

OGNIOODPORNOŚĆ MODYFIKOWANEGO DREWNA JODŁY

Swilen Nikołow, Panajot Panajotow

Wyższy Instytut Techniczno-Leśny, Sofia — Bułgaria

Zachowanie się drewna modyfikowanego w zetknięciu z ogniem i zaznajomienie się z tym problemem ma istotne znaczenie dla wykorzystania drewna w domach mieszkalnych, budynkach publicznych i gospodarczych. W tym celu przeprowadzono badanie drewna jodły modyfikowanego najczęściej stosowanymi polimerami syntetycznymi. Poszczególne serie oznakowano w następujący sposób:

N — drewno naturalne,

MF — drewno modyfikowane rozpuszczalną w wodzie żywicą melaminowo-formaldehydową,

UF — drewno modyfikowane rozpuszczalną w wodzie żywicą mocznikowo-formaldehydową,

PF — drewno modyfikowane żywicą fenolowo-formaldehydową,

S — drewno modyfikowane styrenem,

SAN — drewno modyfikowane mieszaniną styrenu z akrylonitrylem (w stosunku objętościowym 60:40),

PE — drewno modyfikowane żywicą poliestrową,

MMA — drewno modyfikowane metakrylanem metylu.

Aby zbadać wpływ zawartości polimeru na ognioodporność w doświadczeniu stosowano roztwory nasycające o 4 różnych stężeniach.

Żywica mocznikowo-formaldehydowa i melaminowo-formaldehydowa były rozcieńczane wodą, a żywica fenolowo-formaldehydowa — alkoholem do lepkości wynoszącej 15, 30, 45 i 60 sek. według Kubka Forda Nr 4. Styren, metakrylan metylu, mieszaninę styrenu z akrylonitrylem i żywicą poliestrową rozcieńczono CCl_4 , którego udział wynosił 10, 20, 30 i 50%. Ich polimeryzację przeprowadzono metodą termochemiczną w obecności 1% nadtlenu benzoilu w stosunku do masy monomeru.

Ognioodporność badano metodą rurki ceramicznej, stosując próbki o wymiarach $30 \times 30 \times 150$ mm (ostatni wymiar wzdłuż włókien). Dla każdego doświadczenia przygotowano 10 próbek. Próbki poddawano dzia-

łaniu ognia przy pomocy palnika Meckera o średnicy płomienia 20 mm i mocy 2442 W, stosując gaz miejski propan-butane o kaloryczności 101 640 W przez 120 sekund. Odległość płomienia od dolnej czołowej powierzchni pionowo usytuowanej próbki wynosiła 45 mm, zaś prześwit między rurą ceramiczną a kominkiem — 35 mm. Temperaturę gazów wydzielających się podczas spalania kontrolowano za pomocą termopary, umieszczonej w kominku na wysokości 650 mm od powierzchni płomienia palnika oraz potencjometru KSP-4.

Ognioodporność drewna modyfikowanego według ubytku masy, czasu samoistnego palenia, czasu żarzenia, maksymalnej temperatury wydzielających się gazów, czasu ubytku 1% masy, ubytku masy (ΔM) wyznaczono z równania:

$$\Delta M = \frac{M_N - M_K}{M_N} \cdot 100, \%$$

gdzie:

M_N — pierwotna masa próbki w g,

M_K — masa próbki po spalaniu w g.

Czas ubytku 1% masy τ_1 wyznaczono z równania:

$$\tau_1 = \frac{\tau_L + \tau_B}{\Delta M}, S/\%$$

gdzie:

τ_L — czas działania płomienia na próbkę w sek.

τ_B — czas samoistnego palenia w sek.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Naturalne drewno jodły o wilgotności 11,8% w warunkach doświadczalnych traciło 42,4% masy. Po usunięciu palnika samoistne palenie, któremu towarzyszą niewielkie trzaski trwało 150 sekund. Po zgaśnięciu płomienia, żarzenie i wydzielanie dymu trwa jeszcze przez 285 sek. Maksymalna temperatura wydzielających się gazów wynosi 480°C.

Wyniki wykazują, że we wszystkich seriach i we wszystkich wariantach drewno modyfikowane charakteryzuje się mniejszym ubytkiem masy ($\Delta M = 7,2-36,3\%$) niż naturalne drewno jodłowe.

Podczas palenia drewna modyfikowanego zaobserwowano następujące zjawiska:

1. Seria MF — paleniu towarzyszą silne trzaski i rozpryskiwanie iskier. Po usunięciu palnika, płomień stosunkowo szybko gaśnie. Przy maksymalnej zawartości polimeru (92,4%) nie obserwuje się samoistnego palenia.

2. Seria UF — palenie bez trzasków. Powierzchnia pęka na maleń-

kie kwadraciki. Przy zwiększonej zawartości polimeru palenie samoistnie nie występuje.

3. Seria PF — palenie z silnym trzaskiem i rozpryskiwanie iskier. W dymie dominuje zapach fenolu. Po usunięciu palnika, palenie trwa, przy czym ze wzrostem zawartości polimeru rośnie czas palenia samoistnego.

4. Seria MMA — palenie z silnymi trzaskami, po usunięciu palnika próbka pali się nadal. Polimer topi się i na krawędziach próbki obserwuje się wrzącą, czarną ciecz. Wydziela się gaz o nieprzyjemnym zapachu. Powierzchnia próbki po eksperymencie pokryta jest lepka sadzą. Ze wzrostem zawartości polimeru rośnie czas palenia samoistnego i żarzenia.

5. Seria S — palenie silnym płomieniem. Polimer topi się i wycieka w postaci gęstej cieczy. Dym czarny, gęsty, duszący. Powstaje duża ilość sadzy. Na powierzchni próbki tworzą się szkliste pęcherzyki ciekłego polimeru. Palenie trwa także po usunięciu palnika. Ze wzrostem zawartości polimeru przedłuża się czas palenia samoistnego, nie występuje żarzenie.

6. Seria SAN — palenie bez trzasków z wydzielaniem gęstego, czarnego dymu o specyficznym zapachu styrenu i akrylonitrylu. Czas palenia samoistnego rośnie ze wzrostem zawartości polimeru. Nie występuje żarzenie.

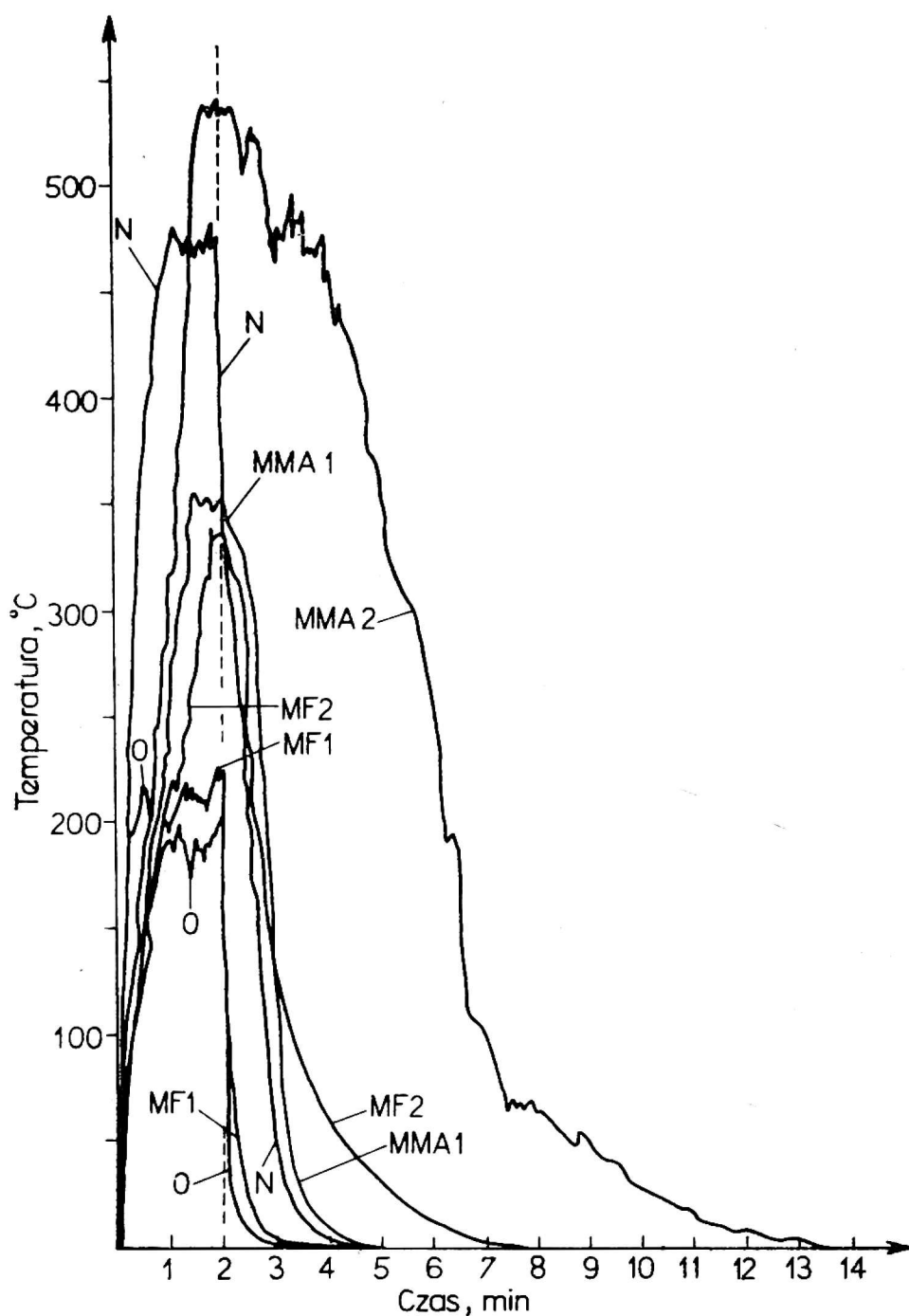
7. Seria PE — paleniu towarzyszą trzaski, dym silnie duszący. Wydziela się lepka sadza. Obserwuje się zarówno samoistne palenie jak i żarzenie.

W tabeli 1 przedstawiono maksymalne wartości temperatur wydzielających się gazów. Można wyróżnić dwie tendencje:

1) ze wzrostem zawartości polimeru temperatura obniża się (seria MF, UF),

2) wraz ze wzrostem polimeru temperatura rośnie, przy czym dla niektórych serii jest wyższa od temperatury gazów wydzielających się podczas spalania drewna naturalnego (seria MMA, PE, PF, SAN).

Na rysunku 1 przedstawiono najbardziej charakterystyczne termogramy serii N, MMA, MF. Termogramy bardzo dokładnie ilustrują przebieg zjawiska. W tych seriach, gdzie nie obserwuje się samoistnego palenia (MF₁) termogram silnie opada po usunięciu palnika, natomiast tam, gdzie obserwuje się znaczne samoistne palenie, termogram przebiega łagodnie i obniża się stosunkowo wolno MMA₂. Godny uwagi jest fakt, że dla drewna modyfikowanego żywicą mocznikowo-formaldehydową i melaminowo-formaldehydową obserwuje się przyspieszone samogaśnięcie wraz ze wzrostem zawartości polimeru. Wpływa to na ubytek masy i temperaturę.

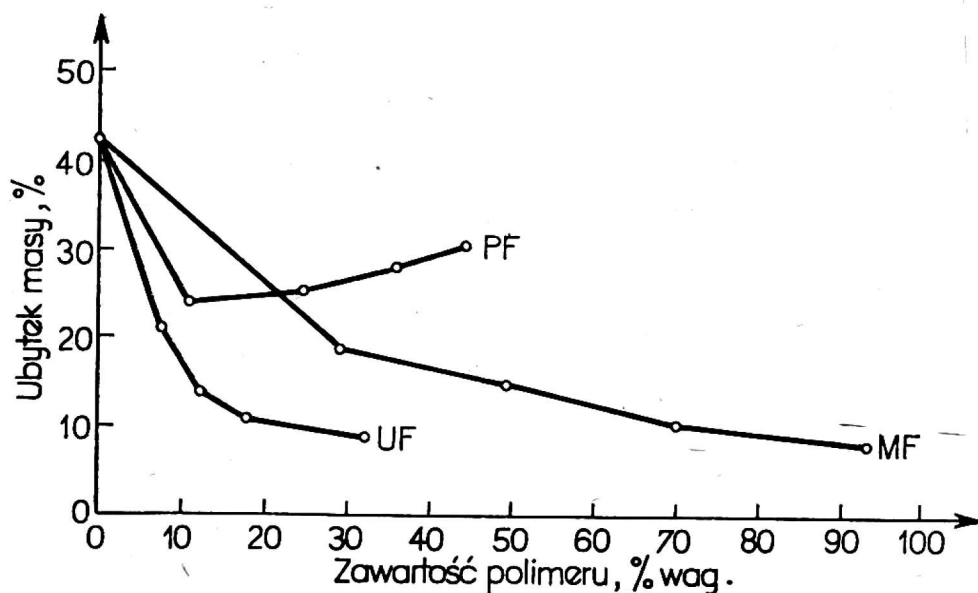


Rys. 1. Termogramy gazów wydzielających się podczas palenia drewna naturalnego i modyfikowanego

O — palnik, N — drewno naturalne, MMA — drewno modyfikowane metakrylanem metylu: MMA₁ — M_p = 132,2% wag., MMA₂ = 42,6%, MF — drewno modyfikowane żywicą melaminowo-formaldehydową: MF₁ — M_p = 29,6% wag., MF₂ — M_p = 92,4% wag.

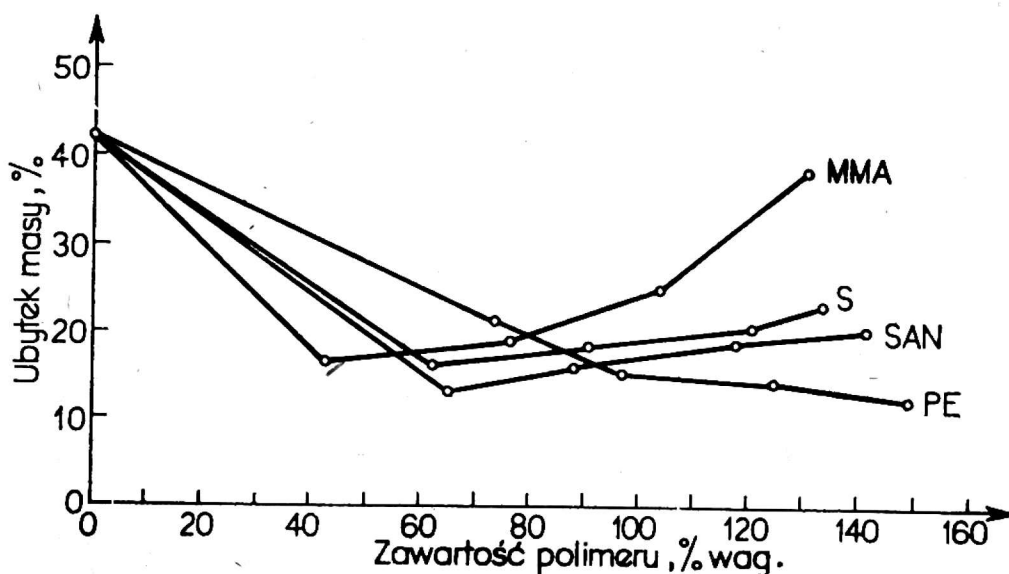
Na rysunku 2 przedstawiono zależność ubytku masy od zawartości polimeru dla serii MF, UF, PF. W przypadku serii ME i UF przy dużej zawartości polimeru, ubytek masy jest nieznaczny — 7,2% i 8,9%. Można stąd wyciągnąć wniosek, że drewno modyfikowane aminoplastami cechuje się znaczną ognioodpornością i można je zaliczyć do materiałów trudno palnych.

Wysoki stopień ognioodporności tych materiałów jest osiągnięty dzięki



Rys. 2. Zależność ubytku masy od zawartości polimeru w drewnie jodłowym modyfikowanym aminoplastami (MF, UF) i żywicą fenolowo-formaldehydową (PF)

obecności atomów azotu w cząsteczkach melaminy i mocznika. Podczas termicznego rozpadu melaminy wydzielą się amoniak, a w przypadku mocznika NH_3 , CO_2 i H_2O . Właśnie te związki są przyczyną samogaśnięcia. Drewno modyfikowane żywicą fenolowo-formaldehydową wykazuje obniżony ubytek masy w porównaniu z drewnem naturalnym. Otrzymane wyniki świadczą, że przy małej zawartości polimeru fenolowo-formaldehydowego są mniejsze ubytki masy. Jedną z przyczyn tego faktu może być większa zawartość wilgoci tych wariantów. Oprócz tego, podczas rozkładu polimeru wydzielą się woda, fenol, formaldehyd, a także węgiel w postaci sadzy. Najprawdopodobniej wydzielająca się woda wywiera wpływ na przebieg zjawiska. Równocześnie pali się wodór i podtrzymuje dalszy rozkład. Ze wzrostem zawartości polimeru ubytek masy



Rys. 3. Zależność ubytku masy od zawartości polimeru w drewnie jodły modyfikowanym polimerami winylowymi (S, SAN, MMA) i żywicą poliestrową (PE)

Tabela 1

Ognioodporność modyfikowanego drewna jodły

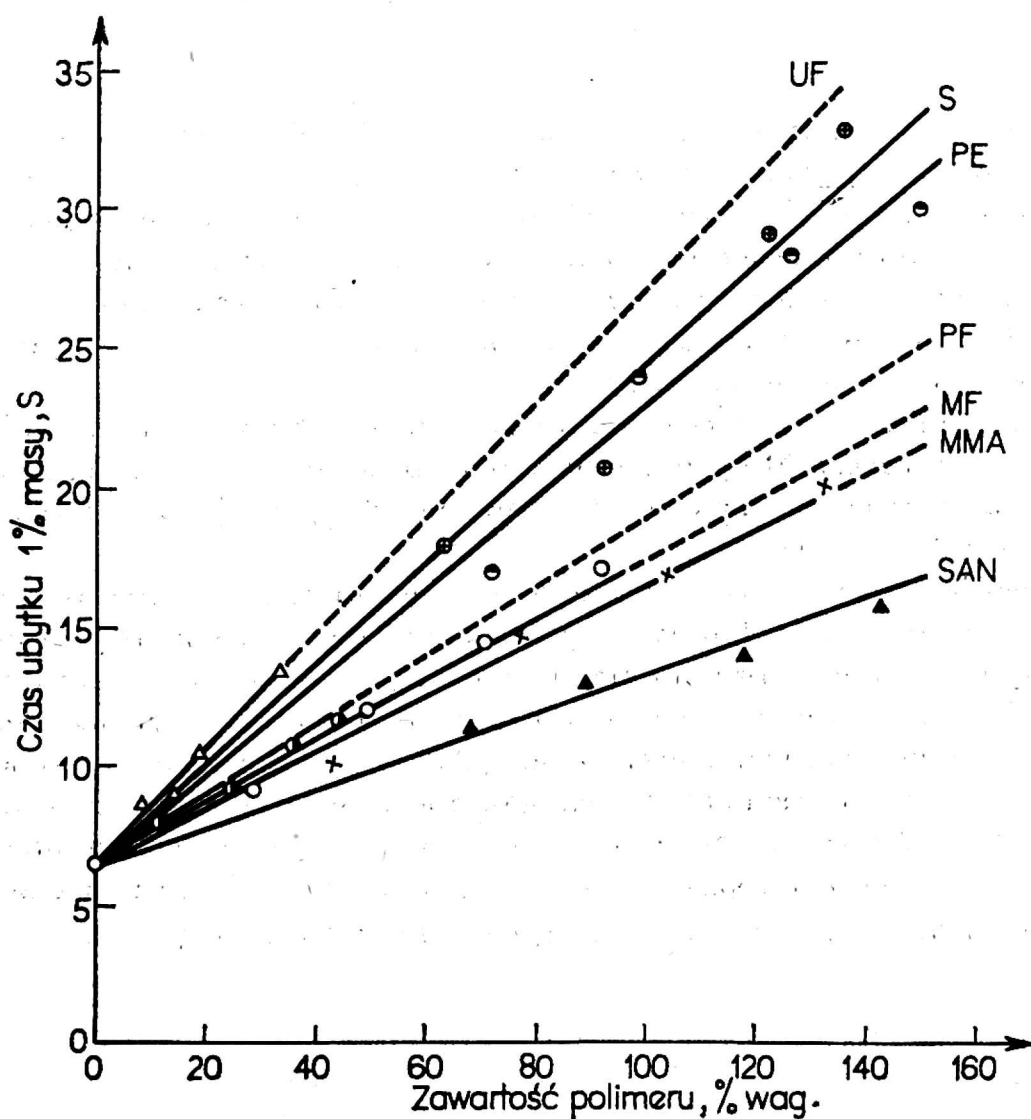
Seria	Gęstość drewna*		Zawartość polimeru % wag.	Wilgotność %	Ubytek masy %	Samoistne palenie s	Zażarzenie s	Maks. temp. gazów °C	Czas ubytku 1% masy s
	naturalnego kg/m ³	zmodyfikowanego							
MF	420	544	29,6	8,3	19,1	52	30	335	9,00
	423	632	49,2	8,4	16,2	74	21	310	12,01
	422	720	70,6	8,0	10,1	22	15	275	14,06
	436	839	92,4	7,6	7,2	0	18	225	16,67
UF	404	437	8,4	8,7	21,3	63	68	435	8,59
	420	476	13,4	8,6	14,7	15	68	370	9,18
	418	497	18,9	8,3	11,3	0	67	325	10,61
	425	564	32,8	8,0	8,9	0	85	325	13,48
PF	413	458	11,0	9,8	24,2	68	73	535	7,78
	408	508	24,6	7,4	27,1	125	103	545	9,04
	410	561	36,8	7,0	28,1	180	269	545	10,67
	415	599	44,4	6,7	31,2	242	312	550	11,60
MMA	412	587	42,6	7,6	17,7	56	81	355	9,94
	420	743	77,1	5,3	19,1	160	77	440	14,67
	418	8544	104,3	4,6	24,9	295	132	450	16,67
	413	959	132,2	3,8	36,3	608	208	545	20,06
S	421	682	62,1	7,1	17,0	183	0	285	17,82
	418	805	92,5	6,3	18,8	269	0	305	20,69
	415	919	121,4	5,8	19,4	442	0	395	28,96
	424	997	135,2	5,4	22,1	605	0	425	32,80
SAN	422	708	67,7	4,7	13,7	34	0	250	11,24
	438	832	89,9	4,3	15,7	84	0	365	12,99
	424	925	118,1	3,8	18,6	135	0	425	13,70
	418	1016	142,0	3,5	20,3	195	0	525	15,52
PE	412	706	71,4	5,6	21,5	245	214	385	16,98
	417	828	98,6	5,8	15,3	247	212	495	23,98
	415	935	125,3	5,3	15,0	304	231	525	28,27
	428	1068	149,5	5,7	14,1	306	236	550	30,21
N	425	—	0	11,8	42,4	150	285	480	6,37

* W stanie suchym.

rośnie, ponieważ maleje zawartość wilgoci. Podobny przebieg zjawiska można zaobserwować dla serii SAN, MMA (rys. 3), można to także wyjaśnić różną zawartością wilgoci. Prawdopodobnie sprzyja temu włączony w strukturę polimeru chlor, występujący w czterochlorku węgla stosowanym jako rozpuszczalnik. Ze wzrostem stężenia CCl₄ zmniejsza się ubytek masy.

Obserwuje się nieznaczną tendencję do obniżenia ubytku masy wraz ze wzrostem zawartości polimeru. Powstaje pytanie: dlaczego dla serii PE i serii modyfikowanych monomerami winylowymi, które palą się lepiej, ubytek masy jest obniżony? Problem ten można wyjaśnić oznaczając czas ubytku 1% masy drewna modyfikowanego [1]. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że drewno modyfikowane pali się wolniej od drewna naturalnego (tab. 1). Dla drewna naturalnego czas ubytku 1% masy wynosi 6,37 sek., a dla drewna modyfikowanego — od 7,78 do 32,80 sek. Oprócz tego zaobserwowano, że ze wzrostem zawartości polimeru czas ubytku 1% masy rośnie, czyli, że zmniejsza się szybkość palenia. Za główną tego przyczynę można uznać wzrost ilości materiału palnego w jednostce objętości, przez co silnie zmniejsza się porowatość materiału i dostęp tlenu jest utrudniony.

Stwierdzono prostoliniową zależność czasu ubytku 1% masy od zawartości polimeru (rys. 4). Zatem podczas pożaru konstrukcje z drewna



Rys. 4. Wpływ zawartości polimeru na czas ubytku 1% masy zmodyfikowanego drewna jodły

модифицированного выдерживают дольше. Без względu на то, конические является добавление до мономера соответствующих соединений химических. Соединения эти уменьшают пожарность древесины модифицированного и изменяют состав выделяющихся при горении газов, которые являются небезопасными для организмов живых. Будет это важно особенно в то время, когда древесина модифицированная применяется в открытой среде.

LITERATURA

1. Siau J. F., Meyer J. A., Kulik R. S.: Fire-Tube Tests of Wood-Polymer Composites. Forest Products Journal, vol. 22, 7, 1972, 31-36.

Свилен Николов, Панайот Панайотов

ОГНЕСТОЙКОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПИХТОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Резюме

С целью изучения поведения модифицированной древесины в соприкосновении с огнем проводились опыты с пихтовой древесиной модифицированной меламино-формальдегидной, мочевино-формальдегидной и фенолформальдегидной смолой, стиролом, смесью стирола с акрилонитрилом и полиэфирной смолой. Опыты проводились по методу гончарной трубки, при применении образцов размером $30 \times 30 \times 150$ мм. Образцы подвергали действию огня с использованием горелки Меккера в течение 120 секунд.

Природная пихтовая древесина с влажностью 11,8% теряла под воздействием огня 42,4% своей массы. Модифицированная древесина во всех сериях и вариантах характеризовалась в сравнении с природной древесиной гораздо меньшим убытком массы (7,2-36,3%).

Интересен тот факт, что для древесины модифицированной меламино-формальдегидной и мочевино-формальдегидной смолой наблюдается самозатухание по мере повышения содержания полимера. Хорошая огнестойкость указанных материалов обеспечивается благодаря наличию азота в частицах меламины и мочевины, а также благодаря выделения угля и воды в ходе термического распада. Установлено, что модифицированная древесина горит более медленно, чем природная. В качестве основной причины этого явления можно принять рост содержания сгораемого материала в единице объема, а тем самым снижение порозности материала и затруднение доступа к нему кислорода.

Svilen Nikolov, Panayot Panayotov

FIREPROOFNESS OF MODIFIED FIR WOOD

Summary

Experiments aiming at recognition of the behaviour of modified wood in contact with fire were carried out. The fir wood tested was modified with melamine-formaldehyde, urea-formaldehyde and phenolo-formaldehyde resin, styrene, mixture of styrene with acrylonitrile and polyester resin. The experiments were carried out by the method of tile pipe at use of samples of $30 \times 30 \times 150$ mm in size. The samples were exposed to the action of fire by means of the Mecker's burner for 120 sec.

The natural fir wood with the moisture of 11.8% lost under the fire effect 42.4% of its mass. The wood modified in all series and variants was characterized, as compared with natural wood, by much less mass decrements (7.2-36.3%).

Of interest is the fact of self-extinguishing of wood modified with melamine-formaldehyde and urea-formaldehyde resin along with the polymer content growth. A good fireproofness of these material is caused by presence of nitrogen in melamine and urea particles and by secretion of carbon and water during the thermic decomposition. It has been found that the modified wood is burning slower than natural one. As a main cause of this phenomenon a growth of the combustible material content in a volume unit, and thus a reduction of porosity of the material and difficult oxygen access to it, might be assumed.