

4. Wotten A.L., Sellers T., Paridah Md. Tahir. Reaction of formaldehyde with lignin // Forest Prod. J. 1988. № 6. P. 45-46.

5. Анализ конденсационных полимеров/ Калинина А.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А.// М.: Химия, 1984. 296 с.

6. Lignosulfonate Polymerization - Effect of cross-linking agents\ Bialski A.M., Bradford H., Lavis N.G., Luthe C.E. // J. of Appl. Polym. Science. 1986. 31. P. 1363-1372.

7. Aula C., Nimz H.H. Die Verwendung von Ablaugenlignin bei der Herstellung von Holzwerkstoffen // Holz als Roh- und Werkst. 1984. 42, № 11. S. 415-419.

8. Крутько Н.П., Воробьева Е.В., Можейко Ф.Ф. Комплексообразование между лигносульфонатами и мочевиноформальдегидной смолой в водно-солевой среде// Журнал прикладной химии. 1988. 61, № 3. С. 592-595.

УДК 674.815

В. В. Васильев, Л. Н. Топорина, Е. Е. Комарова
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Исследована возможность повышения огнестойкости древесностружечных плит путем обработки древесных частиц растворами технических лигносульфонатов с антипиренами и без них. Использование технических лигносульфонатов позволило получить огнестойкие плиты с минимальным содержанием антипиренов.

Широкое применение древесностружечных плит при изготовлении мебели и в строительных конструкциях приводит к повышению пожарной опасности сооружений. Уменьшить или вообще устранить ее можно путем использования огнезащищенных плит.

Горение древесины – основного материала древесностружечных плит – является сложным физико-химическим процессом, который зависит от многих факторов и в первую очередь от характера поведения отдельных компонентов древесины.

Наименее термически стабильный компонент древесины – гемицеллюлозы. Ксилан, выделенный из березы, разлагается с потерей массы, начиная со $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$, а максимальная скорость выделения летучих продуктов зафиксирована при 240°C [1]. В процессе исследования разложения дуба при 240°C установлено, что пентозаны полностью разрушились, тогда как целлюлоза подверглась разрушению только на одну треть [2]. Интенсивное разрушение целлюлозы, сопровождающееся изменением элементарного звена ее макромолекулы, происходит при температуре выше 200°C [3], по другим данным – выше 240°C [2]. Экзотермический распад лигнина наблюдается при более высокой температуре – $350\text{--}450^{\circ}\text{C}$, достигая максимума при 430°C [2].

Термическое разложение компонентов древесины сопровождается выделением горючих газообразных продуктов, причем при разрушении лигнина скорость образования их значительно ниже, чем при разложении гемицеллюлоз и целлюлозы [4,5].

Учитывая, что лигнин является наиболее термостабильным компонентом древесины, предположили, что повышение содержания его в древесностружечной плите приведет к снижению горючести плит.

В качестве лигнинсодержащего компонента использовали технические лигносульфонаты (ЛС) на натриевом основании производства Слокского ЦБЗ. Раствор ЛС концентрацией 30% нанесли методом пневматического распыления на сырую стружку, которую затем сушили до влажности 2% и обрабатывали связующим в количестве 12% абс. сухой смолы от массы абс. сухой модифицированной ЛС древесины. В качестве связующего использовали карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ-15 концентрацией 55% с 1% хлорида аммония. Прессовали однослойные плиты толщиной 10 мм при температуре 180°C , давлении 2,0 МПа, удельном времени 0,4 мин/мм толщины гс звой плиты.

Определение группы горючести ДСП проводили методом

"огневой трубы" по потере массы образца [6], выделение формальдегида из плит - эмиссионным термогидролитическим методом, выдерживая образцы размером 25x25x10 мм в стеклянных емкостях объемом 0,5 л с 50 мл воды при 60°C в течение 4 ч [7]. Содержание формальдегида в растворе находили фотокалориметрическим методом [8].

При оценке степени огнестойкости ДСТП исходили из того, что в соответствии с ГОСТ 12.1.044-84 к категории горючих относятся материалы с потерей массы по "огневой трубе" более 20% [6], а к категории трудногоряемых - материалы с потерей массы менее 9% [9].

Результаты испытаний плит, изготовленных из стружки с различным количеством ЛС, представлены в табл.1. Для снижения токсичности ДСТП в композицию, содержащую 10% ЛС, дополнительно ввели 1% карбамида.

Таблица 1
Физико-механические свойства, огнестойкость и токсичность ДСТП с различным содержанием ЛС и карбамида

Содержание ЛСТ, %	Плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Набухание, %	Водопоглощение, %	Потеря массы по "огневой трубе", %	Выделение СН ₂ O, мг/100 г
-	648	24,8	0,51	35,3	96,1	87,0	26,9
5	660	22,3	0,56	43,5	91,8	23,4	27,8
10	671	23,6	0,57	33,0	77,9	22,5	24,1
20	668	23,5	0,62	27,8	78,6	23,6	13,7
30	686	22,9	0,56	23,8	61,0	14,6	17,9
50	713	26,0	0,59	22,3	41,5	11,1	17,0
10*	710	30,9	0,77	27,5	71,9	22,0	9,7

* Образец ДСТП с добавкой 1% карбамида

Испытания плит показывают, что обработка древесных частиц лигносульфонатами приводит к значительному повышению огнестойкости ДСТП, причем при содержании ЛС 30% и более потеря массы по "огневой трубе" составляет менее 20%, что отвечает требованиям ГОСТ 12.1.044-84. Введение ЛС в состав плит

ты приводит также к улучшению физико-механических показателей и снижению токсичности ДСП пропорционально количеству введенного лигносульфоната. Вместе с тем увеличение содержания АС до 50% не позволяет получить плиты класса Е'. Кроме того, при высоком содержании АС увеличивается рыхлость плит в результате сокращения доли древесины в единице объема плиты.

Введение 1% карбамида и 10% АС позволяет получить плиты класса Е1 с высокими физико-механическими показателями и плотной структурой, однако потеря массы плит при испытании на огнестойкость составляет более 20%.

Для дополнительного снижения горючести ДСП исследовали возможность применения традиционных антипиренов, вводимых совместно с раствором лигносульфонатов. Составы таких антипиренов приведены далее.

Состав 1: Содержание, мас. ч.

Диаммонийфосфат.....	6
Сульфат аммония.....	14
Фтористый натрий.....	1,5
Вода.....	78,5

Состав 2:

Сульфат аммония.....	17,5
Динатрийфосфат.....	2,5
Фтористый натрий.....	1,5
Вода.....	78,5

Состав 3:

Зура.....	10
Борная кислота.....	10
Вода.....	80

Состав 4:

Ортофосфорная кислота.....	36,4...54,5
Карбамид.....	40,9...68,2

Составы 1...3 предложены В.М.Хрулевым [10], состав 4 - А.А.Леоновичем [5].

Для придания плитам необходимой степени огнестойкости указанные антипирены вводят в количестве 7...10% от массы абс.

сухой древесины [5,9].

Для проверки влияния антипиреующих добавок различных рецептур изготовили образцы ДСП из древесных частиц, обработанных водными растворами антипиренов. Результаты испытаний представлены в табл.2.

Таблица 2
Физико-механические свойства, огнестойкость и токсичность плит с различным содержанием антипиреующих составов

Но- мер сос- та- ва	Содер- жание анти- пире- на, %	Плот- ность кг/м ³	Проч- ность при изгибе, МПа	Проч- ность при растя- жении, МПа	Набу- хание, %	Водо- погло- щение, %	Потеря массы по "ог- невой трубе", %	Выделе- ние СН ₂ O, мг/100 г
-	-	648	24,8	0,51	35,3	96,1	87,0	26,9
1	4	663	18,6	0,26	48,4	100,7	14,9	8,6
2	4	669	20,2	0,52	50,7	104,0	13,9	8,4
3	4	677	22,3	0,27	56,7	112,5	9,2	19,2
4	4	678	21,4	0,31	38,0	88,4	16,3	16,3
1	10	695	21,9	0,29	68,6	106,2	8,6	9,9
2	10	706	18,9	0,33	61,6	107,4	8,9	18,2
3	10	696	23,8	0,30	55,9	90,7	7,1	41,1
4	10	702	21,0	0,37	45,7	70,8	7,8	3,2

Испытания плит показали, что введение антипиренов приводит к значительному снижению физико-механических свойств плит. Для придания огнестойкости плитам с потерей массы менее 9% нужно вводить антипиреующие составы в количестве 10% от массы абс. сухой стружки.

Исследовали влияние вида и количества антипиреующих составов на вязкость и pH модифицирующего раствора на основе АС. Установлено, что введение в модифицирующий раствор антипиренов составов 1...3 приводит к повышению величины pH до нейтральной по сравнению с pH чистых лигносульфонатов, а введение ангипирена состава 4 - к понижению pH за счет орто-фосфорной кислоты, содержащейся в антипирене.

Вязкость модифицирующих растворов после введения анти-

пиренов изменяется незначительно по сравнению с вязкостью раствора лигносульфоната и отвечает требованиям, предъявляемым к вязкости жидкости, наносимой методом пневматического или механического распыления (не более 35 с по ВЗ-4).

Учитывая, что модифицирующий раствор, находящийся на поверхности древесных частиц, будет контактировать с карбамидоформальдегидным связующим, исследовали влияние вида и количества модифицирующего раствора с антипиренирующими добавками на время желатинизации связующего при 100⁰С. Проведенные исследования показали, что увеличение содержания модифицирующих растворов на основе лигносульфоната и антипиренов составов 1 и 2 приводит к незначительному изменению времени желатинизации связующего, а при использовании состава 3 время отверждения увеличивается значительно. Применение антипирена состава 4, наоборот, ускоряет процесс отверждения смолы, что связано с действием ортофосфорной кислоты.

Таким образом, наиболее перспективными для производства ДСП являются модифицирующие составы, содержащие антипирены 1 и 2, так как эти составы не вызывают значительных изменений свойств связующего.

Исследовали влияние вида и содержания антипиренирующих добавок в растворе ЛС на свойства древесностружечных плит. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Испытания показывают, что при использовании модифицирующих составов, содержащих 10% ЛС и 4% антипиренов от массы абс. сухой стружки, получают плиты, имеющие физико-механические показатели выше или на уровне контрольных ДСП. В качестве контрольных использовали плиты, полученные из стружки, обработанной 30%-м раствором лигносульфоната в количестве 10% от массы абс. сухой стружки.

Дальнейшее повышение содержания антипиренов до 7...10% от массы абс. сухой стружки приводит к снижению физико-механических свойств плит, особенно водостойкости. Для плит, содержащих антипиренирующий состав 3 (бура + борная кислота), повышение содержания антипирена до 10% приводит к расслоению, что, вероятно, обусловлено взаимодействием антипирена со

Электронный архив УГЛТУ

связующим.

Испытания огнестойкости плит с 4% антипиренов показали, что составы 1 и 3 обеспечивают потерю массы плиты менее 9%.

Таблица 3

Физико-механические свойства, огнестойкость и токсичность плит с содержанием АС в количестве 10% от массы абс. сухой стружки и различным содержанием антипиреирующих составов

Но- мер сос- тава	Содер- жание анти- пире- на, %	плот- ность, кг/м ³	проч- ность при изги- бе, МПа	проч- ность при растя- жении, МПа	Разбу- хание, %	Водо- погло- щение, %	Потеря массы по "ог- невой трубе" %	Выделе- ние СН ₂ О, мг/100 г
-	-	671	23,6	0,57	33,0	77,9	22,5	24,1
1	4	711	25,9	0,67	35,2	75,7	8,0	10,6
2	4	712	28,2	0,74	33,2	78,6	17,3	19,8
3	4	717	28,4	0,63	31,8	80,0	5,6	29,2
4	4	712	31,9	0,61	27,8	68,0	14,1	13,5
1	7	720	22,6	0,63	46,2	87,3	4,7	8,3
2	7	720	28,3	0,69	48,1	87,9	6,0	17,2
3	7	707	31,3	0,51	40,4	84,4	2,6	37,2
4	7	694	26,1	0,35	35,7	76,7	4,6	15,9
1	10	704	23,0	0,56	44,2	86,3	2,0	8,7
2	10	708	22,2	0,51	50,0	87,0	1,7	16,0
3	10	Р а с с л о е н и е						
4	10	718	23,7	0,50	37,8	80,2	3,2	10,6

Введение антипиреирующих составов 1 и 4 способствует снижению токсичности плит за счет присутствия в них солей аммония (состав 1) и карбамида (состав 4), но не позволяет получить плиты класса Е1.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее перспективным является модифицирующий раствор, содержащий 10% лигносульфоната от массы абс. сухой стружки и 4% антипиреирующего состава 1.

Для дальнейшего снижения токсичности плит исследовали влияние добавок карбамида к модифицирующему раствору, содер-

Таблица 4

Физико-механические свойства, огнестойкость и токсичность плит с различным содержанием лигносульфоната, карбамида и антипирена состава I

Содержание ЛС, %	Содержание карбамида, %	Содержание антипирена, %	Плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Разбухание, %	Водопоглощение, %	Выделение СН ₂ O, мг/100 г	Огнестойкость		Потеря массы, %
									Время загорания, с	Время горения или тления, с	
-	-	-	763	30,3	0,50	34,1	65,7	24,1	33,8	1491,6	91,1
10	-	-	781	42,7	0,54	15,4	44,8	20,3	94,0	1030,6	22,6
10	1	2	765	29,4	0,47	39,4	71,1	12,4	96,9	39,0	13,8
10	1	3	76	33,2	0,52	38,7	82,8	10,7	104,0	30,7	13,0
10	1	4	757	26,0	0,48	37,2	63,9	9,7	115,4	25,3	10,9
10	1	5	761	28,9	0,47	37,4	65,2	8,6	120,0	18,5	8,3

жащему антипиреующий состав 1 и лигносульфонат. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Испытания показывают, что модифицирующий состав на основе лигносульфоната, антипиреующего состава 1 и карбамида позволяет получать ДСП с физико-механическими свойствами на уровне свойств плит без модифицирующего состава.

Введение в древесные частицы лигносульфоната и карбамида приводит к снижению токсичности плит, а при содержании антипирена 4...5% обеспечивается выделение формальдегида на уровне требований класса эмиссии E1. Увеличение содержания антипирена в композиции плиты вызывает пропорциональное повышение огнестойкости, причем при содержании антипирена 5% потеря массы плиты - менее 9%.

Таким образом, для изготовления огнезащищенных малотоксичных древесностружечных плит можно рекомендовать обработку сырых древесных частиц модифицирующим раствором, содержащим технические лигносульфонаты, карбамид и антипирен на основе диаммонийфосфата, сульфата аммония и фтористого натрия. Расход абс. сухих компонентов модифицирующего состава, % от массы абс. сухой древесины: АС - 10; карбамид - 1,0; диаммонийфосфат - 1,4; сульфат аммония - 3,3; фтористый натрий - 0,4.

Использование технических лигносульфонатов позволяет в два раза сократить расход более дорогих по сравнению с АС антипиренов без ухудшения физико-механических свойств древесностружечных плит.

Библиографический список

1. Домбург Г.Э., Сергеева В.Н., Попкова А.Н. Кинетика термораспада сернокислотного лигнина осины // Химия древесины. 1970. № 6. С. 133-139.
2. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 711 с.
3. Фэнгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции: Пер. с англ. / Под ред. А.А. Леоновича. М.: Лес-

ная пром-сть, 1988. 512 с.

4. Домбург Г.Э., Сергеева В.Н. Термические эффекты компонентов клеточной стенки// Химия древесины. 1969. № 4.

5. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит. М.;Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1978. 176 с.

6. ГОСТ 12.1.044-84. Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М., 1984.

7. Васильев В.В., Комарова Е.Е. Исследование эмиссионного термогидролитического метода определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит// Технология древесных плит и пластиков. Межвуз. сб. Свердловск, 1987. С. 42-45.

8. Комарова Е.Е., Рошмаков Б.В., Васильев В.В. Определение выделяемого из древесностружечных плит формальдегида фоткалориметрическим методом с использованием ацетилацетона// ВНИПИЭИлеспром. Плиты и фанера: Экспресс-информ. 1987, вып. 12. С. 16-19.

9. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесностружечных плит. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1987. 320 с.

10. Хрулев В.М. Применение полимеров для защиты древесины от возгорания. Улан-Уде: Бурятское книжное изд-во, 1977.

УДК 674.815-41+678.049.9

*В. М. Балакин, Т. С. Выдрина, Ю. И. Литвинец,
М. А. Петрова*

(Уральский лесотехнический институт)

АНТИПИРЕНЬ НА ОСНОВЕ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ДИМЕТИЛФОСФИТА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ДСП

С использованием кубового остатка ректификации диметилфосфита синтезированы