сти образца. Поскольку прочность определяется, главным образом, размером сучков в прикромочной зоне, можно предположить, что степень влияния влажности связана с размером сучков.

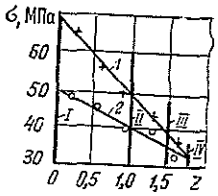

Рис. 3. Зависимость предела прочности при изгибе σ от совокупного размера сучков z в прикромочной зоне для древесины ели с влажностью 12 % (*1*) и 22...24 % (*2*); *I* — $m_в = 0{,}72$; *II* — 0,83; *III* — 0,93; *IV* — 1,0

На рис. 3 представлены графики зависимости средних значений предела прочности при изгибе от совокупного размера сучков для групп из 5—10 образцов. На основе данных по каждой группе образцов методом наименьших квадратов получены уравнения связи:

для влажной древесины

$$\sigma = 498{,}2 - 97{,}3z; \qquad r = -0{,}7;$$

для сухой древесины

$$\sigma = 692{,}3 - 209{,}5z; \qquad r = -0{,}62.$$

Из рис. 3 видно, что увеличение размера сучков в прикромочной зоне в большей степени снижает прочность сухой древесины, чем влажной, т. е. влияние сучков связано с влажностью. И наоборот, с увеличением размера сучков степень влияния влажности уменьшается.

Таким образом, результаты испытаний на изгиб подтвердили закономерность, отмеченную в работах [2, 4]: сопротивление изгибу прочных образцов снижается при увлажнении больше, чем образцов, ослабленных сучками. На уровне расчетных значений сопротивление сухих и увлажненных элементов из древесины 2—4-го сортов практически одинаково, что позволяет производить расчет изгибаемых элементов конструкций без учета влажности. Степень влияния влажности имеет обратную связь с размерами сучков в растянутой прикромочной зоне. Влияние влажности на сопротивление древесины сжатию вдоль волокон и на модуль упругости не зависит от размеров сучков, т. е. для расчета можно применять зависимости, найденные ранее для чистой древесины.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Рюмина Е. Б. Прочность дощатых конструкций и ее зависимость от размеров и расположения пороков древесины: Дис... канд. техн. наук.— М., 1983. [2]. Савков Е. И. Прочность пиломатериалов.— М.: Гослесбумиздат, 1962. [3]. Третьяков А. Г. Исследование физико-механических свойств древесины ели // Тр. / ВИАМ.— 1934.— Вып. 23. [4]. Madsen B. Recommended moisture adjustment factor for lumber stress // Canadian Journal of Civil Engineering.— 1982.— Vol. 9, N 4.

УДК 674.815-41 : 661.727.1

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ МЕТОДАМИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ИЗ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В. М. БАЛАКИН, В. В. ГЛУХИХ, Н. И. КОРШУНОВА, Ю. Ю. ГОРБУНОВА, Э. А. СОКОЛЬНИКОВ

Уральский лесотехнический институт

В мире разработано большое количество методов определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит (ДСП). У нас в стране стандартным методом определения выделяющегося из полимерных строительных материалов формальдегида является газоаналитический, известный в литературе также как эмиссионный и камерный [1]. Из-за длительности, трудоемкости и необходимости создания специальных камер этот метод не применяют на предприятиях-изготовителях ДСП; его используют преимущественно органы санитарного контроля Минздрава СССР и носит он инспекционный характер.

Для оперативного технологического контроля за выделением формальдегида из ДСП сразу после изготовления и в процессе выдержки на предприятиях-изготовителях

ДСП должен быть внедрен сравнительно быстрый, простой и адекватный метод определения формальдегида. За рубежом применяют перфораторный метод, являющийся стандартным для стран Европы, и метод WKI, разработанный в институте им. Вильгельма Клаудитца (ФРГ). В США и Японии также разработаны быстрые и простые способы определения выделяющегося из ДСП формальдегида, аналогичные WKI. Многообразие методов и отсутствие корреляции между ними затрудняют сопоставление полученных результатов. Одной из важных задач мы считаем отбор наиболее надежных методов и внедрение их для контроля на предприятиях-изготовителях ДСП, а также установление соотношения их с газоаналитическим методом.

Цель данной работы — исследовать разными методами выделение формальдегида из ДСП в зависимости от продолжительности выдержки плит после изготовления и установить корреляцию между результатами методов.

Для исследования с разных предприятий были взяты ДСП промышленного производства (марок П-2 и П-3), которые хранили в условиях лаборатории и перед изучением не кондиционировали. Определение выделяющегося формальдегида проводили следующими методами: газоаналитическим (Г), мг/м^3, перфораторным (П), мг/100 г, методом WKI (W), мг/100 г.

Образцы ДСП газоаналитическим методом исследовали в Свердловской областной санитарно-эпидемиологической станции в камерах объемом 200 л с кратностью воздухообмена 0,5 в час при насыщенности объема камеры материалом 0,4 м^2/м^3 [2]. Определения перфораторным методом проводили на специальной установке согласно работе [4], количество выделившегося формальдегида вычисляли йодометрически. Методом WKI определяли выделение формальдегида за 24 ч при температуре 22,5 ± 2,5 °С, что исключает необходимость термостатирования. Количество поглощенного водой формальдегида в этих условиях определяли также йодометрически [5]. Для повышения надежности результатов вычисления газоаналитическим и перфораторным методами проведены двукратно, методом WKI — трехкратно. Для анализа полученных водных растворов каждый раз брали две параллельные пробы. Результаты обработаны методами математической статистики [3] и приведены в виде средних арифметических значений.

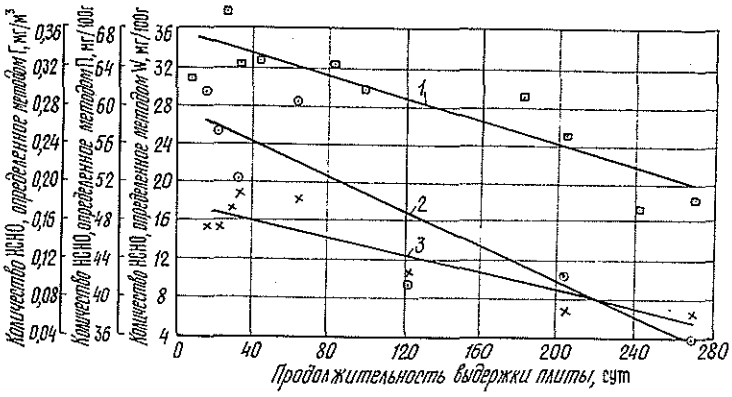

Рис. 1. Зависимость выделения формальдегида, определенного разными методами, от длительности выдержки плит: *1* — газоаналитический метод; *2* — перфораторный; *3* — метод WKI

На рис. 1 в качестве примера представлены поле корреляции и линейная зависимость выделения формальдегида от продолжительности выдержки после изготовления («возраста») одной из плит. С увеличением возраста плиты наблюдается уменьшение выделения формальдегида, определенного всеми методами. Этот процесс сильно зависит от многих факторов: плотности плиты, условий прессования, охлаждения и хранения плит. По-видимому, этим объясняется довольно большой разброс полученных экспериментальных данных. Наряду с общей тенденцией к снижению выделения формальдегида с увеличением времени выдержки иногда наблюдается его возрастание.

Обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов [3] получены следующие линейные зависимости:

$$Г = 0{,}356 - 0{,}0006\tau, \qquad (r = -0{,}901);$$

$$П = 59{,}63 - 0{,}09\tau, \qquad (r = -0{,}892);$$

$$W = 17{,}98 - 0{,}046\tau, \qquad (r = -0{,}911),$$

где τ — продолжительность выдержки перед исследованием, сут.

Значения коэффициентов корреляции r подтверждают наличие линейной зависимости результатов анализов от длительности выдержки образцов ДСП. Это дает возможность сравнить результаты разных методов анализов между собой, используя образцы ДСП, полученные в различное время с разных предприятий.

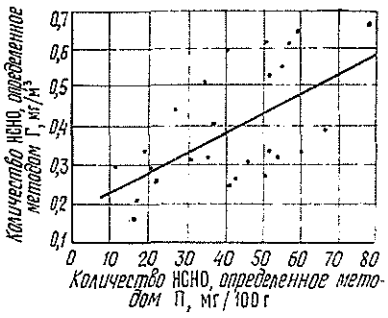

Рис. 2. Корреляция между результатами определения формальдегида газоаналитическим и перфораторным методами

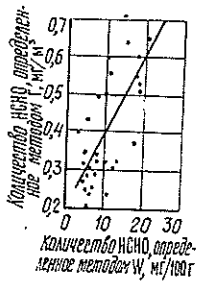

Рис. 3. Корреляция между результатами определения формальдегида газоаналитическим и методом WKI

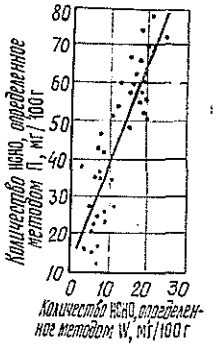

Рис. 4. Корреляция между результатами определения формальдегида перфораторным и методом WKI

На рис. 2—4 представлены поля корреляции между результатами определения формальдегида из плит методами Г, П, W. Линейные корреляционные зависимости можно описывать следующими уравнениями:

$$\Gamma = 0{,}174 + 0{,}005\Pi, \qquad (r = 0{,}61);$$

$$\Gamma = 0{,}21 + 0{,}0195W, \qquad (r = 0{,}69);$$

$$\Pi = 12{,}095 + 2{,}766W, \qquad (r = 0{,}867).$$

Невысокие значения коэффициентов корреляции между результатами метода Г и методов W и П, по нашему мнению, отражают недостатки организации условий испытания образцов с привлечением газоаналитического метода, для которого не определены такие важные, влияющие на уровень выделения формальдегида из ДСП внешние параметры, как температура, относительная влажность воздуха, скорость воздухообмена в камере, условия подготовки образцов к испытаниям. Без регламентации этих показателей вряд ли можно получить надежную зависимость между результатами газоаналитического метода с другими.

Перфораторным методом определяют не фактическое выделение формальдегида, а его содержание в плите в данный момент. Но получаемые перфораторным методом значения могут служить надежными данными для определения ожидаемой интенсивности выделения формальдегида. Благодаря быстроте получения результатов этот метод можно применять для контроля гигиенических качеств плит и для отражения технологических мероприятий, направленных на снижение выделения формальдегида.

Полученное значение коэффициента линейной корреляции ($r = 0{,}867$) между результатами определения формальдегида перфораторным методом и методом WKI (рис. 4) позволяет рекомендовать последний, наряду с перфораторным, для внедрения на предприятиях с целью проведения технологического контроля за выделением формальдегида из ДСП и определения соответствия их международным классам плит Е-2 и Е-3. К недостаткам метода WKI следует отнести длительность анализа и трудность применения этого метода для оценки токсичности плит класса Е-1.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. ГОСТ 22648—77. Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей.— Продлен до 01.07.88.— М.: Изд-во стандартов, 1980.— 22 с. [2]. Методические указания по санитарно-гигиеническому контролю полимерных строительных материалов, предназначенных для применения в строительстве жилых и общественных зданий.— 3-е изд.— М.: Минздрав СССР, 1980. [3]. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа.— Л.: Химия, 1984. [4]. European standard EN 120, 1982. Formaldehyde determination on particleboard — perforator Method. [5]. Roffael E. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten.— Holz-Zentralblatt.— 1975.— N 101.— S. 1403—1404.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

№ 2 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1988

УДК 547.992.3

КАРБОНИЗАЦИЯ ЛИГНИНА В ПРОЦЕССЕ ПРОГРАММИРУЕМОГО НАГРЕВА

Д. А. ПОНОМАРЕВ, С. В. ШЕРГИНА, И. М. ЛУКАШЕНКО, Г. А. КАЛИНКЕВИЧ

Ленинградская лесотехническая академия
Московская сельскохозяйственная академия

Данные по образованию летучих продуктов при термодеструкции лигнина необходимы для изучения как карбонизации лигнина, так и устойчивости древесных материалов к горению. Современные аналитические методы позволяют достаточно быстро определять состав сложной смеси продуктов пиролиза лигнина [5, 7]. Однако в работах, выполненных методом газожидкостной хроматографии, пиролиз предшествовал анализу, что исключало возможность определения температурных интервалов образования продуктов термодеструкции.

В настоящей работе применен метод пиролитической масс-спектрометрии [3], позволяющий одновременно производить пиролиз лигнина и анализ выделившихся газов. Образец лигнина ели, выделенного механическим размолом, массой ~ 10 мг загружали в кварцевую лодочку и помещали в пиролитическую ячейку, соединенную с масс-спектрометром МХ-1303. Нагрев производили со скоростью 10° в минуту, съемку спектров осуществляли через каждые 30°. Продукты пиролиза идентифицировали по пикам характеристических ионов. В продуктах пиролиза обнаружены H_2 (*m/e* 2), H_2O (10), CO_2 (44), CH_4 (16). Ароматические углеводороды и одноатомные алкилфенолы определяли как сумму интенсивностей пиков характеристических ионов *m/e* 77, 78, 91, 92 и *m/e* 94, 107, 108, 122 соответственно. Определить однозначно содержание оксида углерода не удалось, вероятно, из-за наложения пиков молекулярных ионов CO и N_2.

Полученные данные представлены на рис. 1 и 2 в виде зависимостей соответствующих ионных токов от температуры.

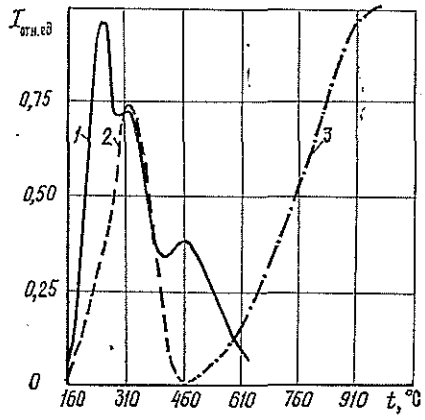

Рис. 1. Кривые выделения летучих продуктов пиролиза лигнина, выделенного механическим размолом: *1* — вода; *2* — диоксид углерода; *3* — водород

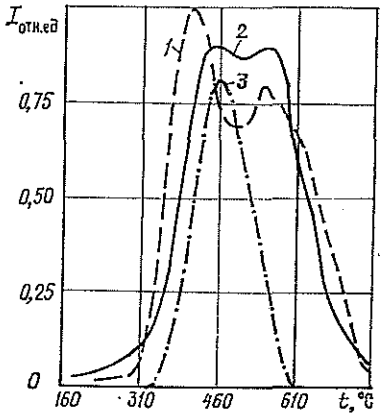

Рис. 2. Кривые выделения летучих продуктов пиролиза лигнина, выделенного механическим размолом: *1* — метан; *2* — ароматические углеводороды; *3* — фенолы

Из данных по выделению воды можно сделать вывод о наличии трех типов дегидратационных процессов, имеющих максимальную интенсивность при 250, 310 и 460 °С. Ранее [1] было установлено, что в области температур 150...260 °С резко снижается содержание алифатических гидроксильных групп в лигнине. На основании этих данных мы считаем, что первый пик на кривой выделения воды с максимумом 250 °С отвечает дегидратации за счет алифатических гидроксильных групп. Сравнивая