

Плазмено подпомогнати технологии на капилярно импрегниране за огнезащита на дърво

доц. д-р Петър Д. Динев, гл.ас. Диляна Н. Господинова
Технически университет – София, България

Abstract: This study was developed as part of an investigation of the thermal degradation analysis of flame retarded wood (FR wood), wooden products, and cellulosic materials. The study was focused on well-known thermal methods of analysis of degradation of wood, cellulose, hemicellulose, and lignin. The methods included thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), and differential scanning calorimetry (DSC). These thermal methods were used for evaluation of the influence of FR and plasma FR wood treatment on pyrolysis. Thermal analyses gave basic information on the mechanism of pyrolysis and combustion as well as data on the effect of wood plasma surface treatment and modification. A discussion of the general thermal degradation process for natural wood and FR wood is followed by use of this method to analyze the thermal degradation of various kinds of FR woods including plasma aided flame retarded wood.

Key words: Plasma aided technologies, plasma aided impregnation, anionic surfactant, dielectric barrier discharge, flame retardants, and flame retarded wood.

Въведение

Технологиите на капилярно импрегниране имат едно съществено предимство пред автоклавните технологии на импрегниране, което постепенно ги налага на пазара на дървото и дървесноvlakнестите изделия – това е възможността импрегнирането да бъде част от завършващите технологични операции при производството на дървени изделия и строителни конструкции със сложна пространствена геометрия и големи размери. Към това трябва да се добави, че навлизането на забавителите на горене (FR, англ. *flame retardant*) на дълбочина над 10-15 mm в структурата на дървото води до възникването на големи вътрешни напрежения и намалява съществено здравината и носещата способност на дървените конструкции. Капилярното импрегниране осигурява огнезащита на импрегнираните със FR дървени материали и изделия при проникване на импрегната на дълбочина от 5 до 7 mm.

Плазмено подпомогнатото капилярно импрегниране се явява нова технология (П. Динев, Л. Костова 2004), която използва предшествашото плазмено-химично повърхнинно третиране на дървената повърхност за химично активиране (функционализиране) и увеличаване на възприемчивостта на повърхностните слоеве от материала към водни разтвори с относително голямо съдържание на сухо вещество (FR). Технологията съчетава използването на три инструмента за повишаване на капилярната активност на дървото, което осигурява омокрянето, разливането, и проникването в дълбочина на водния разтвор на FR и за придаване на устойчивост на горене: *първо*, разтвор на фосфор и азотсъдържащ FR с оригинален патентно защитен състав; *второ*, изменение на йонната активност на водния разтвор в съответствие на йонната активност на повърхността – избира се подходящо повърхностно активно вещество (ПАВ), което се добавя към разтвора на FR; *трето*, плазмено-химично повърхностно обработване на дървото, предшествашо импрегнирането с подходящо коригирания основен разтвор. Тази технология е патентно защитена и след продължително лабораторно и полево изследване е допусната за индустриално приложение включително при дървени строителни конструкции.

Плазмено подпомогнатото капилярно импрегниране разширява своето приложение, като се работи с оригиналния фосфор и азот съдържащ FR, съдържащ над 13 мас. % фосфор (като P_2O_5), произвеждан от Интериорпротект ЕООД, България. Разходната норма за дърво и различни дървени материали (шперплат, талашит, OSB, MDF, пресован картон, велпапе, хартия) се движи от 200 до 900 ml/m², което осигурява трудна горимост на изделията.

Горимостта (англ. *flammability*) или „реакцията на огън“ (англ. *reaction to fire*) е термин, който нормално включва: запалимост (англ. *ignitability*), разпространение на огъня (англ. *flame spread*), степен на отделяне на топлина (англ. *heat release rate*), но не коментира други два много важни параметъра – степента на отделяне на дим, токсичност на газовете и парите, отделени при термичното разлагане и горене.

В това изследване вниманието е съсредоточено върху горимостта на защитено със забавители на горенето дърво, като се използват два подхода – термични методи на анализ, които позволяват да се разкрие влиянието на предварителното плазмено-химично повърхностно обработване върху термичната деструкция и горенето и тест определящ реакцията на огън на защитения със забавители на горенето дърво.

Термичните методи на анализ – термогравиметричният метод на анализ (*TGA*), съчетан с метода на диференциално сканиращата калориметрия (*DSC*), се използват основно за разкриване на влиянието на различните подходи за огнезащита на дървото чрез загубата на маса, съчетана с поглъщане или отделяне на топлина при пиролиза. Въпреки, че получените резултати не могат директно да се свържат с горимостта на дървото, то използвания метод носи информация за термичното деструктиране на дървото, която може да се използва за оценяване на възприетата схема на огнезащита. Термичните методи за анализ на *FR* модифицирано дърво се използват за изследване на пиролизните процеси от 1960 година. Натрупан е голям по количество сравнителен материал, както за различни видове дърво и дървесни продукти, така и за целулоза, хемицелулоза и лигнин.

Експериментални изследвания

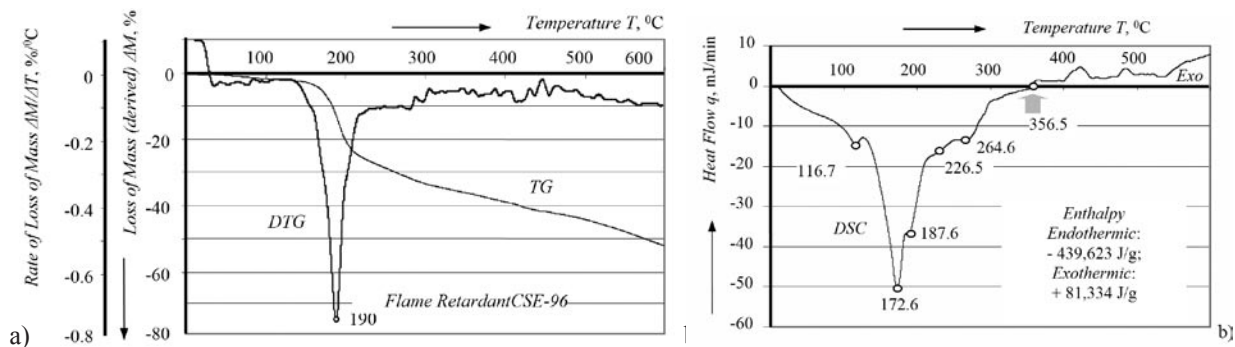
Изследват се четири проби от борова дървесина (*Pinus sylvestris*) под формата на стърготини: *проба К* – естествено дърво; *проба AS5* – капиллярно импрегниране с 30 мас % воден разтвор на фосфор и азот съдържащия забавител на горенето (*XCI-96*, *Интерпортект* ЕООД, България) с добавка на 5 об. % анионен ПАВ (*Анти-кристалин КДА*, *Интерпортект* ЕООД, България); *проба 15AS5* – плазмено-химично третиране в бариерен разряд при атмосферно налягане и стайна температура (15 kV, 50 Hz), след което следва капиллярно импрегниране, както при проба *AS5*; *проба HFAS5* – плазмено-химично третиране в бариерен разряд при атмосферно налягане и стайна температура (10 kV, 10 kHz), след което следва капиллярно импрегниране, както при проба *AS5*. Сравнява се термичната деструкция на *FR* проби с пробата от естествено дърво. Използвано е дърво с нормална влажност.

Експерименталните условия за всички термични изследвания – *TG/DTG* и *DSC*, извършени във въздушна среда върху апаратура на *Perkin-Elmer*, са следните: скорост на загряване $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ при диапазон на загряване от стайна температура до 600°C , масата на изследваните проби е 3.0 mg, термограмите се снемат най-малко два пъти.

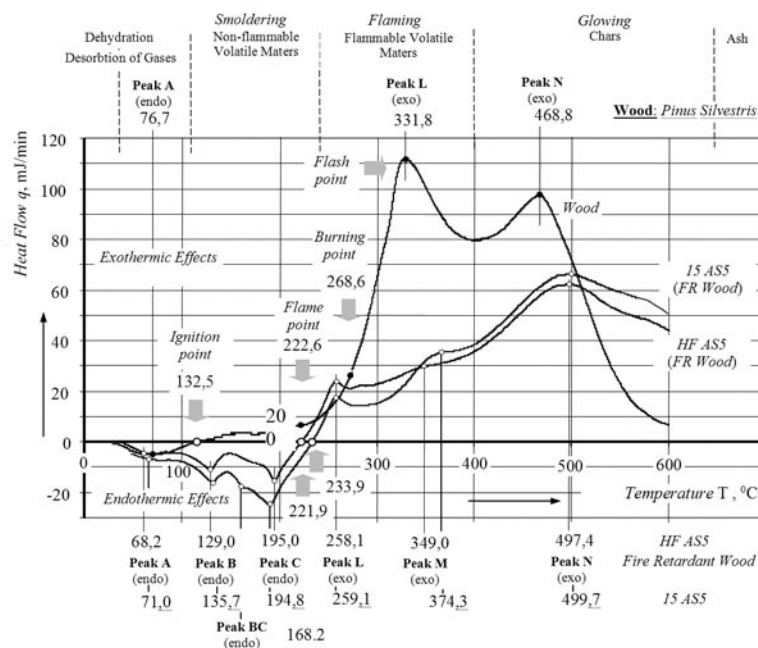
Степента на горимост е определена по действащата методика рег. № *ВЛМ-012-146/2001* (България) за приложение на *DIN: 4102/1998* (отговарящ на *EN ISO: 11925-2*).

Изследвана е първо проба от използвания забавител на горене (*XCI-96*), за да се оцени неговото поведение при горене, фиг. 1.

Върху приложените термограми ясно се вижда, че термичната деструкция на *FR* се съпровожда с поглъщане на топлина до $356,5^{\circ}\text{C}$ (- 439,623 J/g), след което тя продължава с отделяне на значително по-малко топлина (+ 81,334 J/g), като до 600°C той е загубил вече повече от половината си маса. Наблюдава се добре изразен



Фигура 1. Термичен TG/DTG и DSC анализ – термограми, на фосфор и азотсъдържащия забавител на горенето XCI-96 (*Interiorportect*, Ltd., София, България).



Фигура 2. Сравнение между DSC термограмите на естествено борово дърво (чам), защитено чрез плазмено-подпомогнато импрегниране борово дърво (15 kV; 50 Hz), и защитено чрез плазмено-подпомогнато импрегниране борово дърво (10 kV; 10 kHz).

максимум при температура около 190⁰ C, който отговаря на основната му деструкция с отделяне на фосфорна киселина, като губи около 22,32 % от масата си.

Анализ и дискусия

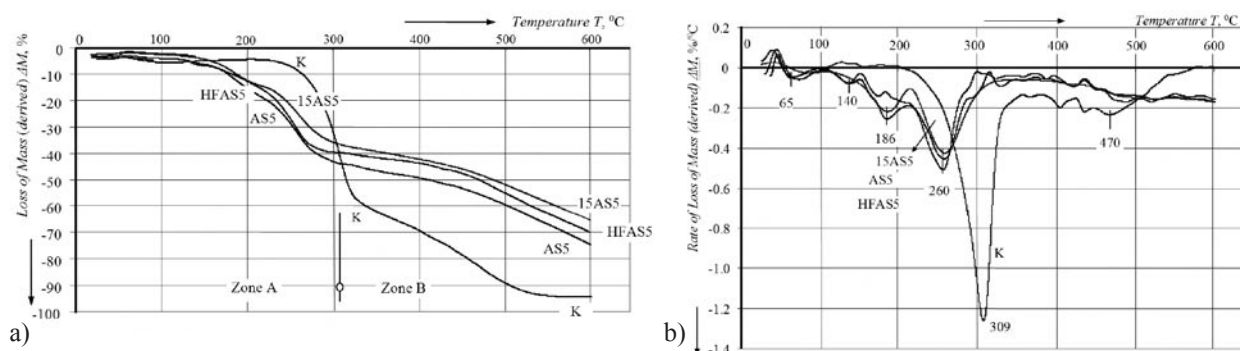
DSC термограмата на контролната проба (K) позволява да бъде определена адекватността на получените резултати, като определени контролни точки се съпоставят с известни резултати. Така например, F. Kollmann (1960) дефинира три характерни точки в зоната на екзотермична деструкция: точка на *начало на пламъчно горене* (англ. *flame point*), при която отделящите газове биха горели само ако действа външен огнеизточник, от 225 до 260⁰ C; точка на горене (англ. *burning point*), при която горенето започва с устойчив пламък, от 260⁰ до 290⁰ C; и точка на самоподдържащо се горене (англ. *flash point*), от 330⁰ до 470⁰ C. На термограмата, фиг. 2, се вижда доброто съответствие на получените точки с известните интервали. От тази термограма се определя и точката на запалване (англ. *ignition point*) за изследваната борова дървесина. Тя е при 132,5⁰ C.

На DSC – термограмата се открояват три характерни максимума: *първият*, ендотермичен максимум при 76,7⁰ C, на който отговарят основно отделянето на водни пари и освобождаване на погълнатите газове от дървото; *вторият*, екзотермичен максимум при 331,8⁰ C, който отговаря на пламъчно горене в резултат на отделяне на горими газове (въглероден диоксид, метан и др.); третият, екзотермичен максимум при 468,8⁰ C, който отговаря на тлеещо горене с овъгляване на дървото при отсъствие на вода, фиг. 2.

Основната загуба на маса от 53,13 % се регистрира около температура 309,0⁰ C, на която съответства на пламъчно горене. При тази температура е регистриран основния максимум на загуба на маса, фиг. 3.

На тлеещото горене (до 600⁰ C) се пада около 36,52 % загуба на маса, като скоростта на горене остава ниска без формиране на ясно обособени максимума на скоростта (до 0,2÷0,3 %/°C), с която се губи маса. Общо на двата екзотермични процеса на термична деструкция се падат 89,65 % от цялата загуба на маса 91,59 % до 600⁰ C. На ендотермичния процес се приписва само 1,94 % загуба на маса, което отговаря на известното от изследвания на други автори, фиг. 3.

Температурата 600⁰ C е избрана като горна граница на изследването главно поради това, че при тази температура се регистрира състоянието на разгънат пожар (англ. *flashover*), след което пожарът заема напълно предоставения му обем. Нещо повече, практически пълната термична деструкция на дървото се регистрира



Фигура 3. TG (a) и DTG (b) термограми на естествена борова дървесина (K) и различни видове борова дървесина, защитена чрез импрегнация с разтвор на фосфор на азот съдържащия забавител на горене CSE-96, съдържащ в 5 об. % анионното повърхностно-активно вещество „Антикристалин” – проба AS5: плазмено подпомогнатата капилярна импрегнация с диелектричен бариерен електрически разряд (15 kV; 50 Hz) – проба 15AS5; плазмено подпомогнатата капилярна импрегнация с диелектричен бариерен електрически разряд (10 kV; 10 kHz) – проба HFAS5.

при температури около 640° C.

Действието на фосфор съдържащия забавител на горене XCI-96 се демонстрира много добре от изследваната проба AS5: а – появяват се два нови характерни за FR ендотермични максимума (130,4° C, B; и 191,9° C, C); b -появява се нов екзотермичен максимум L при по-ниска температура (262,4° C), на който също съответства тлеещо горене, т.е. изчезва пламъчното горене; с – останалите два максимума са изтеглени към по-високи температури (369,2° C, M; 500,6° C, N); точката на запалване се измества от 132,5 на 227,0° C. Общият екзотермичен ефект намалява от 19, 526 на 9,738 kJ/g. Всичко това илюстрира от една страна ефективността на използвания FR, а от друга – потвърждава добре известния механизъм на действие на фосфорсъдържащите FR – ограничаване на достъпа на въздух и обратно ограничаване на освободените горими газове чрез ранното изграждане на достатъчно дебел непроницаем овъглен повърхностен слой, фиг. 1, табл. 1 и 2.

Предшестващото плазмено-химично активиране на повърхността запазва общия вид, характерен за FR дървесина, като променя точката на запалване (с около ± 6 °C), измества леко към по-ниските температури характерния максимум L и променя общия екзотермичен ефект от 9,738 kJ/g (AS5) на 8,734 (15AS5) и 8,122 kJ/g (HFAS5). Плазменото третиране с бариерен разряд при индустриална честота влияе върху термичната деструкция на забавителя на горене – ендотермичният ефект нараства от – 1,572 на – 2,484 kJ/g, докато при високата честота той намалява – от – 1,572 на – 1,427 kJ/g. То се изразява още и в значително по-бавна загуба на маса – при този вид обработка това се съчетава с по-голям екзотермичен ефект 8,734 спрямо 7,478 kJ/g (HFAS5), фиг. 1, табл. 1 и 2.

Получените резултати позволяват да се направи един сериозен от методологична гледна точка извод – термичният анализ трябва задължително да включва и TDA/DTG, и DSC.

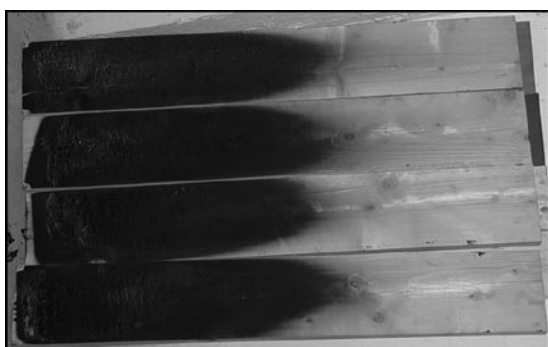
Таблица 1. Характерни максимума на топлинния поток за естествена борова дървесина и дървесина, защитена със забавители на горенето.

Максимум	Борова дървесина (K)		Капилярна импрегнация, подпомогната с ПАВ (AS5)		Плазмено подпомогнатата импрегнация (15AS5)		Плазмено подпомогнатата импрегнация (HFAS5)	
	Температура °C	Топлинен поток mJ/min	Температура °C	Топлинен поток mJ/min	Температура °C	Топлинен поток mJ/min	Температура °C	Топлинен поток mJ/min
A	76.7	- 6.710	70.1	- 5.638	71.0	- 7.040	68.2	- 4.788
B			130.4	- 12.672	135.7	- 14.754	129.0	- 10.486
BC					168.2	- 18.604		
C			191.9	- 19.850	194.8	- 23.011	195.0	- 15.073
IP	132.5		227.0		233.9		221.9	
L			262.4	23.918	259.1	18.101	258.1	24.202
M	331.8	106.502	369.2	39.500	374.3	36.326	349.0	30.2539
N	468,8	91.623	500.6	69.124	499.7	67.499	497.4	62.736

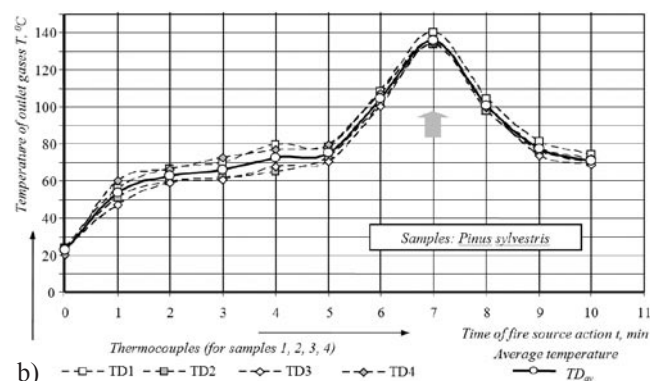
Таблица 2. Температурни области на с характерен ендо- и екзотермични ефект.

Thermal effects	Борова дървесина (К)		Капилярна импрегнация, подпомогната с ПАВ (AS5)		Плазмено подпомогнатата импрегнация (15AS5)		Плазмено подпомогнатата импрегнация (HFAS5)	
	Температура °C	Енталпия kJ/g	Температура °C	Енталпия kJ/g	Температура °C	Енталпия kJ/g	Температура °C	Енталпия kJ/g
Ендо ефект	36.2	- 5.516	26.0	- 1.572	26.0	- 2.484	28.8	- 1.427
	132.5		227.0		233.9		221.9	
IP	132.5		227.0		233.9		221.9	
Екзо ефект	132.5	1.710	227.0	1.022	233.9	0.698	221.9	0.645
	331.8		297.1		281.8		269.2	
Екзо ефект	331.8	17.816	297.1	8.717	281.8	8.037	269.2	7.478
	600.0		600.0		600.0		600.0	
Екзо ефект	132.5	19.526	227.0	9.738	233.9	8,734	221.9	8.122
	600.0		600.0		600.0		600.0	
Общ ефект	36.2	14.010	26.0	8.166	26.0	6.250	28.8	6.695
	600.0		600.0		600.0		600.0	

Термичният анализ е подкрепен с изследване на горимостта на *FR* дървесина след плазмено капилярно импрегниране (6 kV, 30 kHz), съгласно действащата в страната методика за изпитване рег. № *ВЛМ-012-146/2001* за приложение на *DIN: 4102/1998* (отговарящ на *EN ISO: 11925-2*). Резултатите са показани на фиг. 4: на фиг. 4а са показани част (за еднократно зареждане на уредбата) от пробните образци – вижда се, че те са издържали изпитването; на фиг. 4б се вижда съответното изменение на температурата на изходящите газове по време на изпитването – наблюдава се характерно затихване на процеса след седмата минута на изпитването. Този *FR* материал се определя като трудно горим (клас *B1* по *DIN: 4102/1998*).



а)



б)

Фигура 4. Резултати от стандартно изпитване на горимост на защитен със забавители на горенето (ХСИ-96) чрез плазмено подпомогнатата импрегнация с бариерен разряд (6 kV; 30 kHz): а – външен вид на издържали

Заклучение

Използваната методика на термичния анализ може да бъде използвана успешно при изследване на ефекта от предварителното плазмено-химично третиране върху пиролизните процеси, които се развиват при горене. Задължително е, обаче, да се изследва загубата на маса заедно със съпътстващите я топлинни ефекти, тъй като в изследвания случай проба *15AS5* демонстрира най-малка загуба на маса, но по големина на общия екзотермичен ефект превишава този на проба *HFAS5*.

Плазмено-химичното обработване на повърхността на дървото влияе значимо върху процесите на термична деструкция – извод, който превръща плазменото третиране от технология за внасяне на по-голямо количество *FR* в технология, чрез която се влияе директно върху механизма на *FR* защита.

Благодарности

Това изследване е осъществено благодарение на финансовата подкрепа на Националния фонд за научни изследвания към Министерството на образованието и науката по договор № ВУ Ф 09/2005.

Литература

1. P. Dineff and L. Kostova, Method of Plasma-Chemical Modification. Patent WO2006/133524 A3.
2. V. Repellin and R. Guyonnet, Evaluation of Heat-Treated Wood Swelling by Differential Scanning Calorimetry in Relation to Chemical Composition, *Holzforschung*, Vol. 59, pp. 28÷34, 2005.