

УДК 691.075.5

Ю. В. ЦАПКО

Київський науково-дослідний інститут судових експертиз МЮ України

ДОСЛІДЖЕННЯ ОКРЕМИХ ПАРАМЕТРІВ ДЕСТРУКЦІЇ ДЕРЕВИНИ ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

Ефективність застосування обробленої деревини визначається рівнем здатності антипіренів і антисептиків протистояти дії термічного та біологічного розкладу модифікованого матеріалу і обумовлюється розкладом засобів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів, зміною напрямлення розкладу деревини в сторону утворення негорючих газів і важкогорючого коксового залишку, гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі, утворенням на поверхні деревини теплозахисного шару коксу. Проведено дослідження процесу біологічного руйнування і термодеструкції модифікованої деревини та встановлено стійкість проти дії мікроорганізмів і підвищення коксового залишку у 3÷4, а енергії активації при піролізі у два рази. Методом хроматографії здійснено якісний і кількісний аналіз одержаних продуктів та встановлено зменшення горючих газів понад 40 %, збільшення негорючих у 8 разів та обґрунтовано ефективність застосування модифікаторів. **термодеструкція деревини, енергія активації, піроліз, хроматографія, модифікація**

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ

Капітальне будівництво та реконструкція існуючих об'єктів цивільного, промислового та спеціального призначення пов'язане з використанням деревини, яка чутлива до впливу високої температури та біологічного пошкодження, тобто здатністю зберігати функціональні властивості в умовах експлуатації.

З урахуванням цих проблем прийнято нормативні документи, які вимагають при проектуванні конструкцій з деревини враховувати їх стійкість проти біологічних організмів, а також проводити захисне оброблення будівельних матеріалів спеціальними засобами. Сутність захисту антипіренами та антисептиками тлумачиться в гальмуванні процесів термічного та біологічного розкладу целюлози, зниження константи швидкості реакцій та енергії активації [1, 2].

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

Для комплексного захисту деревини від загоряння і біологічного руйнування запропоновано невелику кількість препаратів, зокрема суміш сульфату амонію, діамонійфосфату і фтористого натрію (МС) або ортоборату натрію і борної кислоти (ББ) та суміш карбонату натрію і борної кислоти (БС). На сьогоднішній день з'явилися ефективні просочувальні суміші для деревини, зокрема композиція з антипірену (фосфати і сульфат амонію) і антисептика полімерного походження (полігексаметиленгуанідинфосфат) – ДСА-1 та ДСА-2 [3]. У випадку застосування ДСА на поверхні деревини утворюється полімерна плівка, що перешкоджає виходу антипірену з деревини на поверхню та запобігає вільному доступу кисню повітря, змінюючи механізм піролізу целюлози і сповільнюючи окислювальні процеси [10].

МЕТА РОБОТИ

На основі комплексного захисту деревини від загоряння і біологічного руйнування, з урахуванням синергічної дії антипірену та антисептика, створити суміші для вогне- та біозахисту деревини шляхом використання як антипірену водних розчинів діамонійфосфату, сульфату амонію, а як антисептика – полігексаметиленгуанідинфосфат сечовини і полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Подальші дослідження з оцінювання динаміки біообростання дерев'яних брусків, що послідовно обробляли антипіреном (розчин солей з діамонійфосфату та сульфату амонію) і антисептиком та комплексними сполуками антисептика та антипірену. Захищені бруски деревини обробляли суспензією спор основних видів домових грибів (настояний, білий, плівчастий (*Coniophora*, *Merulius*, *Hentinas lipidens*), а також стовбовий і шпальний лускоподібний (*Trametes serialis*, *Poria vulgaris*)) та досліджували згідно з ГОСТ 26603 [4]. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Вплив композицій на стійкість деревини до біоруйнування

Матеріал	Тип біозахисного препарату	Поглинання препарату, мас. %	Втрати маси після випробувань, %
Деревина сосни	полігексаметиленгуанідинфосфат	10,42	8,02
	полігексаметиленгуанідинфосфат + сечовини	12,01	8,31
	полігексаметиленгуанідинполіфосфат амонію	6,25	6,72
	біхромат натрію (калію) + сульфат міді	3,75	4,47
	необроблена	–	39,63

Як видно із таблиці, зразки деревини та фанери, що оброблені комплексними сполуками антисептика та антипірену, показали стійкість до біоруйнування дереворуйнівними грибами.

З метою визначення області температур, за яких термічна деградація матеріалів відбувається найбільш інтенсивно, проводилось попереднє термогравіметричне дослідження процесів термічної деградації в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D. Безпосередні дані щодо процесів, що відбуваються у зразках матеріалів під час їх нагрівання в динамічному режимі, одержано в результаті термогравіметричних досліджень. Досліджували зразки тирси соснової деревини, а також обробленої захисними сумішами в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню – 21 % об.). У всіх дослідах маса зразка становила 190 мг, швидкість нагрівання – 5 градусів на хвилину, зразок порівняння – порошок – α -корунду, матеріал тиглів – алунд, чутливість гальванометрів: DTA – 250 мкВ, DTG – 500 мкВ. Дослідження показали, що у досліджених зразках за температур до 100 °С відбуваються ендотермічні процеси, які супроводжуються втратою хімічно незв'язаної води, а при 190 °С органічні речовини втрачають конституційну воду. У зразку необробленої деревини поряд з ендотермічними процесами піролізу відбуваються екзотермічні процеси при 225 °С, характерною є стадія інтенсивної втрати маси до температур 370–390 °С, яка зумовлена утворенням і полуменевим горінням газоподібних продуктів, та повільніша стадія (за більш високих температур – після відносної втрати маси 60–70 %), яка зумовлена вигоранням карбонізованого залишку. Для обробленої деревини відмічено температуру початку термоокиснювальної деградації при 190–205 °С і температура за якої настає максимальна швидкість деградації (210–325 °С). Процеси деградації на другій стадії у значній мірі залежать від властивостей модифікатора: в міру його дії уповільнюється втрата маси в 3÷5 рази, процес термодеградації зміщується в область вищих температур з значним коксовим залишком.

Із термограм було визначено температури, при яких досягається втрата маси зразків і оцінено стадії процесів розкладу, а також відносну втрату маси при нагріванні [4, 5]. У таблиці 2 наведено результати розрахунку параметрів необхідних для визначення енергії активації для деревини.

Таким чином, отримані термогравіметричні показники дають можливість визначити швидкість термічного розкладу матеріалу при заданій температурі та показати якісну оцінку теплових ефектів, але більш важливою задачею є визначення енергії активації термоокислювальної деградації. Розрахунок енергії активації (E) ґрунтується на математичному обробленні кривої ТГ з використанням залежності [6]:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$

де m – маса зразка, яка вступила в реакцію розкладу, г;
 E – енергія активації, кДж/моль;
 R – універсальна газова стійка, кДж/(моль·К).

Таблиця 2 – Результати оброблення дериваторам

t, °C	Δm , %	$\ln(\ln(100/100 - \Delta m))$	t, °C	Δm , %	$\ln(\ln(100/100 - \Delta m))$
Деревина в нормальній повітряній атмосфері					
200	9,1	0,88	330	45,9	-0,25
225	10,3	0,83	420	66,0	-0,88
250	25,1	0,48	460	77,2	-1,35
300	33,0	0,10	500	85,2	-1,84
Деревина, оброблена фосфатом і сульфатом амонію та полімерним антисептиком (ДСА-1)					
180	12,1	0,86	320	42,6	-0,27
230	23,2	0,44	490	71,2	-0,59
260	27,1	-0,02	590	75,8	-0,8
Деревина, оброблена фосфатом та сульфатом амонію та комплексною сполукою полігексаметиленгуанідинфосфат сечовини (ДСА-люкс)					
135	12,4	0,74	400	40,1	-0,09
258	22,2	0,41	560	42,2	-0,15
306	38,6	-0,049	632	44,0	-0,197
Деревина, оброблена сумішшю фосфатів та сульфатів амонію та комплексної сполуки полігексаметиленгуанідинполіфосфат амонію (ДСА-супер)					
200	8,4	0,91	520	42,2	-0,145
300	20,0	0,48	600	44,1	-0,22
450	40,0	-0,087	740	48,4	-0,32

В цьому рівнянні Δm – втрата маси (%) при кожній температурі в інтервалі розкладу матеріала, яка є процесом 1-ого порядку ($n = 1$) та за умови лінеаризації залежності:

$$\ln(\ln(100/100 - \Delta m)) \text{ від температури } T, \text{ К.}$$

На рис. 1 наведено графічна залежність швидкості деструкції деревини від оберненої температури.

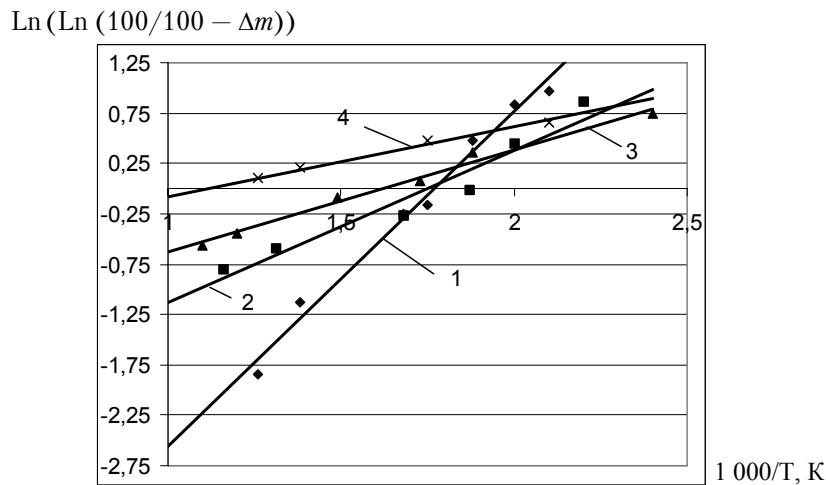


Рисунок 1 – Графічна залежність швидкості термодеструкції деревини від оберненої температури: 1 – необроблена, 2 – сумішшю ДСА-1, 2 – ДСА-люкс, 3 – ДСА-супер.

Значення енергії активації (E) розраховується за залежністю:

$$E = tg \varphi \cdot R. \quad (2)$$

В таблиці 3 наведено значення енергії активації при термічному розкладі деревини.

Як видно з табл. 3, оброблення деревини просочувальними засобами підвищує енергію активації деревини при її термічному розкладі.

Одним з методів, який дає можливість дослідити утворення летких продуктів вогнезахищеної деревини є газохроматографічний аналіз. За методикою [7, 8] були проведені дослідження та зібрані

Таблиця 3 – Розраховане значення енергії активації при термічному розкладі деревини за різних зачень кисню в газоповітряному середовищі

Деревина сосни	Енергія активації, E (кДж/моль)
необробленої	44,230
Оброблена сумішшю ДСА-1	72,843
Оброблена сумішшю ДСА-люкс	74,376
Оброблена сумішшю ДСА-супер	87,894

леткі продукти піролізу. Результати газохроматографічного аналізу одержаних горючих газових сумішей наведено в табл. 4.

Таблиця 4 – Склад газоподібних продуктів термічної деструкції деревини

Компонент	Вміст компонентів у летких продуктах деструкції соснової деревини, % об.			
	необробленої	обробленої сумішшю		
		ДСА-1	ДСА-люкс	ДСА-супер
CO	39,08	12,84	12,62	10,76
CO ₂	51,93	не виявлено	0,56	не виявлено
CH ₄	6,05	сліди	0,36	сліди
C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	0,45	не виявлено	не виявлено	не виявлено
C ₃ H ₈	0,19	не виявлено	не виявлено	не виявлено
C ₃ H ₆	0,32	не виявлено	не виявлено	не виявлено
H ₂	0,73	0,11	0,14	0,02
O ₂	0,26	не виявлено	не виявлено	не виявлено
N ₂	0,99	85,04	79,92	89,22

Як видно з таблиці 4, для деревини, обробленої сумішшю ДСА-1 та ДСА-супер, у продуктах піролізу кількість азоту збільшилась більше, ніж у 80 разів, для деревини, обробленої сумішшю ДСА-люкс виявлено збільшення діоксиду вуглецю в 1,5 рази.

ВИСНОВОК

Таким чином, проведені дослідження показують, що упереджена зміна деструктивності деревини шляхом розкриття механізму уповільнення процесу біоруйнування і термодеструкції при модифікуванні неорганічними та органічними речовинами дозволяє раціонально використовувати матеріали у виробництві, розширити сировинну базу, розробити нові ефективні модифікатори. Результати, отримані за допомогою термогравіметрії та газової хроматографії, засвідчують, що наявність сумішей сольових антипіренів в деревині змінює процес термодеструкції, зменшує кількість горючих газів, які флегматизуються великою кількістю азоту та діоксиду вуглецю із значно більшими енергетичними затратами, що відповідно підтверджується результатами визначення енергії активації при піролізі. Цей підхід може бути застосований для розроблення модифікаторів та захисту інших целюлозовмісних будівельних матеріалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тычино, Н. А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины [Текст] / Н. А. Тычино // Пожаровзрывобезопасность : научно-технический журнал. — 2002. — № 6. — С. 38–43. — ISSN 0869-7493.
2. Леонович, А. А. Химический подход к проблеме снижения пожароопасности древесных материалов [Текст] / А. А. Леонович // Пожаровзрывобезопасность : научно-технический журнал. — 1996. — № 3. — С. 10–14. — ISSN 0869-7493.
3. Новый подход к огнебиозащите изделий из целлюлозы [Текст] / В. П. Бут, В. М. Жартовский, Ю. В. Цапко, О. Г. Барило // Пожаровзрывобезопасность : научно-технический журнал. — 2004. — № 5. — С. 31–32. — ISSN 0869-7493.
4. Молчадский, О. И. Использование методов термического анализа для оценки теплофизических характеристик строительных материалов [Текст] / О. И. Молчадский, Н. В. Смирнов, Н. Г. Дудеров // Пожарная безопасность : научно-технический журнал. — 1999. — № 3. — С. 74–82. — ISSN 0236-4468.

5. Шестак, Я. Теория термического анализа [Текст] / Я. Шестак. — М. : Мир, 1987. — 455 с.
6. Broido, A. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data [Текст] / A. Broido // Journal of Polymer Science. Part A-2: Polymer Physics. — 1969. — Vol. 7. — P. 1761–1773.
7. Цапко, Ю. В. Отримання газових сумішей продуктів піролізу органічних матеріалів та дослідження умов їх флегматизування газовими вогнегасними речовинами [Текст] / Ю. В. Цапко, В. П. Орел, А. В. Антонов // Науковий вісник УкрНДІПБ. — 2001. — № 4. — С. 59–65.
8. Откідач, Д. М. Флегматизування горючих газових середовищ [Текст] / Д. М. Откідач, Ю. В. Цапко, К. І. Соколенко. — К. : Пожінформтехніка, 2005. — 196 с.

Отримано 03.09.2012

Ю. В. ЦАПКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЕСТРУКЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Киевский научно-исследовательский институт судебных экспертиз МЮ Украины

Эффективность древесины определяется уровнем способности антипиренов и антисептиков противостоять действию термического и биологического разложения модифицированного материала и определяется расписанием средств под действием температуры с поглощением тепла и выделением негорючих газов, изменением направления разложения древесины в сторону образования негорючих газов и труднотвердых коксового остатка, торможение окисления в газовой и конденсированной фазе, образованием на поверхности древесины теплозащитного слоя кокса. Проведено исследование процесса биологического разрушения и термодеструкции модифицированной древесины и установлено устойчивость против воздействия микроорганизмов и повышения коксового остатка в 3÷4, а энергии активации при пиролизе в два раза. Методом хроматографии осуществлен качественный и количественный анализ полученных продуктов и установлено уменьшение горючих газов более 40 %, увеличение негорючих в 8 раз и обоснована эффективность применения модификаторов.

термодеструкция древесины, энергия активации, пиролиз, хроматография, модификация

YURIY TSAPKO

INVESTIGATION OF SOME PARAMETERS OF DEGRADATION OF WOOD DURING OPERATION

Kiev Research Institute of Forensic Examination of the Ministry of Justice of Ukraine

Efficiency is derived from the ability of the wood fire retardants and preservatives to resist the action of thermal and biological decomposition modified material and conditioned hours under the temperature of the heat sink and release flammable gases, changing the direction of wood decay towards the formation of flammable gases and inflammable coke residue, inhibition of oxidation in the gas and condensed phase, the formation of the surface layer of wood heat-coke. A study of the process of destruction of biological and thermal modified wood and in prescribed resistance to microorganisms and increased coke residue in 3÷4, and the activation energy during paralysis twice. Chromatography method by qualitative and quantitative analysis of the products obtained and installed reducing gasses than 40 % increase in non-combustible 8 times and proved the effectiveness of modifiers.

thermo destruction wood, activation energy, paralysis, chromatography, modification

Цапко Юрій Володимирович — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник лабораторії криміналістичних видів досліджень Київського науково-дослідного інституту судових експертиз Міністерства юстиції України. Наукові інтереси: дослідження процесів біологічного та термічного руйнування целюлозовмісних матеріалів, захист від зовнішніх агресивних середовищ, процеси створення модифікаторів, матеріалів і виробів.

Цапко Юрій Владимирович — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории криминалистических видов исследований Киевского научно-исследовательского института судебных экспертиз Министерства юстиции Украины. Научные интересы: исследования процессов биологического и термического разрушения целлюлозосодержащих материалов, защита от внешних агрессивных сред, процессы создания модификаторов, материалов и изделий.

Yuriy Tsapko – PhD., forensic laboratory species research Kiev Research Institute of Forensic Examination of the Ministry of Justice of Ukraine. Scientific interests: include the study of biological and thermal destruction of cellulose materials, protection against external corrosive environments, processes of creation modifiers and materials and products.