10259-78).
3. Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ марки «чда» (ГОСТ 3117-78).
4. Банки стеклянные для консервов номинальной вместимостью 800 см^3 (ГОСТ 5717.2-2003) с завинчивающимися крышками.
5. Плитка электрическая нагревательная бытовая (ГОСТ 14919-83).

6. Штатив для пробирок.
7. Водяная баня.
8. Термометр ртутный лабораторный с диапазоном измерения температуры от 0 до 100°C (ГОСТ 27544-87).
9. Пробирки типа П1 диаметром 16 мм, высотой 150 мм (ГОСТ 25336-82).
10. Воронки лабораторные стеклянные диаметром 36 мм, высотой 50 мм (ГОСТ 25336-82).
11. Пипетки лабораторные стеклянные вместимостью 5 и 10 см³ (ГОСТ 20292-74).
12. Цилиндры мерные лабораторные стеклянные вместимостью 50 и 100 см³ (ГОСТ 1770-74).
13. Колбы мерные лабораторные стеклянные вместимостью 50 и 100 см³ (ГОСТ 1770-74).
14. Микроколориметр типа МКМФ-1 (ТУ 64-1-3445-80).
15. Шкаф сушильный.
16. Весы лабораторные аналитические с точностью взвешивания 0,0001 г (ГОСТ 24104-88).

Подготовка образцов для анализа

Для испытаний из древесноплитного материала выпиливают 10 образцов размером 25×25 мм и фактической толщиной, общей массой 10–15 г. Образцы выдерживают при комнатной температуре в течение 24 ч и взвешивают с погрешностью не более ±0,001 г.

Ход анализа

Два образца соединяют между собой резинкой и подвешивают в банке, содержащей 35 см³ дистиллированной воды, на проволочном крючке, прикрепленном к внутренней стороне крышки. Крышку плотно завинчивают. Банки с образцами помещают в сушильный шкаф с температурой 60°C и выдерживают в течение 4 ч. Затем банки извлекают из шкафа и охлаждают на воздухе в течение 30 мин.

Раствор из банки количественно переносят (используя 10–15 см³ дистиллированной воды из мерного цилиндра вместимостью 50 см³) в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем из колбы пипеткой отбирают 5 см³ раствора в случае высокотоксичных материалов или 10 см³ раствора в случае низкотоксичных материалов в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Далее из этой колбы пипеткой отбирают по 5 см³ раствора в две пробирки, добавляют в них по

5 см³ ацетилацетоновой смеси, перемешивают и устанавливают в штатив, который помещают в водяную баню с температурой 70°C на 10 мин. При этом раствор приобретает желто-зеленую окраску (опытный раствор). Для использования в качестве раствора сравнения одновременно таким же образом готовят контрольный раствор, используя 5 см³ дистиллированной воды.

Полученные растворы охлаждают до комнатной температуры и измеряют их оптическую плотность на микроколориметре типа МКМФ-1 при длине волны 425 нм (синий светофильтр) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. Массу образцов анализируемого материала, а также степень разбавления растворов следует подбирать таким образом, чтобы измеряемое значение оптической плотности раствора находилось в пределах 0,1–0,2.

Оптическую плотность раствора пробы находят как разность оптических плотностей опытного и контрольного растворов:

$$D = D_{\text{опытн}} - D_{\text{контр}},$$

где $D_{\text{опытн}}$ — оптическая плотность опытного раствора; $D_{\text{контр}}$ — оптическая плотность контрольного раствора.

Зависимость оптической плотности раствора исследуемой пробы D от массы формальдегида в пробе m , мг, для данного прибора, длины волны светового пучка и толщины слоя раствора является линейной и описывается следующим уравнением:

$$D = 0,16483 \cdot m + 0,01292.$$

Массу формальдегида в пробе, мг, находят по формуле

$$m = \frac{D - 0,01292}{0,16483},$$

где D — оптическая плотность раствора.

Содержание формальдегида в исследуемом материале выражают в мг/100 г абс. сух. плиты и вычисляют с точностью до 0,1 мг на 100 г плиты по формуле

$$E_{\phi} = \frac{k \cdot m \cdot (100 + W_{\text{абс}})}{g},$$

где m — масса формальдегида в пробе, мг; g — масса образца материала, г; $W_{\text{абс}}$ — абсолютная влажность образца, %. Коэффициент k учитывает объем взятой для анализа пробы раствора формальдегида. Он равен 2 в случае 5 см³ раствора и 1 в случае 10 см³ раствора.

Абсолютную влажность образца выражают в процентах с точностью 0,01% по формуле

$$W_{\text{абс}} = \frac{g - g_1}{g_1} \cdot 100,$$

где g — масса образца материала до высушивания, г; g_1 — масса образца материала после высушивания, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов пяти параллельных определений. Среднее арифметическое значение должно отличаться от каждого из результатов параллельных определений не более, чем на 10%.

Приготовление реактивов

1. Ацетилацетоновая смесь.

0,4%-й раствор ацетилацетона в количестве 50 см³ и 20%-й раствор ацетата аммония в количестве 50 см³ с помощью мерного цилиндра вместимостью 50 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и перемешивают. Раствор готовят в день употребления.

2. 0,4%-й раствор ацетилацетона.

Навеску ацетилацетона массой 4 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют дистиллированную воду, перемешивают до полного растворения и доводят объем раствора до метки.

3. 20%-й раствор ацетата аммония.

Навеску ацетата аммония массой 200 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 800 см³ дистиллированной воды и перемешивают суспензию до полного растворения.

Порядок работы с микроколориметром типа МКМФ-1 [89]

1. Вставить вилку прибора в розетку электрической сети (220 В) и нажать кнопку «СЕТЬ».

2. Открыть крышку кюветного отделения и произвести прогрев прибора в течение 40 мин.

3. Установить в кюветное отделение заглушку и синий светофильтр с маркировкой «425».

4. Закрыть крышку кюветного отделения и в отсутствии кюветы с помощью ручки «УСТАНОВКА «0» Т» установить стрелку прибора на 0 по шкале коэффициентов пропускания Т, % (оптическая плотность $D = \infty$).

5. Открыть крышку кюветного отделения, извлечь заглушку, установить кювету с дистиллированной водой, закрыть крышку кю-

ветного отделения и с помощью ручки «УСТАНОВКА 100% Т» установить стрелку прибора на 100% по шкале Т ($D = 0$).

6. Залить в кювету контрольный раствор, установить ее в кюветном отделении, закрыть кюветное отделение и снять показание оптической плотности контрольного раствора по шкале D .

7. Залить в кювету опытный раствор и аналогично измерить оптическую плотность опытного раствора по шкале D .

8. После окончания работы извлечь кювету из кюветного отделения, тщательно промыть ее дистиллированной водой и протереть фильтровальной бумагой. Вставить заглушку, закрыть крышку кюветного отделения и полностью обесточить прибор.

Оценка результатов

По результатам испытаний материалы подразделяют на четыре класса эмиссии формальдегида: E0,5, E1, E2 и E3 в соответствии с таблицей 6.1.

Таблица 6.1

Классификация материалов по содержанию формальдегида

Обозначение класса эмиссии	E_{ϕ}, мг/100 г абс. сух. плиты
E0,5	$E_{\phi} < 4$
E1	$4 \leq E_{\phi} \leq 8$
E2	$8 < E_{\phi} \leq 30$
E3	$E_{\phi} > 30$

Примечание. Древесные плиты класса эмиссии E3 запрещены к выпуску.

Экспресс-метод WKI является достаточно несложным и вполне пригоден для первичной оценки содержания формальдегида в древесноплитных материалах в лабораторных условиях. Однако для стандартного определения токсичности материала необходимо использовать перфораторный метод определения содержания формальдегида.

Перфораторный метод определения содержания формальдегида

Наиболее распространен метод определения содержания формальдегида с использованием перфоратора. Этот метод проводится в соответствии с ГОСТ 27678-88 [43].

Сущность метода

Метод испытания заключается в экстрагировании в перфораторе формальдегида из образцов материала кипящим толуолом, поглощении его дистиллированной водой и обратном йодометрическом титровании или фотоколориметрическом определении содержания фор-

мальдегида. Метод распространяется на необлицованные и нелакированные ДСП и фанеру.

Приборы, посуда и реактивы

Аппарат для экстракции (рис. 6.1) состоит из круглодонной колбы вместимостью 1000 см³ (ГОСТ 25336-82), перфоратора со спускным краном, фильтром ФКП-60-ПОР-160 ТХС (ГОСТ 25336-82) и теплоизолированной верхней частью и отводной трубкой, холодильника типа ХСВО или ХСВ (ГОСТ 25336-82) длиной 400 мм; трубки с шаровым расширением длиной 380 мм, наружным диаметром 10 мм, диаметром шарового расширения 50 мм, расстоянием от нижнего конца трубки до расширения 200 мм и сборника — конической колбы вместимостью 250 см³ (ГОСТ 25336-82). Вместо сборника и трубки с шаровым расширением допускается применять сборник с шаровыми расширениями с вместимостью колбы 250 см³ и размерами шаровых расширений 45–50 мм.

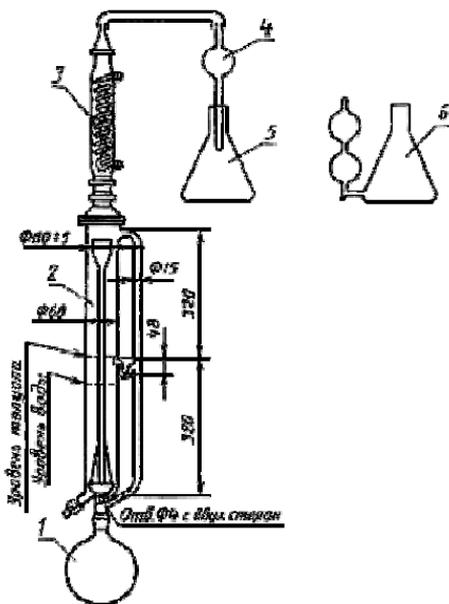


Рис. 6.1

Схема установки для определения формальдегида перфораторным методом по ГОСТ 27678-88:

1 — круглодонная колба; 2 — перфоратор; 3 — холодильник; 4 — трубка с шаровым расширением; 5 — сборник; 6 — сборник с шаровыми расширениями.

Необходимые материалы и оборудование

1. Толуол марки «чда» (ГОСТ 5789-78).
2. Йод I₂ марки «чда» (ГОСТ 4159-79).
3. Кислота серная конц. H₂SO₄ марки «чда» (ГОСТ 4204-77).
4. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) Na₂S₂O₃·5H₂O марки «чда» (ГОСТ 27068-86).
5. Гидроксид натрия NaOH марки «чда» (ГОСТ 4328-77).
6. Крахмал растворимый (ГОСТ 10163-76).
7. Ацетилацетон CH₃COCH₂COCH₃ марки «чда» (ГОСТ 10259-78).
8. Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония) CH₃COONH₄ марки «чда» (ГОСТ 3117-78).
9. Кислота уксусная ледяная CH₃COOH марки «чда» (ГОСТ 61-75).
10. Стандартный образец раствора формальдегида (1 мг/см³) ГСО 6263–91 (ГОСТ 8.315-97).
11. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).
12. Колбы мерные лабораторные стеклянные вместимостью 100, 1000 и 2000 см³ (ГОСТ 1770-74).
13. Колба коническая лабораторная вместимостью 500 см³ (ГОСТ 25336-82).
14. Цилиндры мерные лабораторные стеклянные вместимостью 100 и 1000 см³ (ГОСТ 1770-74).
15. Бюретка лабораторная стеклянная вместимостью 50 см³ (ГОСТ 20292-74).
16. Пипетки лабораторные стеклянные вместимостью 10, 20, 50 и 100 см³ (ГОСТ 20292-74).
17. Пипетки градуированные вместимостью 2 и 10 см³ (ГОСТ 29228-91).
18. Пробирки из прозрачного кварцевого стекла вместимостью 20 см³ (ГОСТ 19908-90).
19. Весы лабораторные технические с точностью взвешивания 0,01 г (ГОСТ 24104-88).
20. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр с длиной волны 412 нм (допускается длина волны 400–440 нм) и стеклянные кюветы с шириной рабочего слоя 20 мм и вместимостью не более 10 см³.
21. Нагреватель электрический для нагрева круглодонной колбы.
22. Водяной термостат для пробирок с рабочей температурой 40°С.

Подготовка образцов для анализа

Древесные плиты или фанеру для испытаний отбирают спустя не менее трех дней после изготовления. Из материала вырезают образцы размером 25×25 мм общей массой около 500 г. Герметично упакованные образцы до начала испытания допускается хранить не более 24 ч после вырезания при комнатной температуре.

Ход анализа

От общей массы образцов отбирают 105 г и взвешивают испытуемые образцы с погрешностью не более 0,1 г. Образцы помещают в круглодонную колбу и наливают в нее 600 см³ толуола, подсоединяют колбу к перфоратору, заполняют его водой так, чтобы между поверхностью воды и отверстием слива сифона оставалось пространство высотой 10–20 мм (объем воды около 1000 см³). Затем присоединяют холодильник и сборник через трубку с шаровым расширением. В сборник предварительно наливают 100 см³ воды.

Когда аппарат для экстракции полностью собран, подключают охлаждение и электрический нагреватель. Мощность нагревания регулируют так, чтобы время между включением и прохождением первых пузырей толуола через фильтр составляло 20–30 мин, и скорость обратного регулярного потока толуола составляла 50–70 капель в минуту в течение всего времени экстрагирования. Экстрагирование проводят в течение 2 ч, начиная с момента прохождения первых пузырей через фильтр. При экстрагировании вода из сборника не должна падать в другие части аппарата для экстракции.

Содержащуюся в перфораторе воду после охлаждения переливают через спускной кран в мерную колбу. Перфоратор промывают водой два раза по 200 см³ и сливают ее также в мерную колбу. Затем переливают раствор из сборника в мерную колбу и доводят водой до метки. Раствор перемешивают.

Из мерной колбы пипеткой отбирают 100 см³ раствора в коническую колбу для титрования, добавляют 50 см³ 0,01 М раствора йода и 20 см³ 1 М раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают и на 15 мин ставят в темноту. Затем осторожно добавляют 10 см³ раствора серной кислоты (1:1). Раствор при этом должен приобрести темно-коричневый цвет. Выделившийся в результате этого избыточный йод титруют 0,01 М раствором тиосульфата натрия в присутствии 1%-го раствора крахмала в конце титрования до исчезновения окраски. Проводят контрольное испытание, используя реактивы из той же партии и в тех же количествах, что и при испытании, но без испытуемых образцов.

Содержание формальдегида в материале выражают в мг на 100 г абс. сух. плиты и вычисляют с точностью до 1 мг на 100 г плиты по формуле

$$X_T = \frac{3(V - V_1) \cdot (100 + W)}{m},$$

где V — объем 0,01 М раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в контрольном испытании, см^3 ; V_1 — объем 0,01 М раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование опытной пробы, см^3 ; W — влажность образцов, %; m — масса испытываемых образцов, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее двух титрований, расхождение между которыми не должно превышать 5 мг на 100 г абс. сух. плиты. В противном случае титрование повторяют.

При фотоколориметрическом способе определения из мерной колбы пипеткой отбирают две рабочие пробы объемом V_x каждая. Значение V_x выбирают из диапазона 0,2–3,0 см^3 в зависимости от ожидаемого содержания формальдегида в плите так, чтобы оптическая плотность полученных фотоколориметрических растворов находилась на линейном участке калибровочного графика. Для плит с содержанием формальдегида 3–8 мг на 100 г плиты рекомендуется выбирать V_x , равное 1 см^3 . Раствор фотоколориметрического сравнения готовят смешиванием в пробирке 3 см^3 дистиллированной воды и 7 см^3 ацетилацетонового реактива.

Отобранные пробы объемом V_x помещают в пробирки, добавляют в каждую пробирку 7 см^3 ацетилацетонового реактива и доводят дистиллированной водой до объема 10 см^3 , все перемешивают и нагревают в термостате в течение 30 мин. Затем охлаждают растворы до комнатной температуры и определяют их оптическую плотность при длине волны 412 нм в кювете с шириной 20 мм. Содержание формальдегида в пробе C_x в мкг определяют по калибровочному графику. Контрольные пробы C_0 в мкг готовят и анализируют одновременно с рабочими пробами, используя 3 см^3 объема контрольного раствора V_0 .

Допускается применение одной и той же поправки для всей партии реактивов, но не более 0,1 мг в целом. Если используется такая поправка, то приготовление контрольной пробы аналогично приготовлению рабочих проб, но вместо раствора используется дистиллированная вода, взятая для проведения экстракции.

Содержание формальдегида в материале, определенное фотоклометрическим способом, выражают в мг на 100 г абс. сух. плиты и вычисляют с точностью до 0,1 мг на 100 г плиты по формуле

$$X_{\text{фк}} = \frac{2 \left(\frac{C_x}{V_x} - \frac{C_0}{V_0} \right) \cdot (100 + W)}{M},$$

где C_x — содержание формальдегида в рабочей пробе, определенное по калибровочному графику, мкг; V_x — объем пробы рабочего раствора, см³; C_0 — содержание формальдегида в контрольной пробе, определенное по калибровочному графику, мкг; V_0 — объем пробы контрольного раствора, см³; W — влажность образца, %; M — масса анализируемого образца плиты или фанеры, г.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение не менее двух определений, разность между которыми не должна превышать 5% относительно наибольшего значения.

Приготовление реактивов

1. 0,01 М раствор йода.

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают навеску йода массой 12,70 г, добавляют 60 см³ дистиллированной воды, содержащих 40 г йодистого калия, перемешивают до полного растворения и доводят объем раствора до метки. Затем 10 см³ полученного 0,1 М раствора йода переносят в другую мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор сохраняют в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

2. 0,01 М раствор тиосульфата натрия.

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают навеску тиосульфата натрия массой 25 г, добавляют 400 см³ дистиллированной воды, содержащих 10 г изобутилового спирта, перемешивают до полного растворения и доводят объем раствора до метки. Затем 10 см³ полученного 0,1 М раствора тиосульфата натрия переносят в другую мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор сохраняют в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

3. Раствор серной кислоты (1:1).

Концентрированную серную кислоту в количестве 500 см³ добавляют к 400 см³ дистиллированной воды в фарфоровой кружке номинальной вместимостью 1000 см³, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Полученный раствор переносят в мерную

колбу вместимостью 1000 см³ и доводят его объем дистиллированной водой до метки.

4. 1 М раствор гидроксида натрия.

Навеску гидроксида натрия массой 40 г помещают в фарфоровую кружку номинальной вместимостью 1500 см³, добавляют 1000 см³ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и охлаждают до комнатной температуры.

5. 1%-й раствор крахмала.

Навеску крахмала массой 1 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют дистиллированную воду, перемешивают суспензию до полного растворения и доводят объем раствора до метки.

6. Ацетилацетоновый реактив.

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 150 г ацетата аммония и добавляют 600–700 см³ дистиллированной воды. При постоянном перемешивании к этому раствору добавляют 2 см³ ацетилацетона, 3 см³ уксусной кислоты и доводят объем раствора в колбе водой до метки. Раствор тщательно перемешивают. Срок хранения реактива в закрытой посуде (колбе или бутылке) из темного стекла не более 6 мес.

7. Рабочий раствор формальдегида (10 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ стандартного образца состава раствора формальдегида (1 мг/см³), доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение нескольких часов. Для приготовления раствора с более низкой концентрацией рабочий раствор непосредственно перед употреблением разбавляют соответствующим количеством дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика

Калибровочные растворы формальдегида готовят в пробирках в соответствии с таблицей 6.2 по три образца каждого раствора, кроме первого.

Пробирки закрывают пробками, перемешивают растворы и нагревают в термостате 30 мин. Затем охлаждают растворы до комнатной температуры и определяют их оптическую плотность при длине волны 412 нм в кювете с шириной 20 мм.

По полученным результатам строят, используя метод наименьших квадратов и квадратичное (допускается линейное) приближение, калибровочный график зависимости содержания формальдегида в пробе (в микрограммах) от ее оптической плотности. Рекомендуется

графическое и (или) аналитическое выражение указанной зависимости. При необходимости испытаний продукции с большим содержанием формальдегида дополнительно приготавливают три пробирки, содержащие 20 мкг формальдегида (2 см³ рабочего раствора, 1 см³ дистиллированной воды и 7 см³ раствора ацетилацетонового реактива).

Таблица 6.2

Шкала калибровочных растворов

Наименование раствора	Объем раствора, см ³			
	Номер раствора			
	1	2	3	4
Рабочий раствор формальдегида с концентрацией 10 мкг/см ³	0	0,2*	0,4**	1,0
Вода дистиллированная	3,0	2,8	2,6	2,0
Раствор ацетилацетонового реактива	7,0	7,0	7,0	7,0
Содержание формальдегида в пробе, мкг	0	2,0	4,0	10,0

Примечания.

* Допускается 1 см³ раствора с концентрацией 2 мкг/см³.

** Допускается 1 см³ раствора с концентрацией 4 мкг/см³.

При таких заменах раствора в пробирки добавляют по 2 см³ дистиллированной воды, чтобы общий объем раствора составил 10 см³.

Построение калибровочного графика производят каждый раз при приготовлении ацетилацетонового реактива, ремонте или замене фотоэлектроколориметра, или смене кювет. Проверка калибровочного графика производится ежемесячно три раза по одной точке. Отклонение не должно превышать 5%. В противном случае проводят корректировку калибровочного графика, а при отклонении более чем на 10% калибровочный график признают негодным.

Оценка результатов

По результатам испытаний материалы подразделяют на четыре класса эмиссии формальдегида: E0,5, E1, E2 и E3 в соответствии с таблицей 6.3.

Таблица 6.3

Классификация материалов по содержанию формальдегида

Обозначение класса эмиссии	X, мг/100 г абс. сух. плиты
E0,5	$X < 4$
E1	$4 \leq X \leq 8$
E2	$8 < X \leq 30$
E3	$X > 30$

Примечание. Древесные плиты класса эмиссии E3 запрещены к выпуску.

Метод определения выделения формальдегида из материала в климатической камере

Метод предназначен для определения выделения формальдегида и других вредных летучих веществ в воздух из ДСП, ДВП и фанеры, деталей, заготовок, изделий и мебели из них, паркетных изделий, а также применяемых при их изготовлении полимерных, конструкционных, облицовочных, отделочных и клеевых материалов. Этот метод требует особых условий для его проведения, крупногабаритной герметичной климатической камеры с автоматическим регулированием температуры. Его осуществляют в специальных сертифицированных лабораториях.

Сущность метода

Метод испытания по ГОСТ 30255-95 [45] основан на реакции взаимодействия формальдегида с ацетилацетоновым реактивом в среде ацетата аммония с образованием продукта, окрашенного в желтый цвет.

Подготовка образцов для анализа

Образцы древесных плит и фанеры для проведения испытаний выпиливают из зоны плиты, отстоящей от ее краев на расстоянии не менее 300 мм. Образцы древесноплитных материалов берут в количестве, создающем заданную насыщенность объема камеры: для корпусной мебели, столов, кроватей — 1 м^2 площади поверхности образца на 1 м^3 объема климатической камеры; для мебели для сидения и лежания — $0,3 \text{ м}^2$ площади поверхности образца на 1 м^3 объема климатической камеры.

Оценка результатов

Оценку результатов испытания проводят путем их сравнения с предельно допустимыми концентрациями формальдегида в атмосферном воздухе, утвержденными в установленном порядке органами Государственного санитарно-эпидемиологического надзора. Так, в соответствии с гигиеническим нормативом ГН 2.1.6.695-98 [27], среднесуточная предельно допустимая концентрация (ПДК) формальдегида в атмосферном воздухе населенных мест составляет $0,003 \text{ мг/м}^3$, максимальная разовая ПДК формальдегида в атмосферном воздухе населенных мест составляет $0,035 \text{ мг/м}^3$; согласно ГН 2.2.5.686-98 [28], ПДК формальдегида в воздухе рабочей зоны составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящих рекомендациях рассмотрены конкретные методы, предназначенные для выполнения научно-исследовательских работ по созданию древесных композиционных материалов пониженной горючести. Планирование эксперимента проводится в зависимости от целей и задач, возникших перед разработчиком. Некоторые общие замечания мы считаем нужным отметить.

При проведении химических исследований целесообразно воспользоваться методическими рекомендациями П. И. Воскресенского [23], в которых изложена техника лабораторных работ. В химической лаборатории могут оказаться полезными справочники по оборудованию и приборам [92, 111], а данные о различных химических реактивах можно найти в каталоге [29]. Необходимые исследователю сведения по свойствам веществ приведены в химических справочниках [30, 87, 112].

Получаемые экспериментальные результаты необходимо статистически обработать с нахождением среднего арифметического значения, среднего квадратического отклонения, вариационного коэффициента и ошибки среднего арифметического значения. Статистической обработке подлежат данные при пяти и более параллельных определениях. Для всех экспериментальных материалов, предназначенных для научных публикаций и включения в рабочие инструкции, необходимо пользоваться доверительной вероятностью $P = 0,95$. В поисковых исследованиях достоверность может быть понижена до $P = 0,90$.

Данные точечные значения помещаются в таблицу, и строятся графики с обязательной их линеаризацией для сравнительной интерпретации результатов. В том случае, если зависимость функции отклика от изучаемых факторов по исходным посылкам не представляется явной, следует воспользоваться корреляционной зависимостью между ними и нахождением коэффициента линейной корреляции с проверкой его значимости и нахождением средней ошибки уравнения регрессии [82].

Стратегию проведения эксперимента можно выбирать интуитивно (что таит в себе неопределенность и ошибку), но можно воспользоваться факторным планированием эксперимента с использованием пакетов стандартных программ [24]. Полученное уравнение регрессии предназначено для смысловой интерпретации данных, а также для оптимизации факторов. Поскольку в исследованиях получают, как правило, несколько функций отклика (прочность, водостойкость,

горючесть, токсичность и др.), то для их структурирования при выборе рецептуры огнезащитного средства и параметров изготовления древесного композиционного материала следует воспользоваться обобщенной функцией желательности.

Особенно обращаем внимание на заключительную часть любого выполненного исследования, а именно на выводы. Их нельзя подменять аннотацией проделанной работы и следует помнить, что вывод — это концентрированное выражение доказанного результата.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аддукт // Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца [и др.]. — М.: Сов. энцикл., 1988. — Т. 1. — А-Дарзана. — С. 38.
2. *Алексеева, К. В.* Пиролитическая газовая хроматография. — М.: Химия, 1985. — 256 с.
3. *Алов, Н. В.* Основы аналитической химии: учеб. для студ. химико-технолог. вузов: в 2 т. / Н. В. Алов, Ю. А. Барбалат, А. Г. Борзенко [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Академия, 2010. — 790 с.
4. А. с. 268639 СССР, МПК В29 j5/00. Способ изготовления древесноволокнистых плит / А. А. Леонович, Н. Я. Солечник, В. И. Бровкина. — № 1309453/29-33; заявл. 18.02.69; опубл. 10.04.70, бюл. № 14.
5. А. с. 346145 СССР, МКИ В29 j5/00. Способ изготовления трудновоспламеняющихся древесностружечных плит / И. Г. Корчаго, А. А. Леонович, Г. А. Панюкова. — № 1662506/29-33; заявл. 20.05.71; опубл. 28.07.72; бюл. № 23.
6. А. с. 352987 СССР, МКИ D21 h3/00. Способ изготовления огнезащищенного волокнистого материала / А. А. Леонович, Н. Я. Солечник, А. С. Хламенко [и др.]. — № 1603233/29-33; заявл. 28.12.70; опубл. 29.09.72; бюл. № 29.
7. А. с. 592594 СССР, МКИ В27 К3/52. Антипирен / А. А. Леонович, Л. И. Зданавичус, М. Р. Горевой, В. И. Бровкина, В. Ф. Киселёв. — № 2370408/29-15; заявл. 09.06.76; опубл. 15.02.78; бюл. № 6.
8. А. с. 1109309 СССР, МКИ В27 К3/50. Препарат для защиты древесины / Н. А. Максименко, С. Н. Горшин, С. А. Короткевич. — № 3561233/29-15; заявл. 05.03.83; опубл. 23.08.84; бюл. № 31.
9. А. с. 1161309 СССР, МКИ В27 К3/52. Препарат для защиты древесины / Н. А. Максименко, Т. С. Ходус, С. В. Альтшулер. — № 3649911/29-15; заявл. 06.10.83; опубл. 15.06.85; бюл. № 22.
10. *Афанасьев, С. В.* Теория и практика огнезащиты древесины и древесных изделий: Монография / С. В. Афанасьев, В. М. Балакин; под ред. С. В. Афанасьева. — Самара: Изд-во СНЦ РАН, 2012. — 138 с.
11. *Афанасьев, С. В.* Азотфосфорсодержащие антипирены пропитывающего действия для древесины / С. В. Афанасьев, Р. В. Коротков. // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 12. — № 6. — С. 38–42.

12. *Афанасьев, С. В.* Новые антипирены для древесины / С. В. Афанасьев, Р. В. Коротков, Н. В. Ширчков, А. В. Каришин // Безопасность. Технологии. Управление: науч. докл. и статьи I Междунар. конф., Тольятти, 2005 г. — Тольятти : ТолГУ, 2005. — Ч. 1. — С. 286–291.

13. *Афанасьев, С. В.* Аллюмохромфосфатное связующее, модифицированное метилломочевинами, для производства древесных плит / С. В. Афанасьев, С. А. Сайкин, Р. В. Коротков // Состояние и перспективы развития производства древесных плит: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., 24–25 марта 2004 г. — Балабаново : ЗАО «ВНИИДРЕВ», 2004. — С. 94–97.

14. *Балакин, В. М.* Фосфорсодержащие антипирены на основе продуктов аминолита полиуретанов / В. М. Балакин, Д. Ш. Гарифуллин, С. В. Ислентьев // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г. / отв. ред. Н. А. Халтуринский. — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 122–124.

15. *Балакин, В. М.* Получение и свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата / В. М. Балакин, М. А. Красильникова, А. В. Стародубцев, А. П. Киселева // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г. / отв. ред. Н. А. Халтуринский. — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 125–126.

16. *Балакин, В. М.* Азотфосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов / В. М. Балакин, Е. Ю. Полищук // Пожаровзрывобезопасность. — 2008. — Т. 17. — № 2. — С. 43–51.

17. *Баланин, В. М.* Исследование огнезащитного состава на основе маточного раствора производства НТФ / В. М. Баланин, Ю. И. Литвинец, Т. С. Выдрина, С. А. Орлов, М. В. Бизова, М. Е. Никитина // Технология древесных плит и пластика: межвуз. сб. науч. тр. — Екатеринбург : УГЛТА, 1994. — С. 39–46.

18. *Бирюков, В. Г.* Огнезащищенные клееные слоистые материалы на древесной основе / В. Г. Бирюков, С. Н. Мишков, А. В. Соболев // Полимерные материалы пониженной горючести: Тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г. / отв. ред. Н. А. Халтуринский. — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 94–96.

19. *Богданова, В. В.* Синтез и свойства азот-, фосфорсодержащих замедлителей горения для огнезащиты и тушения древесины и торфа / В. В. Богданова, О. И. Кобец // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г. / отв. ред. Н. А. Халтуринский. — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 34–36.

20. *Богданова, В. В.* Синтез, физико-химические и огнезащитные свойства аммонийных металлофосфатов / В. В. Богданова, О. И. Кобец // Вестн. БГУ. Сер. Химия. Биология. География. — Минск : БГУ, 2009. — Вып. 1. — С. 34–39.

21. *Васильев, В. В.* Древесностружечные плиты пониженной горючести / В. В. Васильев, М. Ю. Демина, А. А. Леонович // Мебельщик. — 1999. — № 1. — С. 9.

22. *Вахнина, Т. Н.* Повышение огнестойкости древесных композитов / Т. Н. Вахнина, Л. А. Тихомиров // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г. / отв. ред. Н. А. Халтуринский. — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 96–98.

23. *Воскресенский, П. И.* Техника лабораторных работ. — 9-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1969. — 719 с.

24. *Вуколов, Э. А.* Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL: Учеб. пособие. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : ФОРУМ, 2008. — 464 с.

25. *Выдрина, Т. С.* Трудногорючие древесностружечные плиты класса Е1 и условия их получения / Т. С. Выдрина, Т. В. Бунькова // Технология древесных плит и пластиков: межвуз. сб. науч. тр. — Екатеринбург : УГЛТА, 1995. — С. 49–56.

26. *Гельман, Н. Э.* Микроопределение фосфора / Н. Э. Гельман, Т. М. Шанина // Журн. аналит. химии. — 1962. — Т. 17. — Вып. 8. — С. 998–1004.

27. ГН 2.1.6.695-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

28. ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.

29. *Гольдина, О. А.* Химические реактивы и высокочистые химические вещества: Каталог / О. А. Гольдина, Ю. С. Кузнецова, Т. Г. Иванова [и др.]. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1990. — 688 с.

30. *Гороновский, И. Т.* Краткий справочник по химии: справ. изд. / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч ; под ред. А. Т. Пилипенко. — 5-е изд., испр. и доп. — Киев : Наук. думка, 1987. — 829 с.

31. ГОСТ 9.401-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.

32. ГОСТ 12.1.044-84. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
33. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
34. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств.
35. ГОСТ 10635-88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе.
36. ГОСТ 10636-90. Плиты древесностружечные. Метод определения предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты.
37. ГОСТ 12523-77. Целлюлоза, бумага, картон. Метод определения величины рН водной вытяжки.
38. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия.
39. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств.
40. ГОСТ 16483.7-71. Древесина. Методы определения влажности.
41. ГОСТ 19592-80. Плиты древесноволокнистые. Методы испытаний.
42. ГОСТ 26988-86. Плиты древесноволокнистые. Метод определения предела прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты.
43. ГОСТ 27678-88. Плиты древесностружечные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида.
44. ГОСТ 30244-94. Материалы строительные. Методы испытания на горючесть.
45. ГОСТ 30255-95. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах.
46. ГОСТ 30402-96. Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость.
47. ГОСТ 30444-97 (ГОСТ Р 51032-97). Материалы строительные. Метод испытания на распространение пламени.
48. ГОСТ Р 53292-2009. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний.
49. *Ермаков, А. И.* Получение трудногорючих атмосферостойких древесных плит на основе волокнистой стружки / А. И. Ермаков, А. М. Завражнов, Ю. Г. Спиридонов, А. Д. Платов, С. И. Усольцев,

Т. И. Милюткина, В. Ф. Простакова. // Деревообр. пром-сть. — 2001. — № 1. — С. 27–30.

50. *Завражнов, А. М.* Особенности технологии производства древесноволокнистых плит сухого непрерывного прессования / А. М. Завражнов, В. П. Панов, Н. Н. Елхова, Д. Ю. Баранова, Л. И. Яковлева, С. И. Усольцев, А. Д. Платов // Деревообр. пром-сть. — 2001. — № 1. — С. 4–6.

51. Заявка 1564243 ЕПВ, МПК C08 K5/00. Flame retardant additives, emulsion type coating compositions, and flame retardant compositions / Matsumura Kazuyuki, Yamamoto Akira, Ihara Toshiaki. — № 052508629; заявл. 05.02.2005; опубл. 17.08.2005.

52. Заявка 3316197 ФРГ, МКИ C09 K3/28, C09 D5/18. Impragnierungsmittel zur Herstellung nicht-oder schwerentflammbarer Gegenstände sowie dessen Verwendung / Stockert. — № 3316197; заявл. 04.05.83; опубл. 08.11.84.

53. Заявка 96110474 Россия, МПК C09 K21/02. Огнезащитный состав для поверхностной пропитки целлюлозосодержащих материалов / Т. Ю. Бибахина, Н. Ф. Ивлев. — № 96110474/04; заявл. 24.05.96; опубл. 20.08.98; бюл. № 23.

54. *Климова, В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. — М. : Химия, 1975. — 223 с.

55. *Кодолов, В. И.* Замедлители горения полимерных материалов. — М. : Химия, 1980. — 274 с.

56. *Колганова, М. Н.* Огнезащита текстильных материалов // Пожарная охрана. Итоги науки и техники. — М., 1974. — С. 50–93.

57. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации / ПО «ЗОМЗ». — Загорск : ПО «ЗОМЗ», 1984. — 36 с.

58. *Комарова, Е. Е.* Определение выделяющегося из древесностружечных плит формальдегида фотоколориметрическим методом с использованием ацетилацетона / Е. Е. Комарова, Б. В. Рошмаков, В. В. Васильев // Плиты и фанера: Обзор. информ. — М. : ВНИПИЭИлеспром, 1987. — Вып. 12. — С. 16–19.

59. *Коротков, Р. В.* Снижение горючести строительных материалов из древесины // Науч. вестн. Воронеж. гос. архит.-строит. ун-та. Стр-во и архит. — 2009. — № 3. — С. 166–171.

60. *Кристиан, Г.* Аналитическая химия: в 2 т. / пер. с англ. А. В. Гармаша, Е. Э. Григорьевой, А. В. Иванова [и др.]. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. — 1128 с.

61. *Леонович, А. А.* Способ получения огнезащищенной биостойкой фанеры / А. А. Леонович, П. В. Василевская, Л. В. Кари-

пова // Плиты и фанера: обзор. информ. — М. : ВНИПИЭИлеспром, 1981. — Вып. 14. — С. 6–12.

62. *Леонович, А. А.* Обеспечение огнезащитности древесностружечных плит с помощью амидофосфата КМ / А. А. Леонович, В. В. Васильев // *Деревообр. пром-сть.* — 1997. — № 5. — С. 6–7.

63. *Леонович, А. А.* Повышение уровня качества древесностружечных плит / А. А. Леонович, В. В. Васильев, А. В. Шелоумов, В. В. Быстрова, А. А. Рабыш. // *Древесные плиты: теория и практика: 14-я междунар. науч.-практ. конф., 16–17 марта 2011 г.* / под ред. А. А. Леоновича — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. — С. 34–39.

64. *Леонович, А. А.* О промышленном производстве огнезащитных древесностружечных плит / А. А. Леонович, В. В. Васильев, В. Г. Шпаковский. // *Полимерные материалы пониженной горючести: Тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г.* / отв. ред. Н. А. Халтуринский. — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 114–116.

65. *Леонович, А. А.* Организация промышленного производства огнезащитных древесностружечных плит / А. А. Леонович, В. В. Васильев, В. Г. Шпаковский. // *Древесные плиты: теория и практика: 14-я Междунар. науч.-практ. конф., 16-17 марта 2011 г.* / под ред. А. А. Леоновича — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. — С. 27–30.

66. *Леонович, А. А.* Древесные композиционные материалы пониженной горючести: Обзор. — М. : ВНИПИЭИлеспром, 1991. — 56 с.

67. *Леонович, А. А.* Исследование и разработка способов снижения горючести древесных материалов // *Drevarskyvyskum.* — 1989. — № 122. — С. 95–107.

68. *Леонович, А. А.* Новые древесноплитные материалы. — СПб. : Химиздат, 2008. — 160 с.

69. *Леонович, А. А.* Огнезащита древесины и древесных материалов: учеб. пособие. — СПб. : СПбЛТА, 1994. — 148 с.

70. *Леонович, А. А.* Основы научных исследований в химической переработке древесины: лекции. — Л. : ЛТА, 1982. — 56 с.

71. *Леонович, А. А.* Переменная кислотность как инструмент в создании огнезащитных композиционных материалов // *Химия древесины.* — 1988. — № 5. — С. 70–73.

72. *Леонович, А. А.* Особенности образования фосфорсодержащих древесностружечных плит на фенольном связующем / А. А. Леонович, Б. В. Рошмаков, О. Л. Павлова, А. В. Шелоумов // *Проблемы химической переработки древесного сырья: сб. науч. тр.*

- СПбГЛТА / отв. ред. А. А. Леонович. — СПб. : СПбГЛТА, 2000. — С. 30–36.
73. *Леонович, А. А.* Свойства огнезащищенных древесных материалов // *Деревообр. пром-сть.* — 1994. — № 4. — С. 12–14.
74. *Леонович, А. А.* Современные способы изготовления огнезащищенных древесных плит: Обзор. — М. : ВНИПИЭИлеспром, 1978. — 36 с.
75. *Леонович, А. А.* Теоретические основы и методы изготовления огнезащищенных древесноволокнистых плит: Дис. ... д-ра техн. наук. — Л., 1979. — 359 с.
76. *Леонович, А. А.* Теория и практика изготовления огнезащищенных древесных плит. — Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1978. — 176 с.
77. *Леонович, А. А.* Физико-химические основы образования древесных плит. — СПб. : Химиздат, 2003. — 192 с.
78. *Леонович, А. А.* Исследование терморазложения фосфорсодержащих древесноволокнистых плит / А. А. Леонович, Ю. И. Холькин, В. С. Болтовский, Г. С. Гридюшко, М. Э. Эрдман. // *Химия древесины.* — 1977. — № 2. — С. 104–109.
79. *Леонович, А. А.* Огнезащита древесных плит и слоистых пластиков / А. А. Леонович, Г. Б. Шалун. — М. : Лесн. пром-сть, 1974. — 128 с.
80. *Леонович, А. А.* Снижение пожарной опасности древесных материалов, изделий и строительных конструкций / А. А. Леонович, А. В. Шелоумов. — СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2002. — 59 с.
81. *Леонович, А. А.* Огнезащитная эффективность фосфоразотсодержащих антипиренов в зависимости от химической природы азотсодержащего компонента / А. А. Леонович, А. В. Шелоумов. // *Хим. пром-сть.* — 2003. — Т. 80. — № 2. — С. 8–12.
82. *Леонович, А. А.* Основы научных исследований: учеб. пособие / А. А. Леонович, А. В. Шелоумов. — СПб. : СПбГЛТУ, 2015. — 52 с.
83. *Леонович, А. А.* Фосфорамид ФКМ — новый антипирен для древесноплитных материалов / А. А. Леонович, А. В. Шелоумов // *Древесные плиты: теория и практика: четвертый науч.-практ. семинар, 21–22 марта 2001 г. / под ред. А. А. Леоновича.* — СПб. : СПбЛТА, 2001. — С. 56–59.
84. *Леонович, А. А.* Древесностружечные плиты: огнезащита и технология: монография / А. А. Леонович, В. Г. Шпаковский. — СПб. : Химиздат, 2012. — 160 с.

85. *Ломакин, А. Д.* Защита древесины и древесных материалов. — М. : Лесн. пром-сть, 1990. — 256 с.
86. *Лунева, Н. К.* Технология придания древесным материалам огнебиозащитности с использованием полифосфорных соединений / Н. К. Лунева, С. М. Аринкин, В. К. Воробьев, И. А. Петушок, С. С. Комаров // мат. I Всеросс. конф. по полимерным матер. пониж. горючести. — Волгоград, 1995. — С. 33–35.
87. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии: справ. изд. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1989. — 448 с.
88. Методы исследования целлюлозы / под ред. В. П. Карливанна. — Рига : Зинатне, 1981. — 258 с.
89. Микроколориметр медицинский фотоэлектрический МКМФ-1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. — М. : ВПО «Союзмедприбор», 1985. — 34 с.
90. *Михайлов, Н. В.* Метод определения фосфора в полимерах и волокнах на их основе / Н. В. Михайлов, Т. Т. Старшкова, Г. М. Терехова // Хим. волокна. — 1963. — № 4. — С. 66–67.
91. *Монахов, В. Т.* Методы исследования пожарной опасности веществ. — 2-е изд., перераб. — М. : Химия, 1979. — 424 с.
92. *Мусакин, А. П.* Оборудование химических лабораторий: Справочник / А. П. Мусакин, Ф. Ю. Рачинский, К. Д. Суглобова ; под ред. Ф. Ю. Рачинского. — Л. : Химия, 1978. — 480 с.
93. *Николаев, Н. Е.* Фосфатные связующие в производстве древесных плит многофункционального назначения / Н. Е. Николаев, В. П. Стрелков, В. А. Чумаевский // Состояние и перспективы развития производства древесных плит: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. семинара, 20–21 марта 2002 г. — Балабаново : ЗАО «ВНИИДРЕВ», 2002. — С. 70–72.
94. НПБ 244-97. Материалы строительные. Декоративно-отделочные и облицовочные материалы. Материалы для покрытия полов. Кровельные, гидроизоляционные материалы. Показатели пожарной опасности.
95. НПБ 251-98. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний.
96. *Оболенская, А. В.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учеб. пособие для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. — М. : Экология, 1991. — 320 с.
97. Пат. 517491 Российская Федерация, МКИ В27 К3/52. Антипирен и способ его приготовления / А. А. Леонович. — № 2108036/15; заявл. 21.02.75; опубл. 05.03.93; бюл. № 22.

98. Пат. 2036943 Российская Федерация, МКИ С08 L97/02. Композиция для изготовления прессованных древесных материалов / Э. П. Просвирякова, Н. П. Лысогорская, Е. М. Штейн, Ю. А. Морозов, Ю. Б. Бутман, Л. И. Гинзбург, В. Д. Городовых, А. И. Андреев, В. М. Гончаров. — № 94007137/05; заявл. 01.03.94; опубл. 09.06.95; бюл. № 16.

99. Пат. 1628475 Российская Федерация, МКИ С08 В5/00. Способ обработки древесных материалов хвойных и лиственных пород / Н. К. Лунева, И. В. Трофимова, А. Г. Опутина, И. Н. Ермоленко, Н. А. Тычино, В. К. Воробьев. — № 4460761/15; заявл. 15.07.88; опубл. 20.12.95; бюл. № 35.

100. Пат. 2032531 Российская Федерация, МКИ В27 К3/52. Состав для био- и огнезащиты древесины / Р. Н. Галиахметов, Ю. А. Варфоломеев, Н. А. Федоров [и др.]. — № 4935156/05; заявл. 12.05.91; опубл. 10.04.95; бюл. № 31.

101. Пат. 2055857 Российская Федерация, МКИ С09 К21/12, В27 К3/52, D06 M15/667. Способ получения огнезащитного состава / Е. П. Мельников, А. М. Андреев, Л. И. Гинзбург, В. Д. Городовых, М. К. Никитин, Е. М. Цынбал. — № 94003917/04; заявл. 31.01.94; опубл. 10.03.96; бюл. № 7.

102. Пат. 2100391 Российская Федерация, МКИ С08 L97/02. Композиционный огнезащитный древесностружечный материал / Н. Г. Сударева, В. В. Васильев, Г. В. Носырева, Н. А. Панфилов, Н. Е. Николаев, Р. Ю. Фрейман, С. В. Варзин, Е. Л. Гехт, А. М. Баруков. — № 95105199/04; заявл. 05.04.95; опубл. 27.12.97; бюл. № 37.

103. Пат. 2147028 Российская Федерация, МПК С09 К21/04. Огнебиозащитный пропиточный состав / А. О. Гречман, Т. А. Гречман. — № 9910631/04; заявл. 06.04.99; опубл. 27.03.2000; бюл. № 9.

104. Пат. 2172242 Российская Федерация, МПК В27 К3/52, 3/34, С07 F9/22. Способ получения антипирена / А. А. Леонович, А. В. Шелоумов. — № 2000113921/04; заявл. 31.05.2000; опубл. 20.08.2001; бюл. № 23.

105. Пат. 2306219 Российская Федерация, МПК В27 К3/52. Пропиточный состав для огне- и биозащиты древесины и материалов на ее основе / Е. Б. Аверина, И. А. Годунов, Т. С. Кузнецова, В. В. Авдеев. — № 2006112260/04; заявл. 13.04.2006; опубл. 20.09.2007.

106. Пат. 2307736 Российская Федерация, МПК В27 К3/52. Огнезащитный пропиточный состав для древесины и способ его получения / С. Н. Рябов, Л. П. Борило, А. В. Заболотская, И. Я. Астафьев. — № 2006122447/04; заявл. 26.06.2006; опубл. 10.10.2007.

107. Пат. 2452616 Российская Федерация, МКИ В27 N3/02, С08 L97/02. Состав для изготовления огнезащитных древесностружечных плит / А. А. Леонович, В. В. Васильев, В. Г. Шпаковский. — № 2011104607/13; заявл. 10.02.2011; опубл. 10.06.2012; бюл. № 16.

108. Пат. 5389309 США, МКИ С09 К21/00. Composition and method for making fire-retardant materials / R. Lopez. — № 5389309-1; заявл. 21.12.90; опубл. 14.02.95; НКИ 252/606.

109. Пат. 5405555 США, МКИ С09 К21/02, 21/06. Fire retardant and method for preparation / E. N. Riker. — № 214748; заявл. 18.03.94; опубл. 11.04.95; НКИ 252/607.

110. *Покровская, Е. Н.* Структура и свойства поверхностных коксовых слоев и их влияние на огнезащиту древесины в присутствии фосфор- и кремнийорганических пропиточных составов / Е. Н. Покровская, А. А. Кобелев // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г. / отв. ред. Н. А. Халтуринский — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 17–20.

111. *Правдин, П. В.* Лабораторные приборы и оборудование из стекла и фарфора: справ. изд. — М. : Химия, 1988. — 336 с.

112. *Рабинович, В. А.* Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин ; под ред. В. А. Рабиновича. — 2-е изд., испр. и доп. — Л. : Химия, 1978. — 392 с.

113. *Роффаэль, Э.* Выделение формальдегида из древесностружечных плит / пер. с нем. А. П. Штембаха и В. Б. Семеновой ; под ред. А. А. Эльберта. — М. : Экология, 1991. — 160 с.

114. *Серговский, П. С.* Гидротермическая обработка и консервирование древесины / П. С. Серговский, А. И. Расев. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Лесн. пром-сть, 1987. — 360 с.

115. СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.

116. Справочник по производству древесностружечных плит / под ред. И. А. Отлева, Ц. Б. Штейнберга, Л. С. Отлевой [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Лесн. пром-сть, 1990. — 384 с.

117. *Токарева, О. В.* Исследование процесса получения полифосфата аммония поликонденсацией моноаммонийфосфата в присутствии мочевины и меламина / О. В. Токарева, Б. В. Нелюбин, Н. И. Нестеров // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г. / отв. ред. Н. А. Халтуринский. — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 61–64.

118. ТУ 2499-001-05091160-2012. Антипирен амидофосфат КМ. Технические условия. — Введ. 26.09.2012. — 13 с.

119. ТУ 5534-039-00401294–10. Плиты древесностружечные огнестойкие «Hardflame». Технические условия. — Введ. 05.02.2010. — 8 с.

120. *Тычино, Н. А.* Современные огнезащитные средства для древесины: результаты исследований // Пожаровзрывобезопасность. — 1999. — № 3. — С. 13–20.

121. *Тычино, Н. А.* Технологические и химические схемы процесса производства нового высокоэффективного огнезащитного средства для поверхностной пропитки древесины // Хим. пром-сть. — 2005. — № 1. — С. 16–21.

122. *Угрюмов, С. А.* Способ повышения огнезащитности фанеры и фанерной продукции / С. А. Угрюмов, Р. В. Патраков, Е. А. Боровков // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф., 14–18 марта 2011 г. / отв. ред. Н. А. Халтуринский. — Вологда : ВоГТУ, 2011. — С. 30–31.

123. Федеральный закон Российской Федерации № 123-ФЗ от 22.07.2008 г. «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности». — Опубл. 01.08.2008 г.; вступ. в силу 01.05.2009 г.

124. *Федоров, В. А.* Исследование процесса пиролиза древесины методом реакционной газовой хроматографии / В. А. Федоров, В. Н. Пиялкин, Н. И. Богданович, А. К. Славянский // Хроматографический анализ в химии древесины. — Рига, 1975. — С. 243–248.

125. *Шелумов, А. В.* Снижение горючести древесных плит с использованием фосфоразотсодержащих аддуктов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — СПб. : СПбГЛТА, 2001. — 19 с.

126. *Baysal, E.* Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPS) pretreated with boric and borax mixture / E. Baysal, M. K. Yalinkilic, M. Altinok, A. Sonmez, H. Peker, M. Colak // Constr. and Build. Mater. — 2007. — V. 21. — № 9. — P. 1879–1885.

127. *Bienkowski, M.* Research on the properties of selected timber fire-protective chemical compounds with the usage of combustion tube / M. Bienkowski, M. Cyrankowski, J. Osipiuk // Ann. Warsaw Agr. Univ. Forest and Wood Technol. — 2006. — № 58. — P. 45–47.

128. *Bienkowski, M.* The influence of selected chlorine compounds on the effectiveness of fire-protection of timber / M. Bienkowski, M. Cyrankowski, J. Osipiuk. // Ann. Warsaw Agr. Univ. Forest and Wood Technol. — 2006. — № 58. — P. 42–44.

129. BS : 476. Flammability test for thin flexible materials.

130. *Chalmers, R.* Скоростной метод определения фосфора с колориметрическим окончанием / *R. Chalmers, D. Thomson* // *Anal. chim. Acta.* — 1958. — V. 18. — № 4–6. — P. 575.

131. DIN 54331. Testing of textiles; determination of the burning behavior method of test by semicircle.

132. EN 321-1-2002. Плиты древесноволокнистые. Циклические испытания условий влажности.

133. *Ming, Gao.* Flame retardance of wood treated with guanidine compounds characterized by thermal degradation behavior / *Gao Ming, Ling Biaocan, Yang ShouSheng, Zhao Min* // *Anal. and Appl. Pyrol.* — 2005. — V. 73. — № 1. — P. 151–156.

134. *Kandola, B. K.* Flameretardant treatments of cellulose and their influence on the mechanism of cellulose pyrolysis / *B. K. Kandola, A. R. Horrocks, D. Price, G. V. Coleman* // *J. Macromol. Sci. C.* — 1996. — V. 36. — № 4. — P. 721–754.

135. *Leonovic, A. A.* Über Herstellungstechnologie und Eigenschaften feneresistenter Holsfasreplatten / *A. A. Leonovic, N. J. Solecnik* // *Holztechnologie.* — 1969. — V. 10. — № 4. — P. 219–224.

136. *Stevens, R.* The structure — activity relationship of fire retardant phosphorus compounds in wood / *R. Stevens, S. van Es Daan, R. Besemer, A. Kranenbarg* // *Polim. Degrad. And Stab.* — 2006. — V. 91. — № 4. — P. 832–841.

137. *Yin, Ning.* Studies on methods for fire retardant treatment of wood // *J. Beijing Forest Univ.* — 1998. — V. 20. — № 5. — P. 28–32.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень условных сокращений и символов	3
Предисловие	5
Введение	7
1. ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЯЗИ СО СНИЖЕНИЕМ ИХ ГОРЮЧЕСТИ.	11
1.1. Древесина как объект горения.	11
1.2. Огнезащитные средства для древесных плит	15
1.3. Снижение горючести синтетических связующих	27
1.4. Роль огнезащитных средств в образовании древесных плит.	28
1.5. Требования к антипиренам для древесноплитных материалов.	33
2. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ	36
2.1. Термические методы анализов	36
2.2. Калориметрия	52
2.3. Хроматографические методы анализов.	57
2.4. Разработка рецептуры огнезащитного средства.	62
3. ОГНЕВЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА СТАДИИ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ.	77
3.1. Испытания на горючесть зажиганием открытым пламенем с ограничением теплотерь.	78
3.2. Испытание на горючесть с определением среды самостоятельного горения.	85
3.3. Испытание на горючесть, приближенное к условиям реального горения на пожаре	88
4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	91
4.1. Общие указания к проведению химического анализа	92
4.2. Подготовка образцов для анализа	93
4.3. Определение физико-химических свойств.	96
4.4. Определение массовой доли фосфора в образцах фотоколориметрическим микрометодом	101
4.5. Определение массовой доли азота в образцах по методу Кьельдаля	105
4.6. Определение степени закрепления огнезащитного средства и «рабочих» элементов в материале. ...	109
5. КЛАССИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ	116

5.1. Испытание строительных материалов на горючесть по методу «шахтной печи»	116
5.2. Метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения материалов	119
5.3. Метод экспериментального определения коэффициента дымообразования твердых веществ и материалов	122
5.4. Метод испытаний строительных материалов на воспламеняемость	125
5.5. Метод испытаний строительных материалов на распространение пламени	126
6. ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ БАЗОВЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ВСЛЕДСТВИЕ ОГНЕЗАЩИТЫ.	128
6.1. Определение физико-механических свойств материалов	128
6.2. Определение токсикологических свойств материалов	129
Заключение	142
Список использованных источников	144

*Адольф Ануфриевич ЛЕОНОВИЧ,
Андрей Валентинович ШЕЛОУМОВ,
Виктор Григорьевич ШПАКОВСКИЙ*

СОЗДАНИЕ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

Монография

Под редакцией А. А. Леоновича

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *М. В. Рудкевич*
Подготовка макета *А. Д. Антипин*
Корректор *А. В. Финкельштейн*
Выпускающий *К. А. Камерцель*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.

Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 15.11.18.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.

Печать офсетная. Усл. п. л. 8,40. Тираж 500 экз.

Заказ № 030-19.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.