

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИПИРИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ (БИШОФИТА)

It is investigated on applicability of a way of double impregnation to new system $MgCl_2+(NH_4)_2PO_4$. It is proved that a combination of imhrtgnant $MgCl_2+(NH_4)_2PO_4$ allows to receive hard combustible wood which is proofed to washing away. It could be explained as a creation of a hard devastating wood complex $MgNH_4PO_4$. At a static bend the durabil cimit of wood decreases.

Введение. Широко известны способы пропитки древесины такими антипиренами, как магнийаммонийфосфат, диаммонийфосфат, хлористый аммоний, мочевины, хлористый магний и другие [1]. В зависимости от природы используемых антипиренов и их количества может быть получена трудногорючая или трудновоспламеняемая древесина. Большинство применяемых антипиренов являются солями, хорошо растворимыми в воде, которые легко вымываются при использовании антипирированной древесины в конструкциях, контактирующих с водой. Известно много антипирирующих составов на основе хлористого магния. Однако древесина, пропитанная хлористым магнием, имеет существенные недостатки.

Она крайне гигроскопична, имеет пониженную механическую прочность, так как при гидролизе хлористый магний образует соляную кислоту, разрушающую глюкозидные связи целлюлозы, он легко вымывается из древесины и последняя быстро теряет огнестойкость.

Для получения древесины, защищенной трудновымываемыми антипиренами, были предложены различные составы для двойной пропитки. Эффект достигается за счет образования в древесине нерастворимых антипиренов в результате химических реакций между двумя водорастворимыми солями. В табл. 1 приведены примеры таких систем для двойной пропитки.

Таблица 1
Составы для двойной пропитки

Водные растворы солей, используемые при		Нерастворимый антипирен
первой пропитке	второй пропитке	
$MgCl_2$	$Na_2HPO_4+NH_4OH$	$MgNH_4PO_4$
$MgCl_2$	$Na_2HPO_4+CO_2+NH_4OH$	$MgNH_4PO_4$
$ZnSO_4$	$Na_2B_4O_7$	ZnB_4O_7
$CaCl_2$	$Na_2B_4O_7$	CaB_4O_7
$MgHPO_4$	$Al_2(SO_4)_3$	$AlPO_4$
Na_2SiO_3	$ZnSO_4$	$ZnSiO_3$

Было показано, что древесина, содержащая $MgNH_4PO_4$ и ZnB_4O_7 , после интенсивной шестисуточной промывки водой оставалась трудногорючей.

Исходя из теории термического анализа [2], предложено применить способ термогравиметрического анализа для подтверждения образования труднорастворимого комплекса в древесине и оптимальную температуру при обработке древесины с целью формирования труднорастворимого антипирена.

Биоогнезащите древесины в последнее время придается серьезное значение. Расширение спектра составов для защиты древесины является актуальным вопросом, особенно когда используемые компоненты эффективны и производятся в больших количествах. Очень важным является длительное сохранение защитных свойств, придаваемых древесине в процессе обработки.

Исследованию новой системы для двойной пропитки и образования труднорастворимого комплекса магнийаммонийфосфата в процессе одностадийной пропитки с целью придания древесине повышенных огнебиозащитных свойств и посвящена данная статья.

Основная часть. В работе исследована применимость способа двойной пропитки к новой системе хлористый магний – диаммонийфосфат. В опытах использовали образцы древесины сосны с размерами $30 \times 60 \times 150$ мм, растворы хлористого магния 20 и 40%-ной концентрации и диаммонийфосфата с концентрацией 15 и 30%. Пропитку проводили по следующему режиму. Образцы вакуумировали в течение 0,3 ч при глубине вакуума 0,085–0,095 МПа. После этого автоклав заполняли раствором хлористого магния и образцы древесины выдерживали под давлением 0,8–1,0 МПа в течение 0,5 ч. Сушку пропитанной древесины проводили в термокамере при температуре: $80^\circ C - 1$ ч, $90^\circ C - 1$ ч, $110^\circ C - 1$ ч, $120^\circ C - 2$ ч.

После термообработки образцы вакуумировали и пропитывали 15 или 30%-ным раствором диаммонийфосфата, термообработывали по описанному выше режимам. Часть пропитанных образцов промывали проточной водой в течение 10 сут с целью изучения вымываемости антипирена из древесины. Определение огнезащитных свойств антипирированной древесины проводили по ГОСТ 16363-98. Предел прочности при статическом изгибе определяли по ГОСТ 16483.3-84. Результаты исследований представлены в табл. 2.

**Огнезащитные и физико-механические свойства древесины сосны,
пропитанной антипиреном**

Концентрация пропитывающего раствора, мас. %		Проведение операции вымывания	Содержание антипирена, кг/м ³	Показатели огнезащитных свойств			Предел прочности при статическом изгибе, МПа
MgCl ₂ (1-я пропитка)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (2-я пропитка)			потеря массы, %	продолжительность самостоятельного горения, с		
					пламенем	тлением	
40	30	нет	265	3,7	—	6–10	68
		да	106	4,6	3	10–15	52,8
20	15	нет	127	5,1	—	10–20	116
		да	80	7,5	5	20–25	106
Натуральная древесина		нет	—	96	1200	35–40	129

Как следует из табл. 2, новая система водорастворимых солей (хлористый магний – диаммонийфосфат), использованная для двойной пропитки древесины, обеспечила потерю массы образцов при испытании на огнестойкость 3,7 и 5,1%. Древесина, таким образом, в результате пропитки стала трудногорючей. В этой же таблице показано, что после выдерживания в проточной воде в течение 10 сут древесина частично теряет огнестойкость, но остается трудногорючей. Потеря массы при испытании составила 4,6 и 7,5% в зависимости от концентрации пропитывающих растворов. Таким образом, можно считать доказанным, что комбинация пропиточных веществ MgCl₂ + (NH₄)₂HPO₄ позволяет получить древесину стойкую к вымыванию. Объяснить это можно образованием в древесине труднорастворимого комплекса MgNH₄PO₄, прочно удерживающегося в структуре антипирированной древесины.

Однако необходимо отметить, что у древесины, антипирированной водорастворимыми солевыми составами, значительно снизился предел прочности при статическом изгибе. При

поглощении 265 и 127 кг/м³ антипирена он составил соответственно 68 и 116 МПа. После выдержки таких же образцов в воде предел прочности при статическом изгибе дополнительно уменьшился на 23 и 9%. У натуральной древесины этот показатель составляет 129 МПа.

Длительность промежуточных сушек не позволяет широко применять указанный метод и составы для пропитки древесины. Это привело к тому, что в настоящее время магний хлористый (бишофит) в промышленном масштабе не нашел широкого применения для защиты древесины, а применяется как сушильный агент для обработки древесины с последующей пропиткой ее водорастворимыми антисептиками.

В связи с этим был разработан состав для одностадийной пропитки древесины (ПСО-3) на основе следующих компонентов: диаммонийфосфат, формалин, аммиак, бишофит и аммоний кремнефтористый. Соотношение компонентов в составе и показатели биоогнезащитной способности и предела прочности при статическом изгибе приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства древесины сосны, пропитанной составом ПСО-3

Состав, мас. %: бишофит (1), водный раствор аммиака (2), 36%-ный формалин (3), диаммонийфосфат (4), аммоний кремнефтористый (5), вода (6)						Содержание в древесине, кг/м ³		Содержание сухого вещества после вымывания, кг/м ³	Биостойкость пропитанной древесины, %	Потеря массы при сжигании, %		Предел прочности при статическом изгибе, МПа
1	2	3	4	5	6	пропиточного раствора	сухого вещества			до вымывания	после вымывания	
25,5	8,7	48,4	17,0	0,4	0	600	320	76,8	0,8	2,8	6,0	126
17,0	5,8	32,3	11,3	0,8	32,8	600	260	62,4	0,35	2,8	7,1	128
12,7	4,5	24,0	8,5	0,6	49,7	480	240	33,6	0,5	5,0	8,9	131
8,5	3,0	16,0	5,7	0,3	66,5	560	80	19,2	3,6	6,0	29,0	130
5,3	2,3	12,0	4,3	0,5	74,6	660	45	7,2	0,6	9,2	43,0	125
5,3	2,3	12,0	4,3	0,5	74,6	440	30	6,0	0,6	20,0	50,0	126
Гидрофильный антипирен						725	76	8,0	0,3	6,1	76,0	98

Для сравнения приведены результаты исследований древесины, пропитанной гидрофильным антипиреном по способу вакуум-давление, содержащим сульфата аммония 6, диаммонийфосфата 6, натрия фтористого 2 мас. %. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Для приготовления разработанного состава компоненты смешивали в такой последовательности: диаммонийфосфат растворяли в соответствующем количестве воды, к нему добавляли формалин, аммиак, кремнефтористый аммоний и, наконец, бишофит.

Образцы древесины сосны размером 30×60×150 мм в количестве 10 шт. пропитывали разработанным составом способом вакуум-давление. Образцы вакуумировали в течение 0,3 ч при глубине вакуума 0,085–0,095 МПа. После этого автоклав заполняли пропиточным составом, образцы древесины выдерживали под давлением 0,8–1,0 МПа в течение 0,5 ч.

С целью разработки режимов отверждения модифицирующего состава в древесине изучены свойства термостабильности древесины, пропитанной составом ПСО-3. Для этого был применен комплексный термический анализ образцов натуральной и модифицированной древесины сосны и магнийаммонийфосфата на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в закрытых тиглях в инертном газе при следующих условиях: скорость подъема температуры – 5°С/мин, чувствительность записи дифференциального термического анализа (ДТА) – 1/10, чувствительность дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) – 1/10. Термогравиметрическая кривая (ТГ) – график зависимости массы образца (100 г в виде опилок) от времени или температуры – записывалась при заданной скорости подъема температуры во времени. Образцом сравнения служила окись алюминия. Содержание полимера в образцах находилось в пределах (140 ± 2) кг/м³. Комплексный термический анализ натуральной древесины сосны влажностью 5% приведен на (рис. 1).

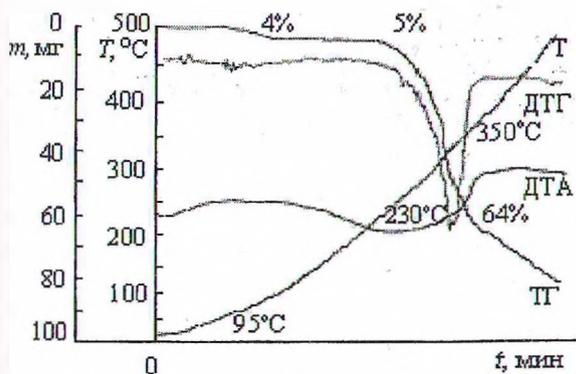


Рис. 1. Комплексный термический анализ натуральной древесины заболони сосны

Показано, что удаление 4% свободной влаги закончилось при 95°С. До 230°С потеря массы составила 5%. Термодеструкция наступает при температуре 230–360°С. На ДТГ это проявилось четким пиком, на ДТА – четко выраженным экзотермическим эффектом. При температуре 360°С потеря массы составила 64%.

На рис. 2 приведен комплексный термический анализ исследований термостабильности модифицирующего состава ПСО-3, на рис. 3 – магнийаммонийфосфата, являющегося составной частью образующихся в этом составе комплексных солей. Для состава ПСО-3 начало интенсивного разложения наблюдается при температуре 170°С и при 350°С уже составляет 49,6%. Комплексный термический анализ магнийаммонийфосфата – основного компонента состава ПСО-3 показал, что интенсивное разложение, вызванное выделением связанной влаги, начинается при 50°С и заканчивается при 160°С с максимальной потерей массы при 100–120°С. Разложение магнийаммонийфосфата с выделением аммиака идет до 300°С. При температуре 350°С общая потеря массы составляет 28%.

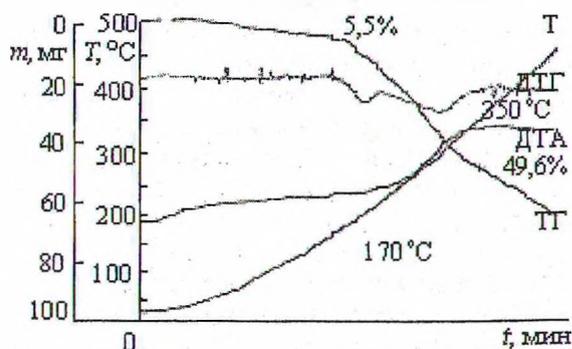


Рис. 2. Комплексный термический анализ древесины, пропитанной составом ПСО-3

Деструкция древесины модифицированной составом ПСО-3 до 350°С, значительно ниже, чем у натуральной древесины. Это свидетельствует о повышенной термостабильности древесины при пропитке составом ПСО-3 на 29% по сравнению с натуральной древесиной.

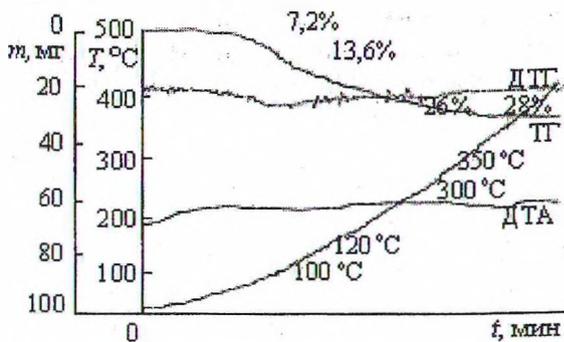


Рис. 3. Комплексный термический анализ магнийаммонийфосфата

Совпадение областей основного разложения компонентов состава ПСО-3 и магнийаммонийфосфата является подтверждением образования в этом составе последнего и позволяет сделать вывод о повышении термостабильности этих составов за счет образования магнийаммонийфосфата.

Общим для всех комплексных термических исследований является то, что на термогравиметрических кривых зафиксирован один и тот же предел удаления влаги из древесины, который, согласно температурной кривой, расположен в области до 160°C и составляет 4–8% с максимумом в области температур $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$. Для магнийаммонийфосфата четко определена область интенсивного выделения влаги (7,2–13,6%) при температуре $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$, связанной с разрушением кристаллогидрата этого соединения. Полученный результат учтен при разработке режимов термообработки древесины, пропитанной составами, образующими магнийаммонийфосфат, в нашем случае составом ПСО-3.

Термообработку пропитанной древесины проводили в термокамере при температуре 80°C – 1 ч, 90°C – 1 ч, 110°C – 2 ч, 120°C – 2 ч. Часть пропитанных образцов промывали проточной водой в течение 30 сут.

Древесина сосны, пропитанная составом ПСО-3, имеет повышенный предел прочности при статическом изгибе в отличие от древесины, пропитанной составом на основе бишофита и диаммонийфосфата. При содержании в составе кремнефтористого аммония в количестве 0,4–0,8% древесина биостойка. Причем она сохранилась и после вымывания образцов в течение 30 сут.

Пропитанная составом ПСО-3 древесина, содержащая от 320 до 80 $\text{кг}/\text{м}^3$ сухого антипиряющего вещества, включающего труднорастворимый комплекс – магнийаммонийфосфат, является трудногорючей и не теряет огнестойкости даже после интенсивного вымывания.

Заключение. 1. Исследована применимость способа двойной пропитки к новой системе хлористый магний – диаммонийфосфат. Доказано, что комбинация пропиточных веществ $\text{MgCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ позволяет получить трудногорючую древесину, стойкую к вымыванию.

Объяснить это можно образованием в древесине трудновымываемого комплекса MgNH_4PO_4 .

Однако при пропитке древесины водорастворимыми солевыми составами указанным методом снижаются физико-механические показатели антипирированной древесины. На наш взгляд, падение предела прочности древесины при статическом изгибе в процессе обработки по методу двойной пропитки происходит за счет многократных и длительных термообработок.

2. Комплексный термический анализ показал, что термостабильность пропитанной древесины на 29% выше в сравнении с натуральной. Подобный механизм термодеструкции магнийаммонийфосфата с древесиной, модифицированной составом на основе бишофита и аммонийнофосфорных соединений, позволил подтвердить наличие в нем магнийаммонийфосфата.

3. Определена область удаления влаги для составов с комплексными солями магнийаммонийфосфата, находящаяся в пределах $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$. Полученные результаты использованы для разработки технологического режима модифицирования древесины.

4. Разработанный состав на основе природного минерала бишофита и аммонийнофосфорных соединений и метод образования трудновымываемого осадка в древесине в процессе ее реакции при термообработке пропитанной древесины позволяют значительно сократить технологический режим за счет ликвидации промежуточной стадии ее сушки, а также придать ей повышенные физико-механические свойства.

5. Показано, что в результате обработки древесины составом на основе бишофита и аммонийно-фосфорных соединений в процессе одностадийной пропитки и термообработки древесина приобретает повышенные физико-механические свойства и биостойкость. Причем эффект достигается в процессе химических преобразований в пропиточном растворе при термообработке.

Литература

1. Леонович, А. А. Огнезащита древесных плит и слоистых пластиков / А. А. Леонович. – М.: Лесная пром-сть, 1974.

2. Шестак, Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987.