

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Санкт-Петербургская государственная ЛЕСОТЕХНИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ
имени С.М. Кирова

Кафедра технологии древесных композиционных материалов

194021, Санкт-Петербург,
Институтский пер., 5

тел.: 550-02-53,
550-08-52 (доб. 343)
факс: 550-08-15
E-mail: wood-plast@mail.ru

ОТЧЕТ

об эффективности парафиновой эмульсии «ЭРГОВАКС 60»
для гидрофобизации древесностружечных плит

Научный руководитель, заведующий кафедрой,
профессор

А.А. Леонович

Исполнитель, ведущий инженер

А.С. Бутузов

15.06.2007 г.

Санкт-Петербург
2007 г.

Введение

Под гидрофобизацией древесностружечных плит (ДСП) понимается явление, обеспечивающее снижение сродства их с водой. Сродство обусловлено взаимодействием полярных групп древесного комплекса с полярными гидроксильными группами воды.

Мероприятия, обеспечивающие указанное снижение сводится либо к блокировке полярных групп древесного комплекса за счет химических реакций, либо к изменению смачиваемости.

Практическое значение имеют методы гидрофобизации, затраты на реализацию которых соизмеримы с достигаемым эффектом. Такие древесные материалы как древесностружечные плиты (ДСП), древесноволокнистые плиты средней плотности (MDF) требуют минимальных затрат для обеспечения гидрофобности с минимальным расходом реагентов или веществ, изменяющих смачивание. В последнем случае их называют *гидрофобизаторами*.

В общем случае взаимодействие древесных плит с водой может сопровождаться поглощением воды либо из жидкой фазы, либо из газообразной фазы. Механизм этих вариантов принципиально различается, как и отличается достигаемые при этом равновесные состояния.

Пути поглощения воды из жидкой фазы

В древесине всегда содержится некоторое количество влаги. Различают два показателя, характеризующие содержание влаги: влажность древесины (относительная влажность) и влагосодержание (абсолютная влажность).

Влажность – это содержание влаги, отнесенное к массе сырой (влажной) древесины и выраженной в процентах. *Влагосодержание* (абсолютная влажность) – это содержание влаги в процентах по отношению к массе абсолютно сухой древесины. *Абсолютно сухой* древесиной условно принято считать древесину, высушенную до постоянной массы при 105⁰С (такая древесина всегда содержит небольшое количество остаточной влаги).

В практике различают следующие понятия, характеризующие влагосодержание древесины:

1. Влагосодержание свежесрубленной древесины (от 35 до 60%, иногда до 100% и более от массы абсолютно сухой древесины). Оно зависит в основном от времени рубки, а также от породы дерева, условий произрастания и т.п.

2. Влагосодержание воздушно-сухой древесины (обычно 15 – 20 %). Оно зависит от относительной влажности окружающего воздуха.

3. Влагосодержание мокрой древесины. Оно может быть очень высоким. Мокрая древесина получается после длительного пребывания древесины в воде. Такая древесина может содержать влаги до 150% от массы абсолютно сухой древесины.

Способность к увлажнению древесины и ДСП оценивается таким свойством как *водостойкость*. Водостойкость бывает временной и постоянной. Причем временная водостойкость обуславливается физико-химическими явлениями, ухудшающими смачивание, а постоянная – уменьшением полярных групп в древесине. Основные группы – гидроксильны. Однако эффективные методы их уменьшения путем химических реакций (таких как ацелирование и др.) является дорогостоящими. Поэтому практическое значение приобрели методы придания временной водостойкости.

Для придания временной водостойкости ДСП используют неполярные углеводороды – парафин, гач, петролатум и др. Наиболее перспективным как в отношении эффективности, так и технологичности оказываются эмульсии (суспензии) на основе парафина.

В основе оценки результатов гидрофобизации лежит прямое определение водопоглощения, которое выражают либо в процентах к воздушно-сухой массе, либо как содержание воды в абсолютно сухой древесине. Научным показателем гидрофобности поверхности является $\cos \theta$ (угол смачивания), образованный на подложке капель гидрофильного вещества, оно относится к поглощению воды в жидкой фазе.

Поглощение воды возможно из парогазовой фазы (из воздуха) или из жидкой фазы при прямом погружении материала в воду. В первом случае молекулы воды сорбируются древесинным веществом как реализация удельной свободной поверхностной энергии (УСПЭ), с повышением относительной влажности воздуха пар конденсируется в пористой структуре древесины. Во втором случае вода проникает в капиллярно пористую структуру древесины и в пустоты между древесными частичками в ДСП.

Водопоглощение является стандартным методом оценки и регистрируется через 2 и 24 ч нахождения образцов размером 100 x 100 мм в воде (ГОСТ 10634-88). Оно зависит от плотности плит и содержания связующего, уменьшаясь с их увеличением.

В технической литературе имеются данные о снижении качества ДСП в отношении прочности при увеличении количества парафина. Результаты относятся к содержанию парафина 2% и выше. По другим данным, в случае применения 10%-ных растворов гидрофобизирующих эмульсий снижения прочности не наблюдается. Сказывается влияние способ приготовления эмульсии и используемые эмульгаторы. Колебания показателей оказываются существенными.

Таким образом, представлялось необходимым для реализации поставленной цели провести серию экспериментов с использованием парафиновой эмульсии «ЭРГОВАКС 60», изготавливаемую на предприятии «Эрготек» (г.Пермь). Эта эмульсия высококонцентрированная с содержанием парафина $60 \pm 2\%$, имеет кислотность рН 8,5-9,5 и размер частиц 0,6...1,0 мкм.

Необходимо было выяснить влияние слабощелочной среды на процесс отверждения карбамидоформальдегидного связующего, для которого в производстве ДСП требуется слабокислая среда рН 4,5. Несоответствие значений рН может явиться негативным фактором, нужно также учитывать тонкую дисперсность частиц парафина, что должно обеспечивать высокую эффективность гидрофобизации благодаря покрытию больших поверхностей древесных частиц.

Цель – определить эффективный расход парафиновой эмульсии «ЭРГОВАКС 60» для снижения водопоглощения. Принято три уровня: 0,2%; 0,6% и 1,0%. Эти уровни назначали для того, чтобы использовать для поиска трех уровней расхода: недостаточного расхода, оптимального и чрезмерного по отношению к стандартному показателю (2 и 24 часа), а также к длительному водопоглощению и оценке восстановительной способности размеров в присутствии парафиновой эмульсии.

Методика эксперимента:

а) Изготовление образцов ДСП

Использовали карбамидоформальдегидную смолу марки КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88), содержания сухого остатка 70%. В качестве парафиновой эмульсии использовали промышленно выпускаемую эмульсию марки «ЭРГОВАКС 60».

Древесностружечные плиты размером 400 x 400 x 15 мм изготавливали из древесины березы способом плоского прессования. Стружку получали на заводе ООО «Завод Невский ламинат». Полученную стружку обрабатывали тремя уровнями расхода парафиновой эмульсии 0,2; 0,6 и 1,0 %.

Парафиновую эмульсию вводили с помощью пневматического распылителя и смешивали со стружкой в смесителе барабанного типа. Стружку выдерживали 2 суток, после чего осмоляли карбамидоформальдегидным связующим наружный слой концентраций 55%, внутренний слой 60%, формировали пакет и прессовали на гидравлическом прессе марки «АКЕ» тип НРА 500 x 500 x 1 x 160 ТОН (Швеция) при температуре 190⁰С и удельном давлении 2,5 МПа в расчете 0,30 мин. на мм толщины плиты. Плиты кондиционировали в течение двух суток.

б) Испытание образцов ДСП

Испытания готовых плит проводили с определением:

1. Плотности (ГОСТ 10634-88)
2. Предела прочности при статическом изгибе (ГОСТ 10635-88)
3. Предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты (ГОСТ 10636-90)
4. Разбухания – ΔS , %; водопоглощение – W , % (ГОСТ 10634-88).

Дополнительно определяли действительное водопоглощение и разбухание полный цикл 12 суток. После чего образцы высушивали до постоянной массы (7 суток) и фиксировали изменение водопоглощения по отношению к исходному до испытания на водопоглощение.

Проводили определение угла смачивания.

в) Нанесения парафиновой эмульсии на образцы фанеры

Использовалась парафиновая эмульсия «ЭРГОВАКС 60», образцы трехслойной фанеры размером 130 x 20 мм, стеклянный стакан, лабораторные весы, краскопульт, компрессор.

Нанесение эмульсии

В стеклянный стакан в произвольном количестве наливают концентрированную парафиновую эмульсию. Образцы фанеры зачищают мелкой шлифовальной шкуркой, взвешивают на лабораторных весах.

Рассчитывают массу парафиновой эмульсии, которую необходимо нанести на поверхность исходя из удельного расхода парафина в диапазоне 0,2...1,0% от площади пласти образца.

На стружечных станках с ножевым валом ДС-6 при переработке мерных отрезков смешанных пород получают стружку примерно следующего фракционного состава.

Номер фракции	-/10	10/7	7/5	5/3	3/2	2/1	1/0
Содержание стружки, %	9	20	20	22	15	8	8

Для наших исследований мы выбрали фракцию 5/3, так как она имеет наибольшее содержание от всей массы стружки. По данным УкрНИИМОДа, удельная поверхность пласти древесных частиц фракции 5/3 равно 25,1 см²/г. Тогда для 1% уровня обработки парафиновой эмульсии получаем расход 0,01 г от 1 г абсолютно сухой стружки, то есть 0,01 г парафиновой эмульсии на поверхность стружки равную 25,1 см².

Аналогично производим расчет массы наносимой парафиновой эмульсии при удельном расходе 0,2 и 0,6 %. Коэффициент потерь при нанесении равном 1,05.

Парафиновая эмульсия наносится при помощи пневматического распылителя подсоединенного к компрессору. Это позволяет наносить равномерные капли по всей площади образца. Время распыления зависит от расхода парафиновой эмульсии. Массу нанесенной парафиновой эмульсии определяют путем взвешивания образца, рассчитывают фактический удельный расход эмульсии. Спустя 2 минуты после нанесения парафиновой эмульсии на образец наносят раствор связующего для определения краевого угла смачивания.

г) Определение краевого угла смачивания связующего на древесной подложке

Аппаратура и материалы:

- 1) микроскоп стереоскопический МБС – 2;

- 2) катетометр RFUESS;
- 3) стеклянные стаканы вместимостью 25...50 см³;
- 4) весы с погрешностью взвешивания до 0,1 г;
- 5) пипетка вместимостью 5 см³, с ценой деления 0,1 см³;
- 6) микропипетка для капли вместимостью 0,03 см³;
- 7) смола карбамидоформальдегидная;
- 8) древесный шпон;

Проведение испытания:

В стеклянном стакане взвешивают 10 г 70% смолы. К смоле добавляют рассчитанное количество воды для доведения ее концентрации до 55%.

На образец фанеры наносят микропипеткой каплю смолы объемом 0,03 см³. Через 2 мин после нанесения капли измеряют, диаметр капли вдоль и поперек волокон с помощью микроскопа и высоту капли с помощью катетометра.

Тангенс краевого угла смачивания рассчитывают по формуле:

$$\operatorname{tg} \theta = 4dh / d^2 - 4h^2,$$

где θ – краевой угол смачивания, град;

d – диаметр капли, мм;

h – высота капли, мм.

Находят площадь капли имеющей форму эллипса, мм:

$$S_k = \pi \cdot r_1 \cdot r_2,$$

где r_1 – малый радиус эллипса, мм

r_2 – большой радиус эллипса, мм

Результаты испытания представляют в виде графиков изменения S_k , d , h и θ вдоль и поперек волокон образца при трех концентрациях смолы.

Результаты эксперимента

Образцы при трех уровнях обработки парафиновой эмульсией и контроль (без парафиновой эмульсии) приведены на рис. 1 для двух вариантов содержания карбамидоформальдегидного связующего.

На рис. 2 – данные по разбуханию. Для наглядности область эксперимента наиболее интересная для рассмотрения приведена на рис. 3 и рис. 4.

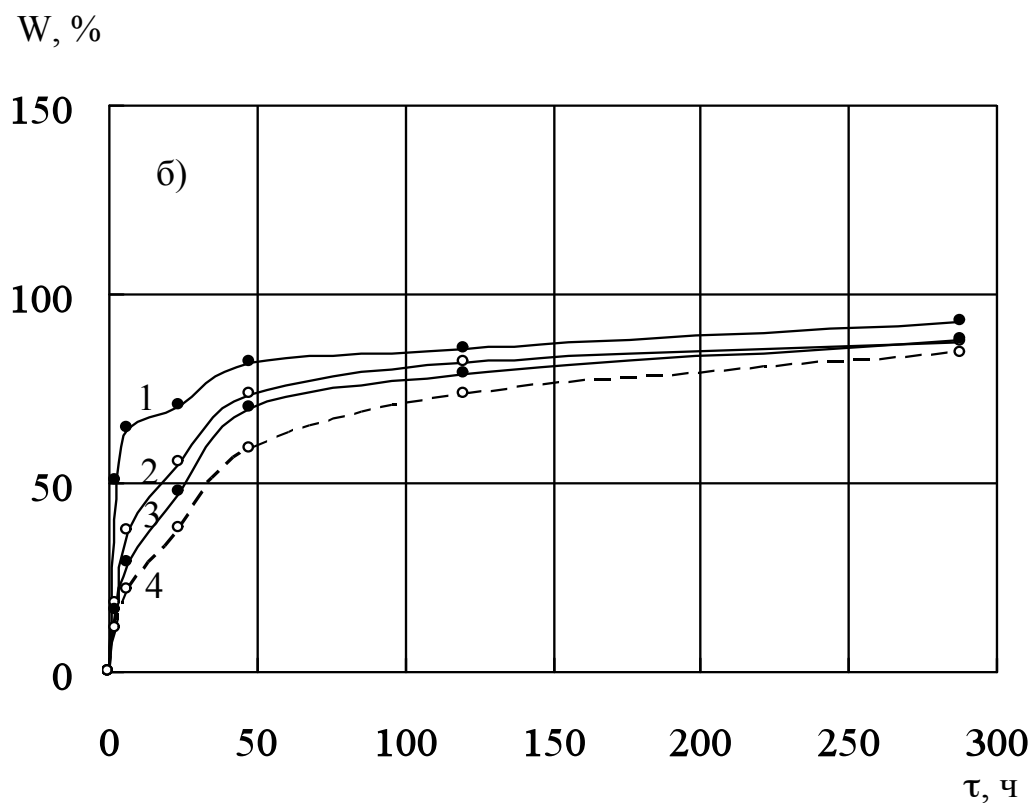
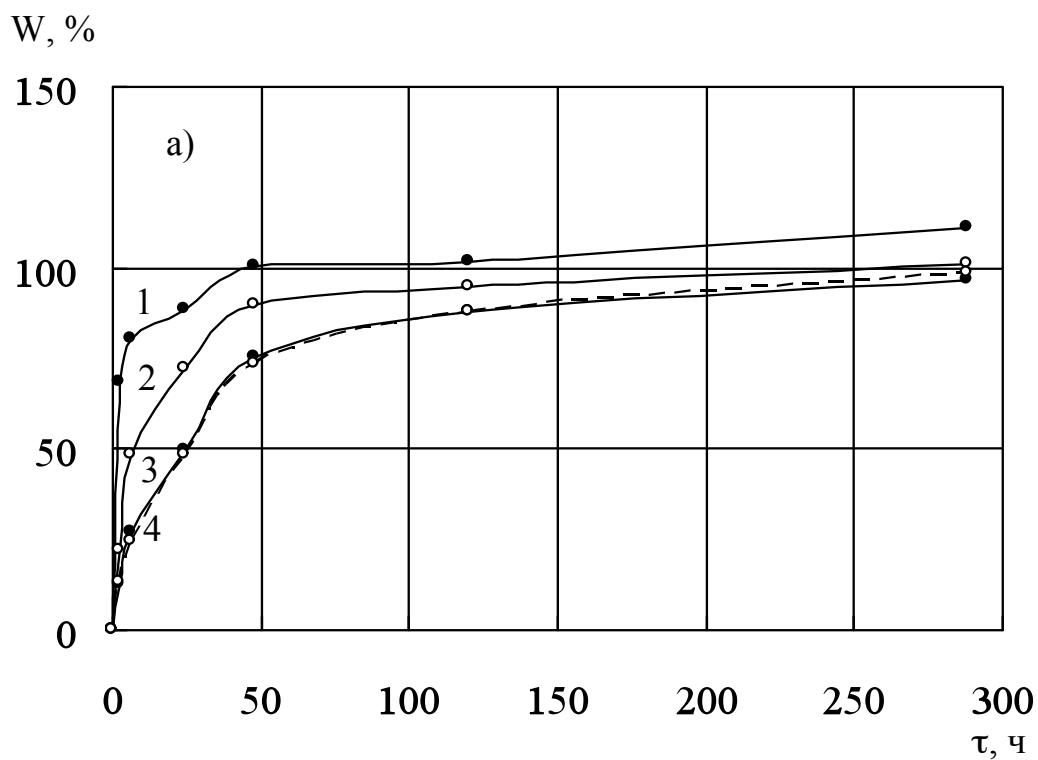


Рис. 1. Зависимость водопоглощения ДСП от расхода парафиновой эмульсии при расходе связующего а) – 10%; б) – 14% от абс. сух. стружки:
 1 – контроль (без парафиновой эмульсии); 2 – 0,2%; 3 – 0,6%; 4 – 1,0%

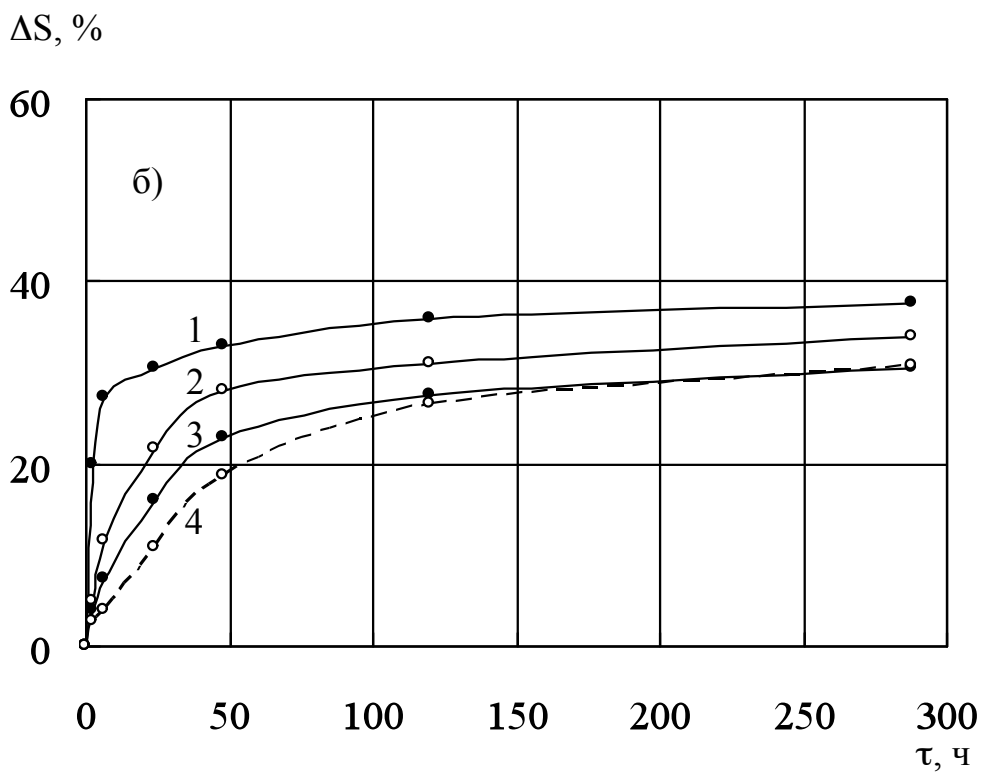
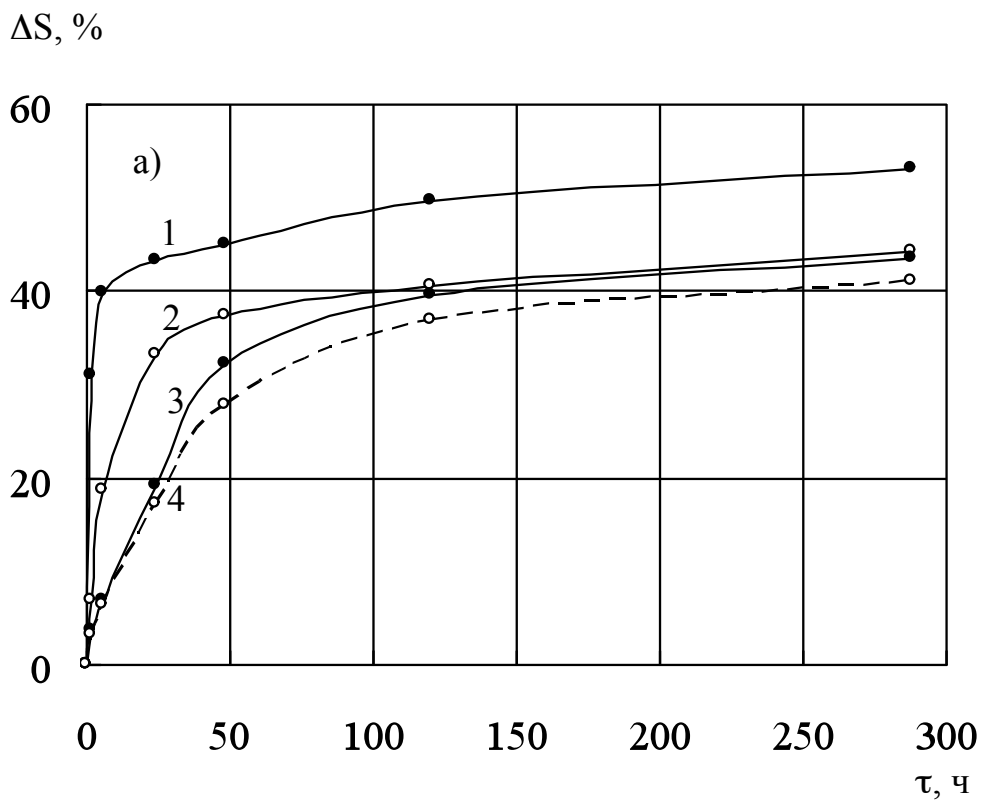


Рис. 2. Зависимость разбухания ДСП от расхода парафиновой эмульсии при расходе связующего а) – 10%; б) – 14% от абс. сух. стружки:
 1 – контроль (без парафиновой эмульсии); 2 – 0,2%; 3 – 0,6%; 4 – 1,0%

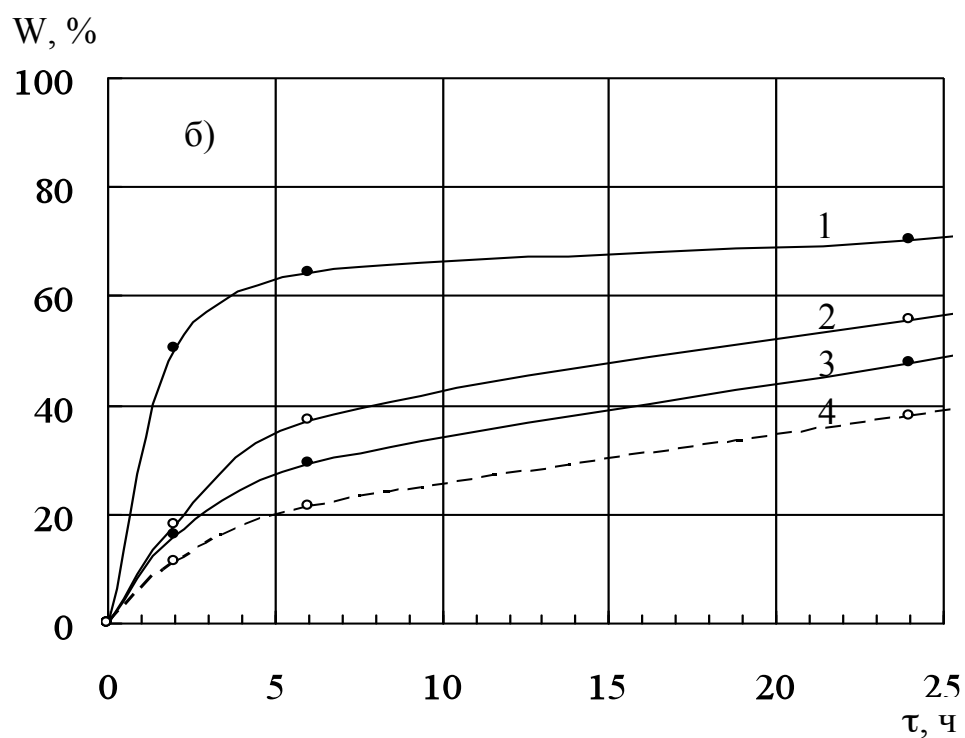
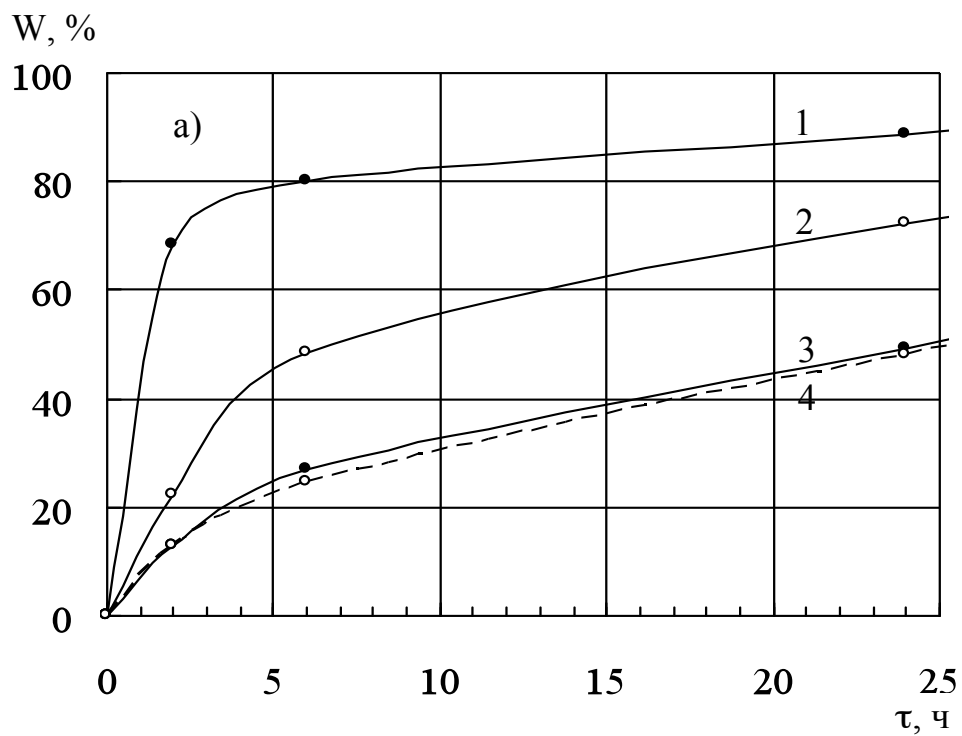


Рис. 3. Зависимость водопоглощения ДСП от расхода парафиновой эмульсии при расходе связующего а) – 10%; б) – 14% от абс. сух. стружки:
 1 – контроль (без парафиновой эмульсии); 2 – 0,2%; 3 – 0,6%; 4 – 1,0%

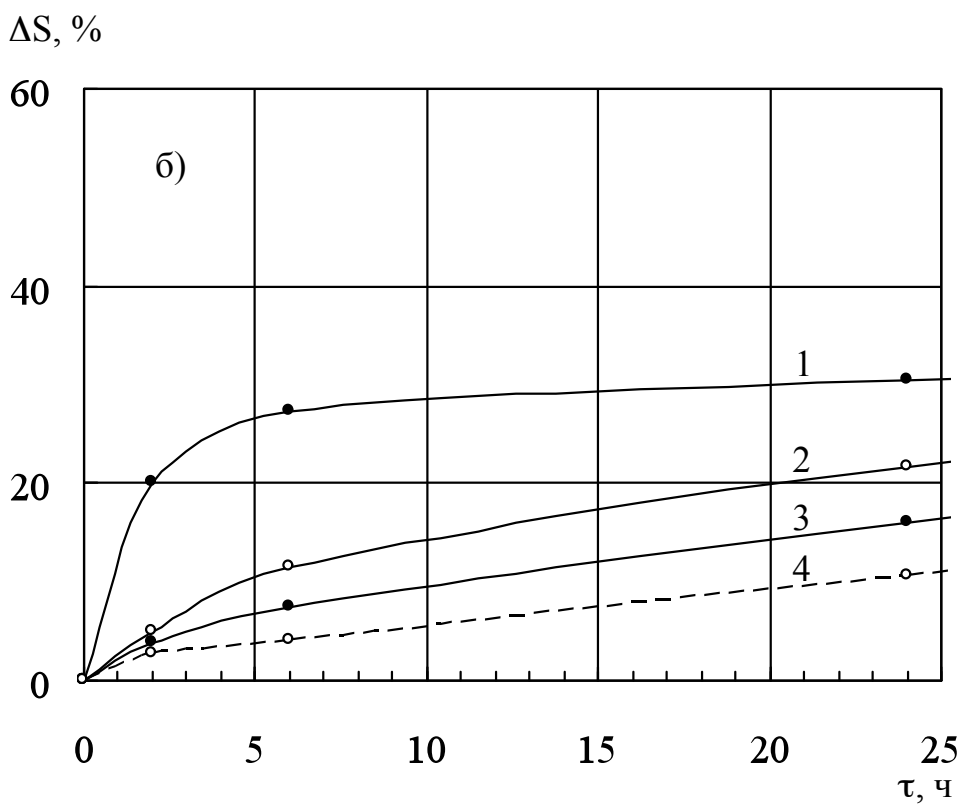
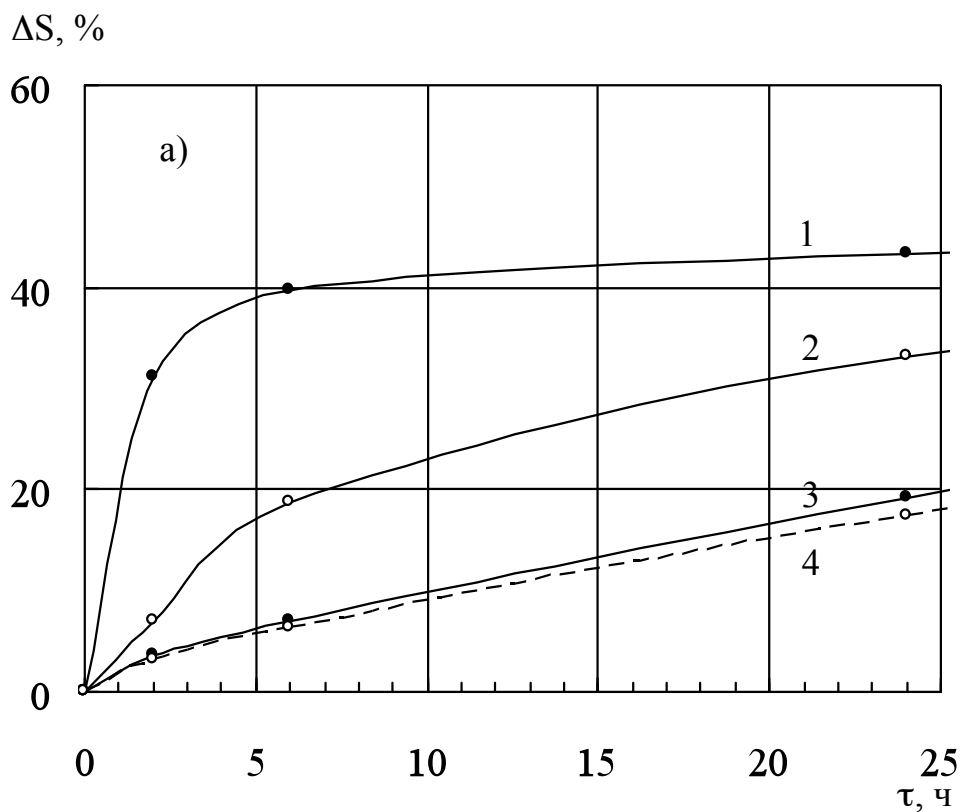


Рис. 4. Зависимость разбухания ДСП от расхода парафиновой эмульсии при расходе связующего а) – 10%; б) – 14% от абс. сух. стружки:
 1 – контроль (без парафиновой эмульсии); 2 – 0,2%; 3 – 0,6%; 4 – 1,0%

Из приведенных данных следует, что парафиновая эмульсия существенно замедляет водопоглощение и связанное с этим разбухание. При этом наибольший удельный эффект наблюдается при первых порциях парафиновой эмульсии, а затем по мере приближения к расходу 1,0% затухает. Для внутреннего слоя (расход карбамидоформальдегидного связующего 10%) влияние парафиновой эмульсии практически не сказывается на снижении водопоглощения при увеличении расхода парафиновой эмульсии от 0,6 до 1,0%.

Следовательно, для внутреннего слоя максимально эффективное содержание парафиновой эмульсии составляет 0,6% от массы абсолютно сухой стружки.

В случае расхода карбамидоформальдегидного связующего 14% парафиновая эмульсия продолжает проявлять свое гидрофобное действие. Следовательно, для наружного слоя максимально эффективное содержание парафиновой эмульсии может составлять 1,0%.

Таким образом, целесообразно рекомендовать различный расход парафиновой эмульсии для многослойных древесностружечных плит.

Длительное водопоглощение приводит к сокращению гидрофобного эффекта. Если стандартное значение водопоглощения за 2 часа почти на порядок меньше контроля, то через 288 часов различие уменьшается до уровня, когда эффект практически отсутствует. Вместе с тем разбухание все-таки несколько сокращается. В этом и иллюстрируется понятие «временная водостойкость».

Сушка приводит примерно к одинаковым потерям воды. Некоторое уменьшение массы образцов для варианта нанесения парафиновой эмульсии 1% обусловлено закупоркой пор, что привело к меньшему водопоглощению.

Степень необратимого разбухания указывает на способность парафиновой эмульсии определенным образом стабилизировать структуру древесностружечной плиты.

Изучение смачиваемости поверхности древесины водой показало (табл.1), что наличие парафиновой эмульсии на поверхности в количестве, соответствующем содержанию ее в ДСП, уменьшает смачиваемость ее гидрофильным агентом. Им является в нашем эксперименте смола КФ-МТ-15 концентрации 55%. Это видно по поверхностному натяжению смолы вдоль и поперек волокон и по работе адгезии.

В табл. 2 приведена исходная информация по краевому углу смачивания в пересчете с заданного на фактический расход.

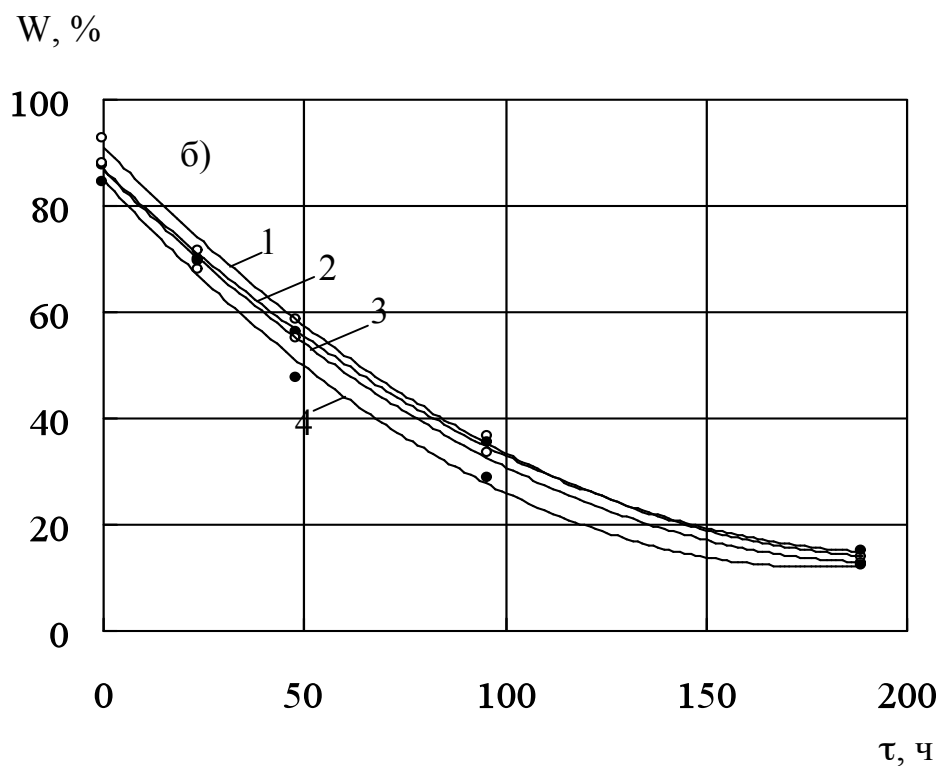
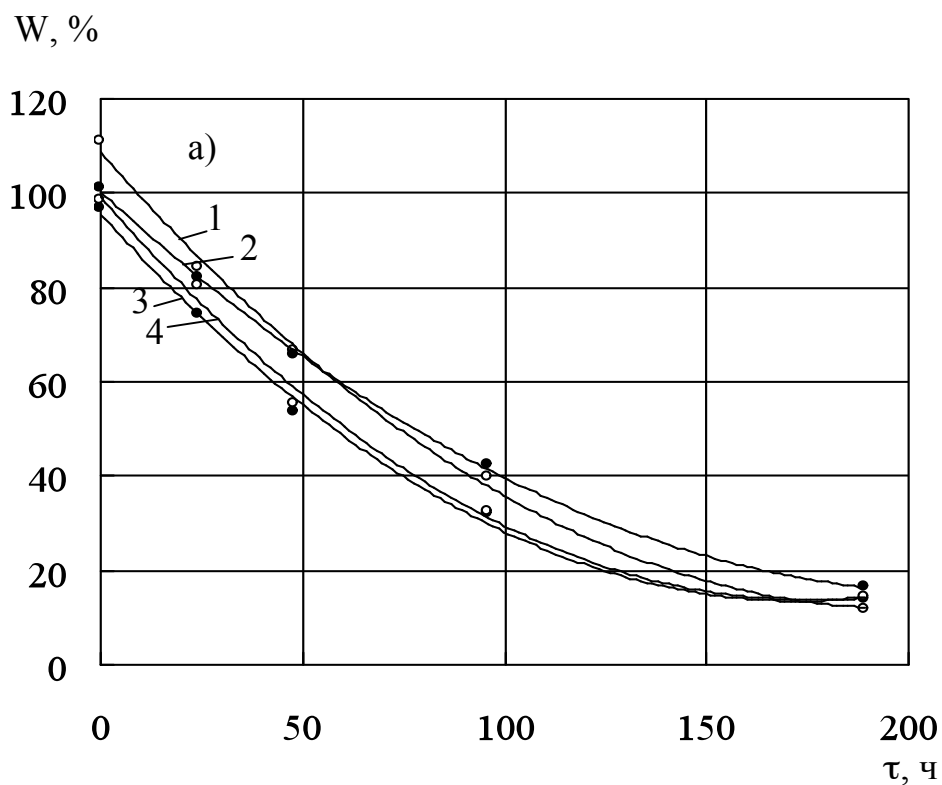


Рис. 5. Зависимость водопоглощения ДСП при сушке на воздухе от расхода парафиновой эмульсии при расходе связующего а) – 10%; б) – 14% от абс. сух. стружки:

1 – контроль (без парафиновой эмульсии); 2 – 0,2%; 3 – 0,6%; 4 – 1,0%

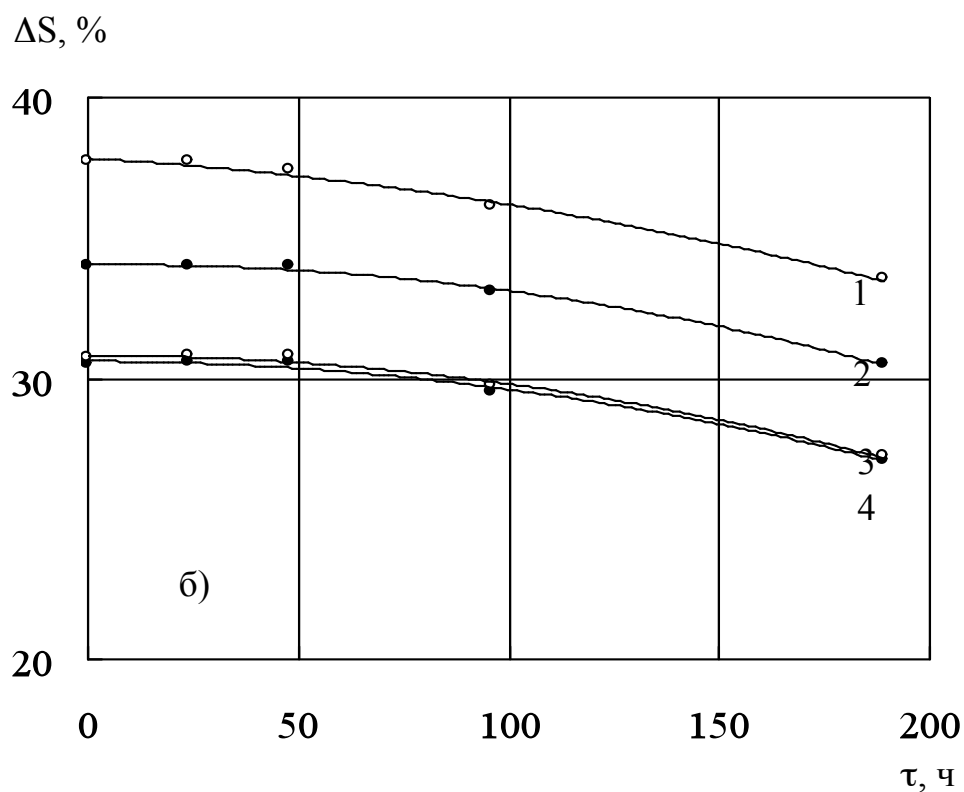
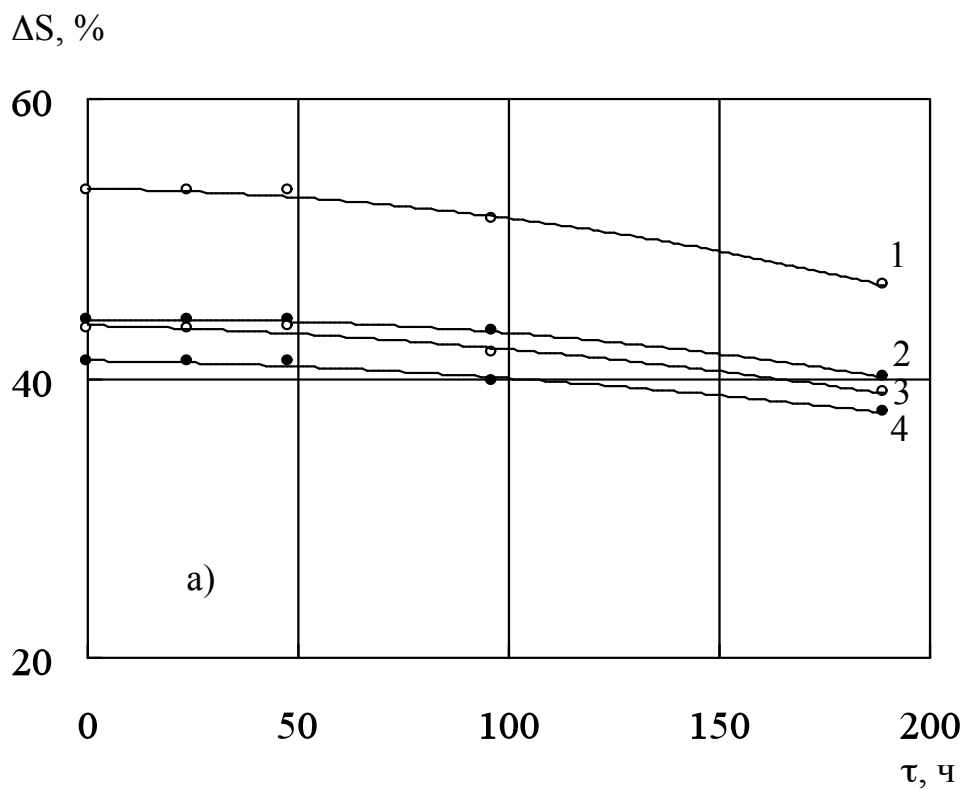


Рис. 6. Зависимость разбухания ДСП при сушке от расхода парафиновой эмульсии при расходе связующего а) – 10%; б) – 14% от абс. сух. стружки: 1 – контроль (без парафиновой эмульсии); 2 – 0,2%; 3 – 0,6%; 4 – 1,0%

Таблица 1

Поверхностное натяжение связующего и работа адгезии
в присутствии парафиновой эмульсии

Расход парафиновой эмульсии, %	Площадь капли, мм ²	Поверхностное натяжение вдоль волокон, мН/м	Поверхностное натяжение поперек волокон, мН/м	Работа адгезии вдоль волокон, Дж/м ²	Работа адгезии поперек волокон, Дж/м ²
Контроль	40,84	30,09	18,09	56,42	28,72
0,2	30,72	23,16	17,68	35,50	18,06
0,6	25,54	19,35	17,57	16,76	8,85
1,0	25,77	20,80	16,69	17,28	7,51

Таблица 2

Исходная информация по краевому углу смачивания

Расход парафиновой эмульсии, %	Теоретический расход парафиновой эмульсии, %	Фактический расход парафиновой эмульсии, %	θ вдоль волокон, °	θ поперек волокон, °
Контроль	0	0	26,77	43,07
0,2	0,2	0,30	43,53	56,35
0,2	0,2	0,35	46,67	57,99
0,6	0,6	0,83	59,82	65,55
0,6	0,6	0,84	59,53	63,77
1,0	1,0	1,10	59,69	70,72
1,0	1,0	1,17	58,31	70,35

Из табличных данных следует, что парафиновая эмульсия ухудшает растекание связующего по поверхности древесины и адгезию. Это обстоятельство отрицательно сказывается на прочности клевого шва и может ухудшить прочность древесностружечной плиты в целом.

Вместе с тем, известно, что древесные частички покрываются связующим, создавая мозаичное распределение. Тогда, при малом расходе парафиновой эмульсии остается значительная поверхность частиц, вступающая в прямой контакт со связующим. Этих контактов оказывается достаточно для достижения стандартной прочности плиты. Прямое определение прочности плит при изгибе, когда оценивается прочность наружных слоев, и при растяжении перпендикулярно пласти, когда оценивается прочность среднего слоя, подтверждает нашу гипотезу.

Результаты сведены в табл.3, а вариация конкретных показателей дана в приложениях 1 и 2.

Таблица 3

Влияние парафиновой эмульсии на прочность древесностружечных плит
приведенной плотностью 750 кг/м^3

Содержание парафиновой эмульсии, %	Расход связующего, %	
	10	14
Прочность при статическом изгибе, МПа		
контроль	16,1	21,1
0,2	19,9	22,7
0,6	20,7	20,8
1,0	21,0	22,8
Прочность при растяжении перпендикулярно пласти, МПа		
Контроль	0,30	0,39
0,2	0,31	0,38
0,6	0,31	0,37
1,0	0,32	0,39

Для определения расхода рабочей концентрации эмульсии, зависящей от параметров форсунок установленных в смесителях, исходили из требований к рабочей вязкости (η_r), составляющей по «Справочнику по производству древесностружечных плит» с. 49 не более 25 с по ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм. Для большего значения вязкости, что желательно для уменьшения вводимой с эмульсией воды, необходимы более мощные форсунки.

Исходная условная вязкость парафиновой эмульсии 29,2 с. Разбавление эмульсии водой с использованием электромешалки от концентрации 60% до концентрации 55 и 50% показало изменение вязкости η согласно графику (рис. 7).

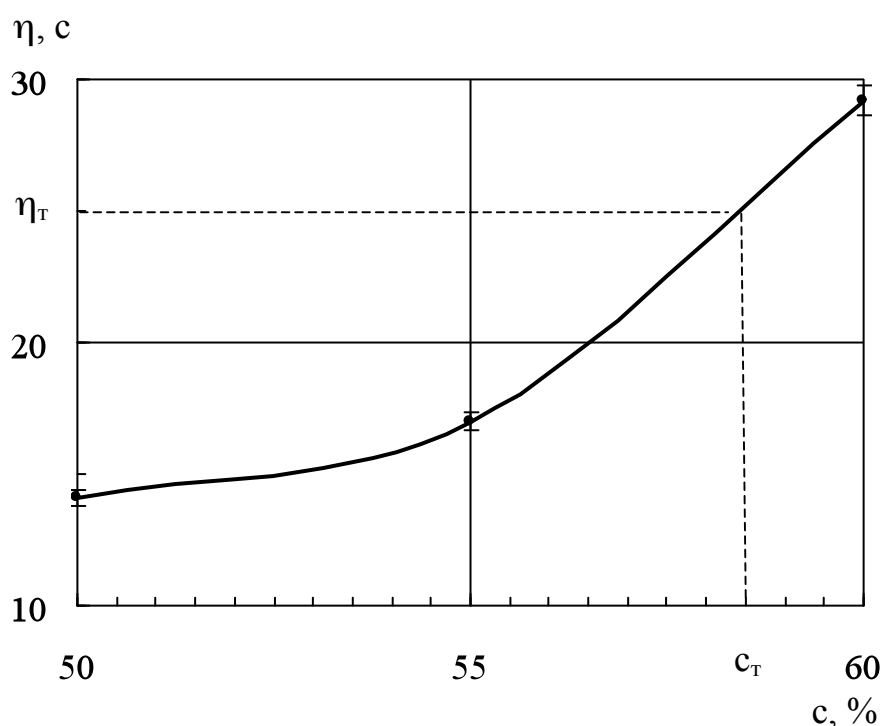


Рис.7 Зависимость изменения вязкости η парафиновой эмульсии от концентрации

На основании этого графика можно выбрать товарную концентрацию парафиновой эмульсии ($c_T = 58,5\%$) для действующих предприятий, либо специально устанавливать возможность оборудования распыления для работы с концентрацией 60%.

Выводы:

1. Для внутреннего слоя (расход карбамидоформальдегидного связующего 10%) влияние парафиновой эмульсии практически не сказывается на снижение водопоглощения при увеличении расхода парафиновой эмульсии от 0,6 до 1,0%. Для внутреннего слоя максимально эффективное содержание парафиновой эмульсии составляет 0,6% от массы абсолютно сухой стружки. В случае расхода карбамидоформальдегидного связующего 14% парафиновая эмульсия продолжает проявлять свое гидрофобное действие. Для наружного слоя максимально эффективное содержание парафиновой эмульсии может составлять 1,0%.

2. При использовании парафиновой эмульсии «ЭРГОВАКС 60» целесообразно рекомендовать различный расход парафиновой эмульсии для многослойных древесностружечных плит.

3. Мозаичное распределение парафиновой эмульсии «ЭРГОВАКС 60» не оказывает отрицательного влияния на прочность в пределах расхода эмульсии до 1,0% от массы абсолютно сухой древесины.

4. Для действующих распылительных систем, используемых на отечественных предприятиях, целесообразно поставлять товарную парафиновую эмульсию с концентрацией 58,5%, либо специально устанавливать возможность оборудования распыления для работы с концентрацией 60%.

Приложение 1

Прочность ДСП при статическом изгибе

№	m, г	l, мм	b, мм	h, мм	Разрушающая нагрузка, кгс	Плотность, кг/м ³	σ, МПа	Приведенная плотность, кг/м ³	σ _{ср} , МПа
1 1	93,6	193	48,0	14,9	64,5	678	13,6	750	16,1
1 2	104,0	199	48,0	15,1	65,0	721	13,4		
1 3	101,5	199	47,0	14,8	65,4	733	14,3		
1 4	104,8	200	47,0	15,0	76,2	743	16,2		
1 5	110,9	190	50,0	14,7	92,8	794	19,3		
2 1	98,4	192	48,0	14,9	99,1	717	20,9	750	21,1
2 2	97,4	189	49,0	15,0	88,5	701	18,1		
2 3	101,4	197	46,0	14,5	84,0	772	19,5		
2 4	99,6	197	47,0	14,5	108,0	742	24,6		
2 5	101,8	197	47,0	14,4	81,0	764	18,7		
3 1	101,4	195	48,0	15,0	90,0	722	18,8	750	19,9
3 2	94,7	188	47,0	14,9	86,0	719	18,5		
3 3	103,1	197	48,0	14,6	82,0	747	18,0		
3 4	103,9	198	47,0	14,6	81,0	765	18,2		
3 5	99,7	198	47,0	14,4	99,0	744	22,9		
4 1	97,7	190	47,0	14,7	111,5	744	24,7	750	22,7
4 2	98,7	194	47,0	14,8	95,0	731	20,8		
4 3	108,7	201	47,0	14,4	114,5	799	26,4		
4 4	101,9	201	47,0	14,2	120,5	760	28,6		
4 5	97,8	200	47,0	14,5	81,0	718	18,4		
5 1	97,4	183	47,0	14,7	100,0	770	22,2	750	20,7
5 2	95,4	188	50,0	14,7	75,0	690	15,6		
5 3	101,2	194	47,0	15,1	85,5	735	18,0		
5 4	99,3	198	48,0	14,9	98,5	701	20,8		
5 5	108,0	198	48,0	14,8	95,5	768	20,4		
6 1	98,4	187	49,0	14,6	105,5	736	22,7	750	20,8
6 2	103,3	190	48,0	14,6	100,0	776	22,0		
6 3	97,3	199	47,0	14,9	79,0	698	17,0		
6 4	96,8	198	47,0	14,9	75,5	698	16,3		
6 5	102,2	198	48,0	14,7	87,5	732	19,0		
7 1	105,7	198	48,0	14,9	102,0	746	21,5	750	21,0
7 2	98,2	199	48,0	15,2	80,0	676	16,2		
7 3	101,2	198	48,0	14,8	90,5	719	19,4		
7 4	103,5	195	47,0	14,7	105,5	768	23,4		
7 5	105,2	192	47,0	14,7	98,0	793	21,7		
8 1	95,7	182	50,0	14,6	98,0	720	20,7	750	22,8
8 2	108,0	200	50,0	14,5	95,0	745	20,3		
8 3	102,1	197	49,0	15,0	95,0	705	19,4		
8 4	96,7	187	50,0	14,8	98,0	699	20,1		
8 5	105,0	186	52,0	14,8	118,0	734	23,3		

Приложение 2

Прочность ДСП при растяжении перпендикулярно пласти

№	m, г	l, мм	b, мм	h, мм	Разрушающая нагрузка, кгс	Плотность, кг/м ³	σ_{\perp} , МПа	Приведенная плотность, кг/м ³	$\sigma_{\perp,ср}$, МПа
1 1	24,2	50	48	14,7	65,0	686	0,27	750	0,30
1 2	25,5	49	49	15,0	67,0	708	0,28		
1 3	24,9	48	47	14,8	52,0	746	0,23		
1 4	25,1	49	47	15,1	67,0	722	0,29		
1 5	28,8	49	50	14,5	91,0	811	0,37		
2 1	24,5	49	48	14,9	80,0	699	0,34	750	0,39
2 2	25,3	49	50	14,9	61,0	693	0,25		
2 3	24,9	49	47	14,6	102,5	741	0,45		
2 4	25,6	49	47	14,5	97,0	767	0,42		
2 5	26,9	49	47	14,4	107,0	811	0,46		
3 1	25,8	50	48	15,0	71,5	717	0,30	750	0,31
3 2	23,7	49	46	14,8	71,0	710	0,31		
3 3	25,7	49	47	14,7	67,0	759	0,29		
3 4	25,6	49	47	14,6	66,0	761	0,29		
3 5	24,2	48	47	14,5	69,0	740	0,31		
4 1	24,3	49	46	14,6	71,0	738	0,31	750	0,38
4 2	26,1	49	48	14,9	98,0	745	0,42		
4 3	26,9	49	48	14,5	66,0	789	0,28		
4 4	25,5	49	47	14,4	100,0	769	0,43		
4 5	24,9	49	47	14,7	98,0	736	0,43		
5 1	26,3	49	47	14,6	85,0	782	0,37	750	0,31
5 2	26,1	49	49	14,6	75,0	745	0,31		
5 3	25,3	49	47	15,0	67,0	732	0,29		
5 4	25,2	50	49	15,0	61,0	686	0,25		
5 5	27,0	49	48	14,8	72,5	776	0,31		
6 1	26,6	49	48	14,4	96,0	785	0,41	750	0,37
6 2	25,6	49	48	14,8	74,0	735	0,31		
6 3	24,5	49	46	14,8	55,0	734	0,24		
6 4	24,7	48	47	14,9	83,0	735	0,37		
6 5	26,4	49	48	14,6	76,0	769	0,32		
7 1	27,2	48	48	14,8	81,0	798	0,35	750	0,32
7 2	26,1	50	48	15,0	80,0	725	0,33		
7 3	26,8	49	48	14,7	76,0	775	0,32		
7 4	26,7	49	47	14,5	82,0	800	0,36		
7 5	27,2	50	48	14,9	70,0	761	0,29		
8 1	25,5	49	49	14,4	91,0	738	0,38	750	0,39
8 2	27,0	50	50	14,8	123,0	730	0,49		
8 3	26,1	48	49	14,9	104,0	745	0,44		
8 4	25,4	49	50	14,5	84,0	715	0,34		
8 5	27,7	49	52	14,5	123,0	750	0,48		