

Использование гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты для снижения горючести древесно-стружечных плит

А.А. Леонович^а, Е.А. Свиридо^б, С.С. Захаров^с

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,

Институтский пер. 5, Санкт-Петербург, Россия

^аwood-plast@mail.ru, ^бfim.Svirido2011@yandex.ru, ^сveross.z@mail.ru

^а<https://orcid.org/0000-0002-0001-2461>,

^б<https://orcid.org/0000-0003-4557-5708>,

^с<https://orcid.org/0000-0001-9607-4570>

Статья поступила 25.07.2019, принята 6.08.2019

Гидроксиэтилидендифосфоновую кислоту включили в состав антипирена Palonot, который благодаря высокому содержанию фосфора использовали для снижения горючести древесно-стружечных плит путем нанесения в виде водного раствора на древесные частицы наружного слоя с последующей сушкой и дальнейшим изготовлением по параметрам штатной технологии. Установлено, что антипирен, в зависимости от расхода, повышает прочность и модуль упругости образцов примерно на 20 %, воспламенение образцов в стандартных условиях происходит в четыре раза медленнее по сравнению с контрольными, исключается их самостоятельное горение и тление. В коническом калориметре были количественно замерены экзотермические эффекты как функция содержания антипирена, что подтвердило задержку воспламенения при температуре 780 °С. Отсутствие горения сопровождается дымообразованием по недостатку образующегося тепла. Интерпретируются установленные зависимости как по упрочнению образцов, так и по снижению их пожароопасности.

Ключевые слова: антипирен; гидроксиэтилидендифосфоновая кислота; аминокспирты; Palonot; огнезащита древесных плит.

Hydroxyethylidene diphosphonic acid in reducing the flammability of chipboards

А.А. Leonovich^а, Е.А. Svirido^б, S.S. Zakharov^с

St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov; 5, Institutsky Per., St. Petersburg, Russia

^аwood-plast@mail.ru, ^бfim.Svirido2011@yandex.ru, wood-plas

^а<https://orcid.org/0000-0002-0001-2461>,

^б<https://orcid.org/0000-0003-4557-5708>,

^с<https://orcid.org/0000-0001-9607-4570>

Статья постуReceived 25.07.2019, accepted 6.08.2019

Hydroxyethylidene diphosphonic acid was included into the PALONOT flame retardant, which, due to its high phosphorus content, was used to reduce the flammability of particle boards by applying an outer layer in the form of an aqueous solution to the wood particles, followed by drying and further manufacturing using standard technology. It was found that, depending on the flow, the flame retardant increases the strength and modulus of elasticity of the samples by about 20%, the ignition of samples under standard conditions is 4 times slower compared to the control ones, their independent burning and smoldering are excluded. In a conical calorimeter, exothermic effects were quantitatively measured as a function of the flame retardant content, which confirmed the ignition delay at 780 °C. The absence of burning was accompanied by smoke generation due to the lack of heat generated. Installed dependencies are integrated both in the hardening of samples and in reducing their fire hazard.

Keywords: fire retardant; hydroxyethylidene diphosphonic acid; amino alcohols; PALONOT; fire protection of wood plates.

Введение

Прямой ущерб от пожаров в нашей стране в 2018 г. составил 13,9 млрд р., погибли 7 891 чел. [1]. Особенно пожароопасны древесно-плитные материалы и пластики. Разрабатываются методы снижения их горючести с использованием специальных веществ и составов с общим названием *антипирены* [2; 3]. Специфика опти-

мальной технологии состоит в том, что антипирены должны включаться в структуру материалов при их изготовлении и тем самым оказывать существенное влияние на механизм образования древесных плит [4]. При этом необходимо минимизировать изменения в базовых процессах изготовления. В силу этого число пригодных антипиренов для конкретных древесных

плит весьма ограничено либо как не обеспечивающих основные физико-механические свойства плит, либо по недостатку экономической эффективности. Поиск и создание методов снижения горючести продолжается [5–7], разрабатывается и научная база снижения пожароопасности древесины и древесно-плитных материалов [8].

Следует отметить рост требований к пожарной безопасности, и в частности, к материалам, используемым в строительстве и производстве мебели. Например, в Европе доля огнезащитных материалов составляет от 2 до 4 % выпускаемых древесных плит с постоянным возрастанием объема их производства. Финской фирмой «Palonot» запатентован метод обработки древесины антипиреном, в основе которого лежит использование гидроксидэтилдифосфоновой кислоты (ГЭДФ) и, в качестве азотсодержащего соединения, аминспиртов [9]. Компоненты берут при соотношении, проявляющем в огнезащитном действии синергизм. Антипирен получил фирменное название *Palonot*. ГЭДФ-кислота первоначально использовалась как антикоррозийное вещество [10]. Ее достоинством является высокое содержание фосфора (30,1 %). Фирма успешно использовала антипирен для изготовления огнезащитной фанеры при обработке наружных слоев. Представляется перспективным расширение области использования разработки при получении других древесно-плитных материалов.

Эксперимент. Мы приступили к разработке технологии создания огнезащитных древесно-стружечных плит (ОДСП) с использованием ГЭДФ. При этом исходили из подтвержденного практикой опыта огнезащиты фанеры как с этим, так и с другими антипиренами [11], и предполагали, что обработки наружных слоев окажется достаточно для обеспечения требуемого уровня качества в отношении пожарной безопасности ДСП в целом. Поисковые результаты исследования открывают возможность эффективного изготовления плит с тем, чтобы обеспечить их соответствие европейским требованиям по огнезащите и стандарту EN 312 — по физико-механическим показателям [12].

Методика исследований и испытаний ОДСП. В качестве сырья использовали промышленную стружку наружных слоев (преимущественно из осины). Древесные частицы обрабатывали водным раствором антипирена 47%-ной концентрации в трех вариантах (доля антипирена (за вычетом потерь при нанесении) составляла 10, 17 и 21 масс. %), сушили до влажности 2,6 %. В качестве связующего использовали меламинакарба-

мидоформальдегидную смолу марки МКФС-3 с содержанием отвердителя 1 %. Формировали ковер и прессовали тонкие плиты толщиной 5 мм (моделирующие наружный слой) в позиционном прессе с трехступенчатым снижением давления от 2,5 МПа в течение 150 с (из расчета 0,5 мин/мм) при температуре 200 °С. После кондиционирования образцов в течение 4-х суток проводили их испытания с определением плотности (ρ) и прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) по ГОСТ 10634-88 [13]. Модуль упругости (E) определяли в координатах «напряжение – деформация» ($\sigma - \epsilon$) по графику из наклона прямой и расчета по формуле:

$$E = \frac{PL^3}{4bh^3\epsilon}$$

где P — нагрузка, H ; L — расстояние между опорами, мм; b и h — ширина и толщина образца, мм; ϵ — деформация, мм.

Огневые испытания проводили по методике «огневая труба», воздействием пламени в течение 2,5 мин, независимо от появления самостоятельного горения, с использованием спиртовки на образцах 150x30 мм [14]. Контрольные образцы испытывали зажиганием строго по методике до воспламенения (15 с), после чего спиртовку отводили от образца. Огнезащитные образцы выдерживали в пламени 2,5 мин, и только после этого фиксировали самостоятельное горение или его отсутствие. Высота пламени в процессе поджигания является дополнительной характеристикой горения.

Испытания в коническом калориметре проводили в Университете прикладных наук Савонии по методике [15] воздействием на образец размером 100x100 мм пламени с температурой 780 °С в течение 600 с, при этом регистрировали выделение теплового потока (Q) образцами как результат экзотермических процессов, а также относительное дымообразование (D). Результаты испытаний обрабатывали с доверительной вероятностью $P = 0,95$.

Результаты исследования и их обсуждение. Средние результаты физико-механических испытаний образцов, в зависимости от массовой доли антипирена (C , масс. %), приведены в таблице 1 и на рис. 1. В таблицу также включены данные о поведении образцов при испытании в «огневой трубе». Плотность образцов несколько повышается по сравнению с контрольными ($\rho = 705 \text{ кг/м}^3$) за счет заполнения пор в древесных частицах антипиреном, а также пластифицирующего действия компонентов антипирена, особенно аминогрупп. В целом прочность при изгибе, нормированная по плотности ($\sigma_{изг}/\rho$), вначале возрастает, а затем снижается, но во всех вариантах оказывается выше контрольных образцов.

Таблица 1

Результаты испытаний тонких древесно-стружечных плит

Уровень обработки антипиреном (варианты)	ρ , кг/м ³	$\sigma_{изг}$, МПа	E , ГПа	В «огневой трубе»			
				Время воспламенения, с	Высота пламени, см	Время самостоятельного горения, $t_{ср}$, с	Потеря массы, Δm , %
10	730	10,4	1,3	60	35	72	61,3
17	740	15,1	1,4	58	35	40	56,0
21	760	14,0	1,5	55	27	0	32,1

Прочностные кривые однозначно указывают на положительное влияние антипирена на прочность в пределах расхода антипирена, близкого к необходимому для огнезащиты. Экстремальный характер кривой 1 объясняется тем, что антипирен при большом расходе затрудняет релаксацию остаточных напряжений и, согласно кинетической теории прочности [16], в границах локальных микроучастков при нагружении достигается предельное напряжение. Вследствие этого прочность при изгибе за максимумом обнаруживает некоторую тенденцию к снижению. Кривая 2 подтверждает ограничения возможной релаксации остаточных напряжений, материал становится более жестким, на что и указывает однозначный рост модуля упругости. Эта жесткость обуславливает тенденцию к хрупкости.

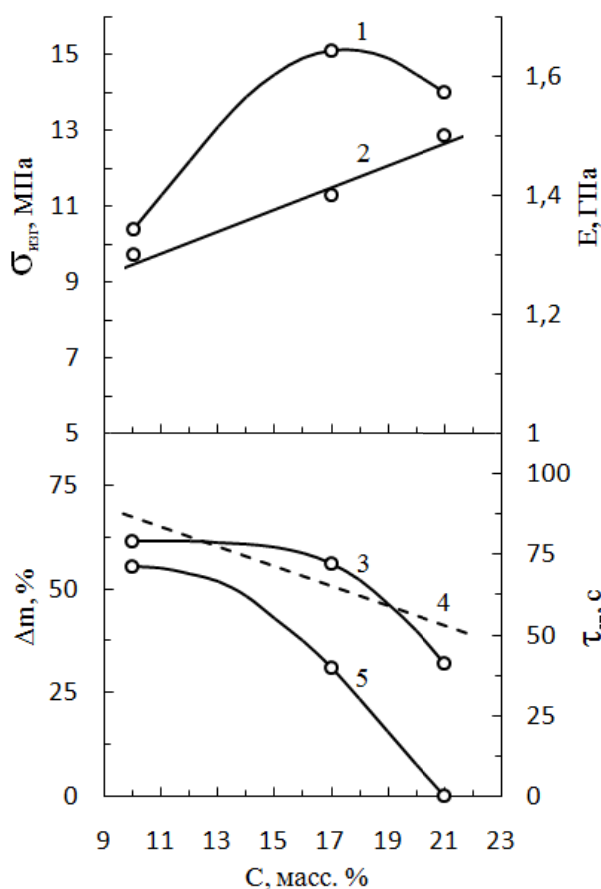


Рис. 1. Влияние антипирена на физико-механические показатели и испытания в «огневой трубе»: прочность при изгибе (1), модуль упругости (2), потеря массы (3), линейная аппроксимация кривой потери массы (4), время самостоятельного горения (5)

В целом из приведенных данных следует заключение о том, что негативное влияние антипирена на прочность образцов отсутствует в пределах, необходимых для обеспечения требуемой степени огнезащитности. Более того, проявляется способность антипирена повышать прочность материала либо за счет ускоряющего действия на отверждение связующего благодаря оптимальной кислотности, либо за счет прямого взаимодействия с веществом древесины благодаря бифункциональности антипирена. Прочность модифицированных антипиреном образцов оказывается на

20 % выше, чем контрольных, при одинаковых расходе связующего и режиме горячего прессования.

Огневые испытания в «огневой трубе» показали, что воспламенение огнезащищенных образцов задерживается и происходит примерно в 4 раза позже, составляя 55...60 с против 15 с для контрольных образцов. Экспозиция образцов в пламени горелки после их воспламенения сопровождается пламенем дополнительно к пламени спиртовки, но по истечении 2,5 мин после удаления спиртовки пламя угнеталось, и при уровне обработки 21 масс. % образцы мгновенно затухали, что классифицируется как отсутствие самостоятельного горения. Если экспериментальные точки кривой 3 аппроксимировать линейной зависимостью, то можно было бы говорить о пропорциональности огнезащитного эффекта количеству содержащегося в плите антипирена. В действительности с увеличением содержания антипирена в образце горение угнетается сильнее, а не пропорционально количеству антипирена. Огнезащитный эффект изменяется качественно.

Результаты испытания образцов в коническом калориметре приведены на рис. 2. Основные изменения происходят в первые 300 с испытания. Дальнейшее воздействие пламени на обугленный образец до 600 с не сопровождается ни характерными экзотермическими эффектами, ни дымообразованием. На рис. 2 обнаруживаются два разновеликих пика. Первый отвечает «горению» менее термостойких компонентов образцов, когда огнезащитное действие антипирена еще не проявляется в достаточной степени, и эти компоненты успевают вступить в стадию горения. Однако действие антипирена угнетает процесс дальнейших газофазных реакций, и происходит затухание. Второй пик отвечает процессу горения твердого остатка, поскольку внешняя тепловая энергия от источника испытания, а его температура по-прежнему составляет 780 °С, пробуждает твердофазные реакции горения остатка, что выражается в экзотерме второго пика.

Промежуток между пиками отвечает проявлению огнезащитного действия с определенной эндотермой в период испытания в 50–120 с. Для варианта 3 второй пик минимизируется и сдвигается вправо (в сторону большего времени испытания). Однако угнетение пламенного горения для варианта 3 сопровождается не только большей эндотермой, но и обильным дымообразованием как следствие отсутствия условий для полного сгорания продуктов терморазложения («не горит, а дымит»). Наблюдение согласуется с известными данными по теплообразованию на стадии пламенного горения в сравнении с последующим тлением.

Графики на рис. 2 не масштабированы из-за разной сущности фиксируемых явлений, т. е. не следует сопоставлять экзотермические эффекты Q с «недогоранием» массы, образующей дым D , рассматривая ее вклад в общую теплоту сгорания как одинаковую с теплотой, образующейся в газофазном горении. Сопоставляя калориметрические испытания с результатами испытаний в «огневой трубе», примем следующее объяснение. Процесс горения прекращается при удалении из зоны испытания пламени спиртовой горелки, т. е. хотя горячая масса израсходована не полностью, но экзотерма теплового баланса оказывается меньше, чем это необходимо для про-

цесса горения на самопод-держивающей основе. Тогда повышенное дымообразование образцов варианта 3 со-

гласуется с полным отсутствием самостоятельного горения.

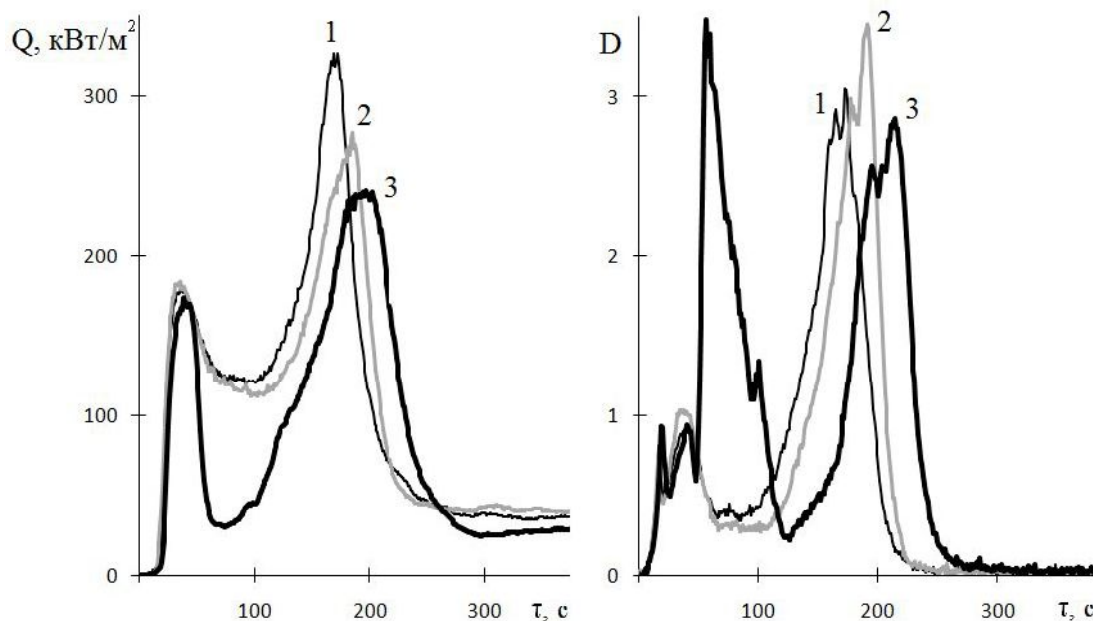


Рис. 2. Влияние антипирена на изменение плотности теплового потока и выделение дыма при испытании в коническом калориметре образцов, содержащих *Palanot* (масс. %): 1 — 10 %; 2 — 17 %; 3 — 21 %

При анализе полученных результатов как предшествующих опытно-промышленным испытаниям необходимо иметь в виду, что пожароопасность древесных плит, помимо оценки условий горения и дымообразования, включает также определение токсичности продуктов горения затравкой подопытных животных (белых мышей) и расчетом массы образцов, вызывающих летальный исход. Подобные испытания регламентируются федеральным законом [17]. С ростом интенсивности нагревания дымовыделение также растет, но при переходе от тления к пламенному горению резко уменьшается. Это нами показано на ряде древесных пород и плит. Так, коэффициент дымообразования D_m древесины сосны (температура испытания 400 °С) равен 775 Нп·м²/кг, ДВП-811, а в режиме пламенного горения (температура 750 °С) соответственно 186 и 166 [18]. Фосфор- и азотсодержащий антипирен КМ [19] по мере увеличения его доли в составе плиты снижает дымообразующую способность (в 4 раза) и токсичность продуктов горения (в 1,5 раза), и есть основания полагать, что *Palanot*, содержащий такие же «рабочие» элементы (Р и N) в отношении этих параметров будет действовать аналогично.

Отметим, что испытания проводятся по стандарту [20] аккредитованными организациями на большеформатных образцах с указанием технических характеристик плит, т. е. являются следующим этапом создания ДСП пониженной горючести. Тем не менее, полученные результаты указывают на целесообразность перехода к этому сравнительно затратному этапу, для выполнения которого необходимо выходить на древесно-плитный завод с програм-

мой опытно-промышленной выработкой и поддержкой заинтересованных инвесторов.

Выводы

1. Антипирен *Palanot* экстремально влияет на прочностные показатели ДСП в зависимости от его массовой доли в древесных частицах и обнаруживает максимум прочности при изгибе в области 17%-ного расхода.

2. При огнезащите распылением водорастворимого антипирена на стружку не вносятся осложнений в штатную технологию изготовления ДСП, за исключением дополнительной сушки после внесения антипирена, однако для упрощения реализации технологического процесса необходимо изыскать возможность исключения этой операции за счет повышения концентрации антипирена.

3. Антипирен *Palanot* снижает пожароопасность ДСП в зависимости от массовой доли в ДСП: при 21%-ном уровне обработки в 4 раза увеличивается время воспламенения при зажигании стандартным источником, минимизируются экзотермические эффекты, исключается самостоятельное горение образцов вне очага горения.

4. Тепловые эффекты сдвигаются в большую сторону с увеличением расхода антипирена, однако для образцов с содержанием 21 % самостоятельное горение исключено, и вследствие этого наблюдается существенно большее дымообразование.

Работа проводилась при финансовой поддержке АО «Palanot»

Литература

References

1. Пожарная статистика [Электронный ресурс] // Энциклопедия пожарного дела: сайт. URL: <http://www.wiki-fire.org> (дата обращения: 25.06.2019).
2. ГОСТ Р 53292-2009. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний. Введ. 05.01.2009. М.: Стандартинформ, 2009 г. 17 с.
3. Полимерные материалы пониженной горючести: XI Международная конференция. елорусский Государственный Университет [Электронный ресурс]. URL: http://fhp.bsu.by/files/program_2019.pdf (дата обращения: 30.06.2019).
4. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит: монография. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1978. 176 с.
5. Lopez R. Composition and method for making fire-retardant materials: патент 5389309. США, МКИ C09 K21/00. № 5389309-1; заявл. 21.12.90; опубл. 14.02.95; НКИ 252/606.
6. Fire retardant and method for preparation: пат. 5405555 США, МКИ C09 K21/02, 21.06. № 214748; заявл. 18.03.94; опубл. 11.04.95; НКИ 252/607.
7. Балакин В.М., Полищук Е.Ю. Азотфосфоросодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов // Пожаровзрывобезопасность. 2008. Т. 17. № 2. С. 43-51.
8. Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства. М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. 262 с.
9. Пат. FI 127667B. Финляндия, МКИ C09 K21/00 антипирен «PALONOT OY». J. Kukkonen, T. Nissinen; заявл. 09.03.2017; опубл. 10.09.2018. 41с.
10. Компания «Xintai» [Электронный ресурс] // Реагенты для водоподготовки и водоочистки URL: <http://xt-chemical.ru/1-2-hedp> (дата обращения: 06.06.2019).
11. Бирюков В.Г., Мишков С.Н., Соболев А.В. Огнезащитные клееные слоистые материалы на древесной основе // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI Междунар. конф., 14-18 марта 2011 / отв. ред. Н.А. Халтуринский. Вологда: ВоГТУ, 2011. С. 94-96.
12. DIN EN 312 (2003-11). Плиты древесностружечные. Технические условия. Берлин, Германия, 2003. 21 с.
13. ГОСТ 10634-88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств. Введ. 01.01.1990. М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991 г. 7 с.
14. Леонович А.А., Шелоумов А.В., Шпаковский В.Г. Создание древесных композиционных материалов пониженной горючести. СПб: Лань, 2019. 160 с.
15. DIN EN 13823 (2010-12). Реакция на огнестойкость строительной продукции. Строительные изделия, исключая настилы, наложенные от теплового воздействия от изолированного источника возгорания. Берлин, Германия, 2010. 107 с.
16. Журков С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел // Вестн. АН СССР № 3. 1968. С. 46-52.
17. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. Федеральный закон Российской Федерации № 23-ФЗ от 22.07.2008. Опубл. 01.08.2008 г.; вступ. в силу 01.05.2009 г.
18. Леонович А.А. Древесноплитные материалы специального назначения. 2-е изд., испр. и доп. СПб.: изд-во «Лань», 2019. 160 с.
19. Леонович А.А., Шелоумов А.В. Универсальный антипирен амидофосфат KM // Химическая промышленность. 2006. Т. 83. № 12. С. 601-605.
20. ГОСТ 12.1.044-89. Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введ. 01.04.2006. М.: Стандартинформ, 2006. 95 с.
1. Fire statistics [Electronic resource] // Encyclopedia of fire business. URL: www.wiki-fire.org, free (date of circulation: 25.06.2019).
2. GOST R 53292-2009. Flame retardants and substances for wood and materials based on it. General requirements. Test method. Enter. 05.01.2009. М.: STANDARTINFORM, 2009. 17 p.
3. XI international conference Polymer materials of reduced combustibility [Electronic ress] // Belarusian State University. URL: http://fhp.bsu.by/files/program_2019.pdf, free (date of application: 30.06.2019).
4. Leonovich, A. A., Theory and practice of the manufacture of flameproof wood boards: a Monograph. L.: Publishing house Leningrad University, 1978. 176 c.
5. Lopez R. Pat. 5389309 USA, MCI s09 K21/00. Composition and method for making fire-retardant materials / No 5389309-1; Appl. 21.12.90; publ. 14.02.95; NKI 252/606.
6. Riker E.N. Pat. 5405555 USA, MKIS09 K21/02, 21/06. Fire retardant and method for preparation. № 214748; declared. 18.03.94; publ. 11.04.95; NKI 252/607.
7. Balakin V.M., Polishchuk E.Y. Attractionsagrada flame retardants for wood and wood composite materials // Fire-explosion. 2008. Vol. 17. № 2. Pp. 43-51.
8. Aseeva R. M., Serkov B. B., Water-A. B. Combustion of wood and its flammable properties. M.: Academy of state fire service of EMERCOM of Russia, 2010. 262 p.
9. Kukkonen J., project T. Nissinen. Pat. FI 127667B. Finland, MCI s09 K21/00 flame retardant "PALONOT OY."; Appl. 09.03.2017; publ. 10.09.2018. 41 p.
10. Company "Xintai" [Electronic resource] // Rea-gents for water treatment and water treatment URL: <http://xt-chemical.ru/1-2-hedp/>, free. (accessed: 06.06.2019).
11. Biryukov V.G., Mishkov S.N., Sobolev V.A. Flameproof laminated layers-stye materials wood-based // Polymeric materials of low Flammability rating; Tr.VI Intern. Conf., 14-18 March 2011 / resp. ed. N. A. Khalturinsky. Vologda: Vogtu, 2011. Pp. 94-96.
12. DIN EN 312 (2003-11). Plates of wood-burning – Technical conditions. Berlin, Germany, 2003. 21 p.
13. GOST 10634-88. Particle Board. Methods of determination of physical properties. Enter. 01.01.1990. М.: Committee for standardization and Metrology of the USSR, 1991. 7 p.
14. Leonovich A. A., Sheloumov A.V., Shpakovsky V. G. Creation of wood composite materials of reduced combustibility: textbook for universities SPb: LAN, 2019. 160 p.
15. DIN EN 13823 (2010-12). "Reaction to fire resistance of construction products. Construction products, excluding floorings, imposed from the thermal effect from an isolated source of ignition", Berlin, Germany, 2010. 107 p.
16. S. N. Zhurkov. "Kinetic concept of strength of solids". Westn. USSR Academy of Sciences №3, 1968. Pp. 46-52.
17. Federal law of the Russian Federation No. 23-FZ of 22.07.2008 "Technical regulations on fire safety requirements". Publ. 01.08.2008; Introduction. in force 01.05.2009 g.
18. Leonovich A.A. Wood-based materials for special purpose. 2-ed., rev. and DOP. SPb.: LAN publishing house, 2019. 160 p.
19. Leonovich A. A., Sheloumov A.V. Universal flame retardant amidophosphate KM // Chem. industry, 2006. Vol. 83. № 12. Pp. 601-605.
20. GOST 12.1.044-89. Fire hazard of substances and materials. Nomenclature of indicators and methods of their determination. Enter. 01.04.2006. М.: Standartinform, 2006. 95 p.