

дополнительных циклов исследований, аналогичных описанным, в том числе в производственных условиях.

Литература

1. Анохин А. Е., Чебоксарова З. А. Новый подход к оценке технологии производства и качества карбамидных смол // *Деревооб. пром-сть.* — 1992. — № 2. — С. 12-16.
2. Доронин Ю. Г., Мирошниченко С. Н., Свиткина М. Н. Синтетические смолы в деревообработке. — М.: Лесн. пром-сть, 1987. — 224 с.
3. Анализ конденсационных полимеров / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина и др. — М.: Химия, 1984. — 296 с.
4. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ: Пер. с нем. — Л.: Химия, 1981. — 624 с.
5. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. — М.: Высш. шк., 1985. — 327 с.

УДК 674.815-41

Т. С. Видрина, Т. В. Бунькова
(Уральская государственная
лесотехническая академия)

ТРУДНОГОРЮЧИЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ КЛАССА Е1 И УСЛОВИЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Исследован состав кубового остатка ректификации капролактама ПО "Азот". Фосфорированием по реакции Кабачника-Филдса получен антипирен на его основе. Методом математического планирования эксперимента и оптимизации найдены оптимальные условия получения трудногорючих древесностружечных плит с использованием синтезированного антипирена. Выявлено, что нанесение антипирена на стружку в количестве 4% при использовании связующего КФ-МТ-15 в количестве 10% и при поддержании температуры горячего прессования 140°C может обеспечить не только огнезащиту ДСтП, но и низкую токсичность.

Ранее выполненными исследованиями [1] установлено, что составы на основе кубовых остатков ректификации капролактама ПО "Капролактама" (г. Дзержинск) являются эффективными антипиренами древесноволокнистых плит сухого способа производства.

Целью данной работы являлось изучение состава плава (кубового остатка ректификации) капролактама ПО "Азот" (г. Кеморова), получение и анализ антипирена на его основе, выявление

возможности использования антипирена для огнезащитной обработки древесностружечных плит (ДСтП) и поиск оптимальных условий получения трудногорючих ДСтП (о-ДСтП), обладающих одновременно малой токсичностью и комплексом физико-механических свойств, удовлетворяющих ГОСТ 10632-89.

Методами экстракции, титриметрии и прокаливания с идентификацией выделенных компонентов по температуре плавления и ИК-спектрам выявлен следующий состав плава капролактама ПО "Азот":

ϕ- капролактама.....	90,2%
Na-соль аминокaproновой кислоты.....	9,1%
NaOH.....	0,6%
неорганические соли и окислы металлов.....	0,1%

Огнезащитный состав был получен фосфорилированием плава капролактама указанного состава технической фосфористой кислотой (H_3PO_3) и формальдегидом (CH_2O) в солянокислой среде (HCl) по реакции Кабачника-Филдса и последующей нейтрализацией продукта фосфорилирования аммиаком до $pH=6,0...6,5$. Фосфорилирование осуществлялось при следующих условиях:

мольное соотношение $H_3PO_3:CH_2O:HCl$:азот плава=2,5:2,5:2:1; температура - $100^{\circ}C$; время реакции - 4 ч.

Ме годами высаждения в нерастворитель, гравиметрии и титриметрии установлено, что в состав полученного антипирена входят следующие компоненты:

аммонийная соль карбоксипентаметиленамино-метилефосфоновой кислоты (активная часть).....	22,4%
аммонийные соли фосфористой, фосфорной и соляной кислоты, параформ.....	17,2%
вода.....	60,4%

Симплексным методом [2], в котором изучалось влияние на горючесть, токсичность и физико-механические свойства ДСтП семи факторов (количество антипирена, количество связующего, температура и время прессования, тип и количество отвердителя и влажность стружки) предварительно была предпринята попытка выявить ориентировочную область оптимальных значений перечисленных факторов, которые обеспечили бы получение трудногорючих ДСтП с низкой токсичностью и с высокими физико-механическими свойствами. Сопоставлением результатов раздельных симплекс-экспериментов выявлено, что одновременное получение трудногорючих плит с потерей массы 13...15% класса Е2 или Е1 с эмиссией формальдегида от 7,5 до 22 мг/100 г плиты, с пределом прочности на изгиб 14...15 МПа и разбуханием от 15 до 27% возможно в следующих граничных условиях:

при использовании карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15 в количестве 10...13% от массы абсолютно сухой стружки; с добавкой синтезированного антипирена в количестве 4...6% (в пересчете на сухой остаток) от массы абсолютно сухой стружки; при влажности исходной стружки 5...7%; при добавке в смолу отвердителя хлорида аммония в количестве 1,5% от массы свя-

зующего: при продолжительности прессования 0,5 мин/мм толщины и стандартном давлении 2,2 МПа; при температуре плит горячего пресса от 140...150°C.

Отмечено наиболее заметное влияние на свойства ДСтП количества связующего, количества антипирена и температуры прессования.

С целью отыскания конкретного оптимального сочетания влияющих на качество ДСтП факторов был поставлен полный трехфакторный двухуровневый эксперимент (ПФЭ) с общим числом опытов, равным 8 [3].

В качестве варьируемых факторов в ПФЭ использованы количество антипирена (X_1 , Z_1), количество связующего – смолы КО-МТ-15 (X_2 , Z_2) и температура горячего прессования (X_3 , Z_3), которые согласно результатам предварительно выполненных симплекс-экспериментов и литературным данным наиболее существенно влияют на свойства ДСтП.

Количество антипирена варьировалось от 4 до 8%, связующего от 10 до 14%, температура плит пресса от 140 до 160°C. Влажность исходной стружки равнялась 6,2%, расход отвердителя (хлорида аммония) составил 1,5% от массы связующего. Образцы ДСтП изготавливались при удельном давлении холодной подпрессовки 0,5 МПа, горячего прессования 2,2...2,5 МПа, времени выдержки образцов плит в горячем прессе 0,5 мин/мм толщины плиты.

Порядок и условия нанесения антипирена и связующего на стружку были аналогичны описанным в работе [4].

В указанных условиях были получены образцы огнезащищенных ДСтП (о-ДСтП) размером 200x220x16 мм с расчетной плотностью 700-750 кг/м³. Для испытаний на горючесть изготавливались образцы плит толщиной 8 мм.

В качестве выходных параметров (Y_1) определялись следующие свойства ДСтП:

потеря массы при испытаниях методом "огневая труба" по ГОСТ 12.1.044-84 (Y_1), выделение формальдегида из плит методом WKI (Y_2), предел прочности при статическом изгибе (Y_3) и разбухание по ГОСТ 10635-88 (Y_4), а также водопоглощение плит (Y_5).

Матрица планирования экспериментов и результаты опытов представлены в таблице.

Все образцы о-ДСтП в ПФЭ были изготовлены в двух параллелях, объем выборок по каждому из свойств плит составлял от 4 до 8 определений. Статистическая обработка результатов измерений, осуществленная на ПЭВМ ЕС-1841, выявила следующие значения среднеквадратичных ошибок определения свойств о-ДСтП: по потере массы при сжигании – 2,8%; по выделению формальдегида из плит – 2,5 мг/100 г плиты; по прочности на изгиб – 1,1 МПа; по разбуханию – 3,3%; по водопоглощению – 4,2%. В табл. 1 приведены средние значения показателей свойств о-ДСтП с учетом величин ошибок их определения.

Матрица планирования ПФЭ и результаты наблюдений

Номер опы- та	Значения варьируемых факторов						Средние результаты параллельных опре- делений свойств о-ДСТ				
	в кодированном выражении			в натуральном выражении			Поте- ря мас- сы, %	Выделе- ние фор- мальде- гида из плит, мг/100 г плиты	Предел проч- ности на из- гиб, МПа	Разбу- хание, %	Водопог- лощение, %
	Коли- чест- во ан- типи- рена	Темпе- ратура прес- сова- ния	Коли- чест- во ан- типи- рена, %	Коли- чест- во связу- ющего го, %	Темпе- ратура прес- сова- ния, °С						
X ₁	X ₂	X ₃	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	
1	+	+	+	8	14	160	12	9	14	26	74
2	-	+	+	4	14	160	8	14	16	28	62
3	+	-	+	8	10	160	6	13	14	32	79
4	-	-	+	4	10	160	4	21	15	33	69
5	+	+	-	8	14	140	6	28	15	25	72
6	-	+	-	4	14	140	3	9	17	18	55
7	+	-	-	8	10	140	3	17	13	35	78
8	-	-	-	4	10	140	5	10	15	27	72

Для математического описания взаимосвязи между полученными свойствами о-ДСтП и значениями варьировавшихся факторов было использовано неполное кубическое уравнение общего вида:

$$Y = b_0X_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3.$$

Согласно результатам предыдущих работ [1, 4] уравнения такого типа адекватно отражают влияние факторов на исследуемые показатели плит.

В результате регрессионного анализа выявлены следующие адекватные уравнения, описывающие величину потери массы при горении (Y_1), уровень эмиссии формальдегида из плит (Y_2), значения предела прочности при изгибе (Y_3), разбухания (Y_4) и водопоглощения (Y_5) при варьировании перечисленных выше факторов:

$$Y_1 = 5,84 : Y_2 = 15,04 - 4,75X_1X_3 - 2,58X_2X_3 : Y_3 = 14,99 - 0,77X_1 : Y_4 = 26,87 + 2,73X_1 - 4,89X_2 : Y_5 = 70,32 + 5,53X_1 - 4,28X_2.$$

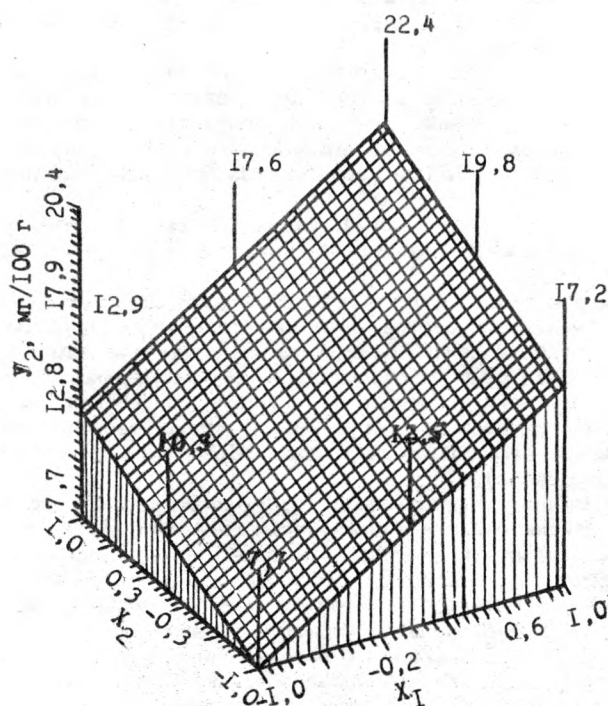
Независимость потери массы о-ДСтП от исследованных факторов, очевидно, обусловлена значительной величиной дисперсии воспроизводимости ($S^2_{\text{воспр}}$) и, как следствие этого, ошибки при определении данного свойства, а следовательно, и превалированием дисперсии коэффициентов уравнения ($S^2_{b_j}$) над степенью влияния факторов на потерю массы. Чтобы уловить это влияние, очевидно, необходимо увеличение объема выборки при изучении данного свойства.

Предварительный анализ найденных функций показывает наличие зависимости практически всех свойств о-ДСтП от количества вводимого антипирена (X_1). Например, при фиксировании значений остальных факторов на нулевом уровне (X_2, X_3) увеличение количества антипирена отрицательно сказывается на свойствах плит, а именно, ведет к небольшому снижению прочности на статический изгиб, повышению разбухания и водопоглощения. Следовательно, добавка антипирена в плиты должна быть минимальной.

Индивидуальное влияние количества связующего является положительным и сказывается в снижении разбухания и водопоглощения плит (Y_4 и Y_5), поэтому, исходя из этих данных, целесообразно повышать долю связующего в плитах.

Одновременно все варьировавшиеся факторы оказывают не только индивидуальное, но одновременно и смешанное влияние на свойства ДСтП, поэтому это воздействие неоднозначно и сложнее рассмотренного выше индивидуального. В частности, повышение содержания в плитах связующего при одновременном снижении в них количества введенного антипирена ведет к ухудшению такого свойства плит, как токсичность, т.е. к увеличению эмиссии из них свободного формальдегида (см. рисунок).

Для определения конкретного наилучшего сочетания варьировавшихся факторов была осуществлена оптимизация системы най-



Зависимость эмиссии формальдегида (Y_2) из о-ДСтП от количества антипирена (X_1) и количества связующего (X_2)

денных адекватных уравнений с привлечением пакета прикладных программ "Эврика".

Поиск оптимума проводился в условиях выявленного постоянства функции потери массы при одновременном ограничении значений остальных свойств о-ДСтП:

предела прочности на изгиб $Y_3 > 14$ МПа;

эмиссии формальдегида из плит $Y_2 < 10$ мг/100 г плиты;

разбухания $u_4 < 33\%$; водопоглощения $Y_5 < 70\%$.

Координаты экстремальной точки функций в факторном пространстве определялись при варьировании факторов в кодированном выражении от -1 до +1 и в условиях выхода на поиск экстремума из точек со значениями факторов на минимальном, нулевом и максимальном уровнях.

В результате решения оптимизационной задачи выявлен один вариант оптимального сочетания факторов с уровнем доверия 65%: количество антипирена $Z_1 = 4\%$, количество связующего $Z_2 = 10\%$, температура прессования $Z_3 = 140^\circ\text{C}$.

При данных координатах оптимума расчетные значения физико-механических показателей о-ДСтП составляют:

потеря массы - 5,8 %;

эмиссия формальдегида - 7,8 мг/100 г;

предел прочности при изгибе - 15,8 МПа;

разбухание - 29 %;

водопоглощение - 69%.

Найденные значения факторов согласуются с предварительно установленными методом симплекс-экспериментов.

Представленные данные свидетельствуют о том, что в найденных оптимальных условиях получают трудногорючие плиты с потерей массы значительно меньшей 20%, относящиеся к классу токсичности E1 с выделением формальдегида менее 10 мг/100 г плиты и с комплексом физико-механических свойств, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 10632-89.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что отход производства - кубовый остаток ректификации капролактама, который в настоящее время образуется на ПО "Азот" (г. Кемерово) в объеме 200-300 т/год и сжигается в термопечах, может применяться в качестве исходного сырья для получения эффективного антипирена ДСтП, действующего одновременно как акцептор формальдегида. При введении данного антипирена в количестве 4% от массы абсолютно сухой стружки, при использовании связующего марки КФ-МТ-15 в количестве 10%, при поддержании температуры прессования 140°C и при соблюдении остальных типовых режимов изготовления древесностружечных плит могут быть получены трудногорючие и низкотоксичные ДСтП класса E1.

Литература

1. Огнезащитные составы на основе кубовых остатков производства капролактама / В.М.Балакин, Т.С.Выдрина, М.В. Бызова и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Свердловск, 1992. - С. 49-54.
2. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. - Л.: Химия, 1975. - 48 с.
3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. - М.: Высш. школа, 1985. - 327 с.
4. Антипирены на основе отходов производства диметилфосфита и их влияние на свойства ДСП / В.М.Балакин, Т.С.Выдрина, Ю.И. Литвинец и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Екатеринбург, 1994. - С. 30-39.

УДК 674.815-41+678.49.91

Ю.И. Литвинец, В.Г. Дедюхин,

Е.В. Смольникова

(Уральская государственная лесотехническая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ОБЛИЦОВОЧНОЙ ПЛИТКИ ИЗ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА

Изучена горючесть облицовочной плитки, получаемой из древесных отходов и карбами-доформальдегидной смолы, и влияние огнезащитных составов ПАФ-13А и амифол, порошковых антипиренов АП-1 и АП-2 на ее свойства. Установлено, что наиболее перспективным является антипирен АП-2 (7%) с добавкой карбамида (3%) в смолу, что обеспечивает потерю массы в огневой трубе менее 20% при отсутствии самостоятельного горения.

Кафедрой технологии переработки пластмасс УГЛТА разработана технология производства облицовочной плитки из древесных отходов. Облицовочная плитка марки ПОД представляет собой плиточный материал размерами 150х150х6 мм, спрессованный из МДП, полученной на основе древесных отходов (опил, стружка) и син-