

## Простой метод сравнительной оценки эффективности антипиренов

*А.А. Леонович, М.Г. Глазунова*

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
имени С.М. Кирова*

*На основе прибора зарубежного стандарта, предназначенного для классификации тканей по их горючести, предложен метод оценки эффективности антипиренов для древесных материалов. Дается интерпретация результатов анализа огневых испытаний.*

**Ключевые слова:** антипирен, оценка горючести, амидофосфат КМ, гидроксипропанкарбонилфосфоновая кислота, Palonot, «полукруг».

В настоящее время с ростом пожарной опасности сооружений, обусловленной применением новых материалов и повышением численности людей, особенно на культурно-зрелищных мероприятиях, возрастают и требования к безопасности таких древесных материалов как древесностружечных, древесноволокнистых плит и фанеры. Число научно-исследовательских работ по их огнезащите растёт, а квалификационные огневые испытания стали достаточно затратны. Если примерно 50...70 лет тому назад для рекомендации древесных плит в строительство как огнезащитных достаточно было положительных результатов в огневой или керамической трубе, то теперь нужны испытания в шахтной печи с размерами образцов 1000 × 190 мм, дополненных их дымообразующей способностью и токсичностью продуктов горения. Такие испытания выполняются сертифицированными организациями и являются дорогостоящими.

Разработчики всегда стремились воспользоваться каким-либо быстрым и доступным методом огневых испытаний, но вместе с тем приближенным к стандарту. В тематическом сборнике [7], посвящённом огнезащите древесных материалов, рассматривается экспресс-метод ОСП с использованием образцов малых размеров 20 × 10 × 5 мм. Однако огнезащитающая эффективность различных препаратов и сопоставление её с результатами, полученными другими методами, такими как «радиационная панель», «шахтная печь», не позволило установить надёжную корреляцию и получить достоверную оценку разных антипиренов, испытанных различными методами и методом ОСП. С.Н. Горшин показал ограниченность метода «керамическая труба» в способности дифференцировать антипирены по огнезащитной эффективности.

В литературе [11, 1, 12] анализируются и другие методы при выборе подходящего антипирена, основанные на огневом испытании образца «горит – не горит» по отдельно взятому параметру: потере массы, времени самостоятельного горения после окончания поджигания, температуре отходящих газов, расходе антипирена, обеспечивающего огнезащитность.

В целом давняя тенденция исследователей на первом этапе разработки состоит в стремлении знать сравнительную эффективность антипиренов в их способности угнетать горение. И знать как можно более объективно и полно. Это обусловило цель нашей работы, состоящую в том, чтобы найти метод оценки способности антипиренов снижать горючесть древесного субстрата (древесных частиц или волокна) и иметь возможность с определённой достоверностью проанализировать их в этом отношении. И сделать это с минимальными затратами. А только затем устанавливать пригодность выбранного антипирена к решению задач по технологичности, экономичности, реализуемости и другим аспектам.

С этой целью предприняли попытку на основе прибора «полукруг», используемого для классификации тканей по их горючести, установить возможность и предложить метод для быстрой объективной и сравнительной оценки антипиренов и предложить интерпретацию параметров, получаемых при испытании и выборе веществ для снижения горючести древесных материалов.

В качестве древесного субстрата, моделирующего древесные частицы, принят шпон, представляющий практически неизменное древесинное вещество. В древесных плитах это вещество в основном ( $\approx 90\%$ ) определяет горючесть плит. Как известно, в процессе пропарки и лущения древесины берёзы шпон практически не претерпевает химических изменений и потому подобен древесным частицам в ДСП, изготавливаемых преимущественно из лиственных пород древесины. Толщина шпона 1,5 мм.

В качестве антипирена А1 взят Palonot на основе гидроксиэтилендифосфоновой кислоты, моноэтаноламина, аммиачной воды с добавкой ПАВ по патенту [9]. С этим антипиреном была изготовлены ДСП в лабораторных условиях, позволяющие в первом приближении считать их относящимися к материалам пониженной горючести [4]. В качестве антипирена А2 взят амидофосфат КМ – продукт конденсации фосфорной кислоты и карбамида по патенту [7], А3 – антипирен 13 представляет двухкомпонентную смесь  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в соотношении по массе 1:1, он хорошо известен как антипирен для огнезащиты древесины путем пропитки, но с его использованием нельзя получить качественных древесных плит, т.к. при горячем прессовании компоненты терморазлагаются и нарушают их внешний вид и прочность [5]. Его мы использовали для сравнительных целей в качестве антипирена целиком работающего на снижение горючести по так называемой газовой теории и теории каталитической дегидратации. Антипирены А1 и А2 в отличие от А3 участвуют в механизме образования древесных плит и имеют практическую перспективу [6, 3].

Образцы шпона размером  $800 \times 56$  мм пропитывали антипиренами в виде водного раствора до одинакового содержания, сушили и испытывали.

Огневые испытания проводили методом «полукруг», используемым по BS 476 (Великобритания) и DIN 54331 (Германия) для оценки горючести текстильных материалов [13, 14]. Полоска текстиля закрепляется на шипах двух металлических полукругов, отстоящих друг от друга по осям на 45 мм. Схема функционирования прибора приведена на рис. 1. При испытании регистрируют дли-

ну продвижения фронта пламени по образцу и продолжительность этого продвижения. Рассчитывают индекс  $M$  по формуле:

$$M = (10,4 \cdot \tau_T / L^{2,5}) \cdot 10^6,$$

где  $\tau_T$  – продолжительность самостоятельного горения, с;  $L$  – длина сгоревшей части, мм.

Материал классифицируют по трем группам: как не распространяющий пламя, медленно распространяющий или опасный по условиям распространения пламени.

Мы воспользовались этим прибором для новой цели, состоящей в сравнении и оценке эффективности антипиренов. Сущность метода состоит в том, что пламя распространяется по поверхности образца, а действие антипирена в снижении горючести проверяется в процессе его горения с созданием затруднённых условий из-за закономерно возрастающих теплопотерь. Это возрастание происходит за счёт рассеивания тепла в окружающую среду по мере изменения угла горения при прохождении кромки горения по полукругу. Содержание антипирена уменьшено против необходимой огнезащиты, чтобы при зажигании образцы могли самостоятельно гореть на каком-то участке полукруга до момента, когда теплоотвод возрастёт настолько, что в образце скорость горения

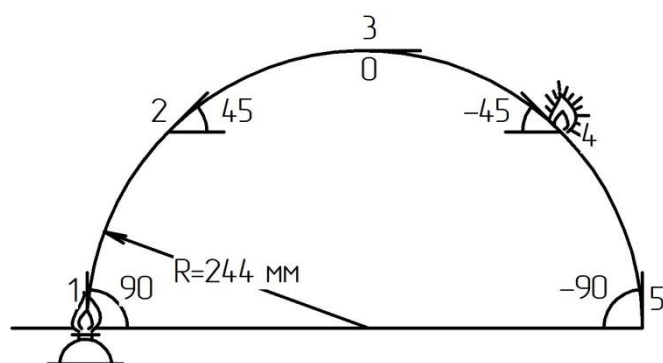


Рис. 1. Схема метода «полукруг». Точки прохождения кромки горения по полукругу обозначаются в тексте

сначала замедлится, а затем горение прекратится. Вместо точечного результата «горит – не горит» снимается кинетика процесса угнетённого возрастающим теплоотводом горения, которое дополнительно затруднено огнезащитной функцией антипирена. Эта функция и выявляется в процессе испытания.

Регистрировали участок зажигания  $a$ , переходный к самостоятельному горению участок  $b$ , максимальную скорость горения  $v_{max}$ , угол затухания  $\alpha$ , длину сгоревшей части  $L_2$  и рассчитывали оценочный индекс сопротивления горению  $M$ . Участки устанавливали по скорости горения, как это видно на рис. 2; участок  $z$  характеризуется плавным снижением скорости до затухания и служит для оценки антипиренов. Обоснованию такой оценки и посвящена статья.

Образцы ДСП прессовали из промышленно изготовленной стружки, обработанной антипиренами А1, А2 и А3 с использованием меламиноформальдегидной смолы (СТО 0023789–057–212) при температуре  $200 \pm 2$  °С по режиму 0,3 мин / мм толщины готовой плиты. Испытывали в огневой трубе по ГОСТ 12.1.044–84.

В табл. 1 в порядке постановки вопроса приведены результаты испытания образцов с антипиренами при расходе 20 %, толщиной 10 мм. Эти данные взя-

ты из серии испытаний ряда вариантов с некоторыми антипиренами, но лучшие результаты показали образцы с антипиренами, которыми мы в дальнейшем воспользовались для установления пригодности метода сравнительной оценки антипиренов методом «полукруг».

Таблица 1 – Показатели огневых испытаний ДСП

Антипирен	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Самостоятельное		Потеря массы, %
		горение, с	тление, с	
A1	680 ± 15	0...1	10 ± 4	12 ± 3
A2	690 ± 13	0...3	11 ± 3	10 ± 2
A3	620 ± 10	0...2	9 ± 4	8 ± 4

Самостоятельное горение всех образцов отсутствует. Тление (или раскалённое свечение со следами дымовыделения) также не показательно. Результаты приводят к выводу, что плиты соответствуют требованиям метода «огневая труба», но чувствительность метода не даёт однозначного ответа на вопрос, что выбрать? Вариант с А3 не подходит по условиям низкого качества образцов. Его используем для сравнения с А1 и А2 как хороший антипирен, но пригодный только для древесины. Он вводится пропиткой и горячее прессование плит в его присутствии не предусмотрено, по крайней мере их качество в отношении физико-механических показателей сильно ухудшается.

Вариабельность технологических параметров повлияет на толщину и плотность образцов и, следовательно, на горючесть. Комплексные испытания пожароопасности материалов – горючести, дымообразующей способности, токсичности – могут выявить существенное различие в эффективности антипиренов, практически не видимое по данным таблицы. Однако дальнейшая разработка обоих вариантов (а в реальной задаче их может быть много) связано с большими затратами, например, при испытании в шахтной печи. Нужно сделать выбор в пользу только одного варианта. Перед нами стояла и другая методическая задача: как сделать правильный выбор антипирена, если традиционно используемые разработчиками испытания в огневой или керамической трубе из-за низкой чувствительности метода дают результаты, которые не служат достоверными для однозначного решения по выбору антипирена.

Сложные исследования по механизму действия антипирена и математическому моделированию помогут определиться, но для простого первичного выбора такие материальные и временные затраты не оправданы. Нужно минимизировать затраты на начальной стадии разработки путем выбора лучшего из изучаемых антипиренов, а в дальнейшем переходить к углубленным научным исследованиям или ограничиваться решением поставленной технической задачи.

Следует отметить, что выбранная физическая модель «шпон с уменьшенным содержанием антипирена» относится к термически тонким материалам, в которых соотношение между размерами теплового слоя пламени и толщиной материала в кромке пламени зависят от химической кинетики в реакционной зоне и массопереноса [1]. Обычно при ламинарном горении полимерные мате-

риалы рассматриваются как термически тонкие, если их толщина менее 3...4 мм. Используемый в нашей работе шпон имеет толщину 1,5 мм.

Линейная скорость распространения горения термически тонких материалов определяется скоростью тепловыделения (экзотермой процесса) в зоне горения, градиентом температуры, температуропроводностью и тепловым потоком из зоны горения путем теплопереноса (теплоотводом) [2].

Примем, что градиент температуры – разность температур зажигания (пламя спиртовой горелки) и окружающей среды (воздух), а также теплопроводность шпона для вариантов образцов в наших испытаниях одинаковы. Тогда в исследованиях определяющими параметрами являются скорость тепловыделения ( $v_r$ ) и скорость теплоотвода ( $v_t$ ). Сокращённое против контроля тепловыделение обуславливается присутствием антипирена, угнетающего горение, и зависит от его ингибирующей эффективности и от его количества. Теплоотвод, в свою очередь, обуславливается участком, по которому последовательно проходит кромка горения на полукруге в соответствующей каждой точке на схеме. По мере прохождения пламени по полукругу меняются условия теплопередачи от факела пламени к образцу, обдув собственными продуктами сгорания уменьшается и тем значительно растёт  $v_t$ , а обратный тепловой поток от горящего образца в «свежую» массу шпона сокращается. Критическим условием затухания становится равенство тепловыделения и теплоотвода  $v_r = v_t$ . При равенстве скоростей горение прекращается.

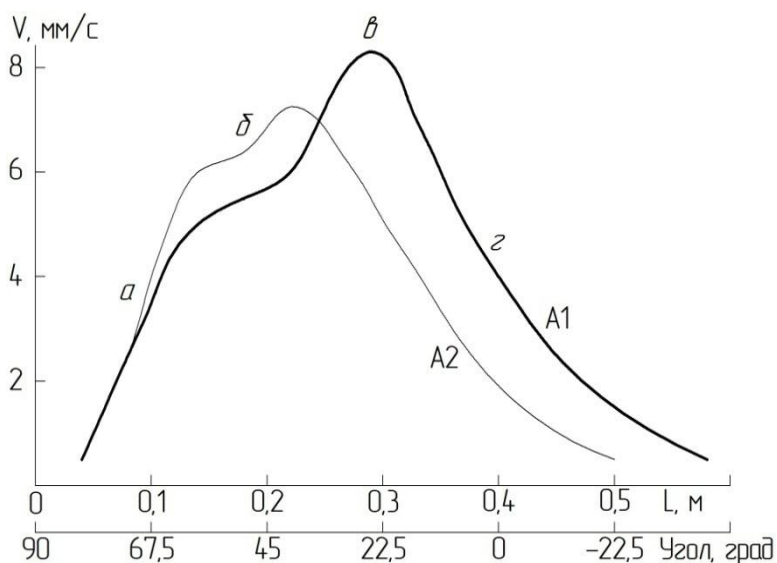


Рис. 2. Кривые изменения скорости горения образцов шпона, содержащего антипирены А1 и А2, по длине полукруга

идентичностью образцов по плотности, толщине, влажности.

Рассмотрим с этих позиций рис. 2 для испытания образцов шпона, содержащих по 3,5 % антипиренов А1 и А2. В методическом плане нам важно, что выбранные антипирены различаются химической природой фосфорсодержащих соединений (они на основе двухосновной и трёхосновной кислот) и соотношением N/P, что предопределяет различный механизм ингибирующего дей-

Итак, степень продвижения кромки горения по полукругу, угнетаемая теплотерями, дополнительно зависит от ингибирующей способности изучаемого антипирена и введенного в субстрат его количества. Отметим, что количественная зависимость ограничена определенными пределами и нелинейна. Поэтому сравнительная оценка эффективности антипиренов должна производиться при равной их массовой доле в субстрате (шпоне) с иден-

ствия. Образцы шпона лучше поглощают антипирен 13, в результате общий уровень обработки оказался несколько большим и составил 5 %, поэтому его сравнение оказалось некорректным. Главное отличие этого варианта состоит в непригодности из-за физико-механических показателей плит. Его поведение при проведении испытаний лишено оснований для сравнения. Существенное значение имело выяснить, как ведут себя образцы в режиме самостоятельного горения, когда слабое ингибирующее действие антипирена (ввиду низкого уровня обработки субстрата) ещё дополнительно угнетается возрастанием теплоотвода, затрудняющего это горение. При этом возрастать теплоотвод должен по определенному закону, определяемому изменением наклона кромки прохождения фронта горения. Обратимся к рис. 1 с выделенными для обсуждения некоторыми точками процесса продвижения кромки (или факела) горения. Угол наклона составляет по схеме от + 90 град (в точке 1) с последовательным прохождением точек 2 (угол + 45 град) и 3 (угол 0 град) к отрицательным значениям угла. По мере прохождения по кругу тепло всё больше расходуется не на нагрев, а вовне подверженного горению образца. В точке 4 мы условно показали, что рассеивание тепла экзотермы горения в окружающую среду (теплоотвод) превышает нагрев «свежей» массы субстрата для поддержания горения, в силу чего горение затухает. Свечеобразное горение в точке 5 (угол наклона – 90 град) обуславливает наибольшие теплотери, если бы горение продолжалось.

На участке кривых *a* скорость горения обусловлена источником зажигания. Образцы омываются пламенем горелки, пламя захватывает зону порядка 100 мм. Различие собственно защитного действия антипиренов на этом участке практически не сказывается на скорости горения, прямые почти совпадают. С продвижением горения по полукругу кромка отдаляется от источника зажигания, и получает развитие всё в большей степени само горение, обусловленное тепловыделением (участок *b*). Образец «раскочегаривается», горение развивается и скорость достигает максимума (короткий участок *в*). Здесь уже не оказывает влияния источник зажигания, и в полной мере проявляется присутствие антипиренов. Их природа подавляет скорость горения в разной степени: образец с антипиреном А1 (далее просто образец А1) разгорается несколько сильнее, скорость максимума продвигается дальше по полукругу, чем у образца А2. Теперь индивидуальное действие антипиренов на интенсивность тепловыделения в узком интервале проявляется в стационарном режиме, но по мере прохождения кромки горения по полукругу возрастает теплоотвод, угнетающий горение, и скорость замедляется.

На участке нисходящих кривых *г* наглядно выявляется различие образцов А1 и А2. При горении условия для теплоотвода у них одинаковы и определяются зоной прохождения кромки на полукруге, углом её наклона. Тогда различие в кривых на всём участке *г* связано исключительно с влиянием конкретных антипиренов.

Разумеется, антипирены в виде водного раствора могут поглощаться не строго одинаково, высушенные образцы можно проанализировать на соответствие уровня обработки простым весовым способом, но можно провести эле-

ментный анализ по основному «рабочему» элементу – фосфору (сравнение по массовой доли фосфора). Мы же проводили сравнение при одинаковом массовом содержании антипирена.

Сведём в таблицу данные по испытаниям, зарегистрированным на рис.2. Перевод значений сгораемой длины на полукруге в градусы угла наклона указан на соответствующей оси рисунка.

Таблица 2 – Показатели испытания образцов по методу «полукруг»

Образец	Участок $a$ , мм	Переходный участок $b$ , мм	$v_{\max}$ , мм/с	$\alpha$ , град	$L_T$ , мм	$M$
A1	до 100	100...290	8,4	– 40	570	54
A2	до 100	100...230	7,2	– 20	480	62
A3	до 100	100...350	7,4	– 16	470	45

Дополнительно отметим, что горение контрольных образцов (не содержащих антипиренов) существенным образом отличается от изучаемых. Скорость распространения горения примерно в 3 раза выше, образец сгорает на всю длину  $L_T$  без затухания. Анализировать его из-за отсутствия антипирена и проявления по этой причине угнетающего действия нет смысла. А высокая экзотерма перекрывает влияние роста теплопотерь из-за изменения угла факела (тут действительно факел).

Что же касается образцов, пропитанных антипиренами, то участок  $z$  плавного затухания скорости горения является основным для сравнительной оценки используемых антипиренов. Оценочный параметр складывается из  $v_{\max}$ ,  $L_T$  и характера хода кривой. На качественном уровне по данным таблицы можно однозначно отдать предпочтение антипирену A2 в отношении ингибирования горения. Характер хода кривой можно описать уравнением параболы или выразить через константу процесса затухания, чтобы формально сравнить выявленную специфику действия антипиренов.

Отметим, что зависимость горючести образцов от угла наклона в момент воспламенения использовалась З.А. Роговиным с сотр. для оценки фосфоросодержащих эфиров целлюлозы [10]. Испытания проводились на полосках ткани в подборе угла затухания каждый раз с новым образцом, а в серии – с образцами при разном содержании фосфора. Кинетику затухания при горении установить сложно, и исследователи ограничились оценкой «горит – не горит» и при каком угле наклона происходит затухание.

Таким образом предложен простой и быстрый метод оценки веществ для снижения горючести древесных плит, основанный на огневом испытании лущёного шпона с заниженным уровнем обработки, причём снятие кинетики процесса горения проводится в условиях закономерно возрастающей скорости теплоотвода при прохождении кромки горения по полукругу до полного затухания образца. Комплекс полученных параметров используется для сравнения проверяемых веществ на их пригодность в качестве антипиренов и выбора наиболее эффективного.

Анализ годится для любого числа химических соединений, подлежащих проверке для выбора подходящего антипирена, при решении конкретной технической задачи в создании огнезащищённых древесных плит. Этот выбор, основанный на сравнительной оценке, следует рассматривать в качестве первого этапа. Простота прибора и работы на нём с правильной интерпретацией результатов должны привлечь внимание разработчиков, нуждающихся в малозатратной оценке антипиренов, более информативной, чем распространённые испытания в огневой или керамической трубе. Выбранный таким образом антипирен можно использовать для изготовления опытной партии разрабатываемых древесных плит для заключительной стандартной оценки их согласно НПБ 251-98 по результатам испытания образцов большого размера.

### **Литература:**

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
2. Киселев Я.С. Физические модели горения в системе предупреждения пожаров: монография. – СПб.: СПбУМВД, 2000. – 264 с.
3. Леонович А.А., Свиридо Е.А., Глазунова М.Г. Поисковые исследования в создании моноструктурных древесноволокнистых плит пониженной горючести // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 232. – С. 233-243.
4. Леонович А.А., Свиридо Е.А., Захаров С.С. Использование гидроксипропилфосфонатной кислоты в снижении горючести древесностружечных плит // Системы. Методы. Технологии. 2019. № 3 (43). – С. 111-115.
5. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащищённых древесных плит: монография. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978. – 176 с.
6. Леонович А.А., Шпаковский В.Г. Древесностружечные плиты. Огнезащита и технология: монография. – СПб.: Изд-во «Лань», 2018. – 160 с.
7. Максименко Н.А. Методы изыскания, исследования и оценки антипиренов, применяемые в Сенежской лаборатории, и их результативность // Теоретические и практические аспекты огнезащиты древесных материалов. – Рига: Зинатне, 1985. – С. 136-150.
8. Пат. FI 127667В Финляндия, МКИ C09 K21/00. Антипирен PALONOT / Kukkonen Oy, J., Nissinen T.; Заявл. 09.03.2017; Опубл. 10.09.2018.
9. Пат. № 517491. РФ, МКИ 6 В 27 К 3/52. Антипирен и способ его приготовления / Леонович А.А. – № 2108036/15; Заявл. 21.02.75; Опубл. 05.03.93. Бюл. № 22
10. Роговин З.А. Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
11. Шелоумов А.В., Леонович А.А. Феноменологическая оценка антипиренов различной природы, используемых для древесных композиционных материалов // Древесные плиты: теория и практика / Под ред. А.А. Леоновича: 16-я международная науч.-практ. конф., 20-21 марта 2013 г. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 29-35
12. Bassett G. Fire retardants // Timber Trades Journal. 1987. v. 341, № 5743, 17/1, – P. 23-32



13. BS 476-3:2004. Fire tests on building materials and structures. Classification and method of test for external fire exposure to roofs.

14. DIN 54331-1974. Testing of textiles; determination of the burning behavior, method of test by semi-circle.

---

**Для цитирования:**

Леонович А.А., Глазунова М.Г. Простой метод сравнительной оценки эффективности антипиренов // Древесные плиты и фанера: теория и практика: Всерос. науч.-практ. конф., 17–18 марта 2021 г. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2021 – С 47-55.

**Леонович Адольф Ануфриевич<sup>1</sup>** – профессор кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов СПбГЛТУ им. С.М. Кирова, д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ, г. Санкт-Петербург. (E-mail: wood-plast@mail.ru).

**Глазунова Маргарита Геннадьевна<sup>1</sup>** – ассистент кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов СПбГЛТУ им. С.М. Кирова, г. Санкт-Петербург. (E-mail: rita.mg.1212@yandex.ru).

<sup>1</sup> Федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», 194021, Институтский пер., д. 5, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация.