

3. ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 674.817-41

А.А. Леонович, М.Г. Глазунова

О ПАРАМЕТРАХ ОЦЕНКИ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

Введение. Рынок древесноволокнистых материалов расширяется. Разрабатываются новые виды. Особенно актуально создание древесных плит пониженной горючести для использования в строительстве и на транспорте. Разработку следует начинать с анализа веществ и составов, предполагаемых в качестве антипиренов, с оценки их огнезащитной способности. Сведения о таких веществах достаточно обширны, а иногда и противоречивы [Кодолов, 1981; Шелоумов, Леонович, 2013]. Разработчик нуждается в доступном и малозатратном методе оценки эффективности подходящих веществ в снижении горючести древесного субстрата до того как изготовлять с их использованием соответствующие древесные плиты – стружечные или волокнистые.

Известные приемы оценки антипиренов испытанием образцов в огневой или керамической трубе дают ограниченную информацию только о материале, о конкретных образцах плиты, изготовленных при данном расходе антипирена, а не о самом антипирене, не о его эффективности. Варианты с различным расходом антипирена становятся достаточно затратными. Ещё большие затраты требуются при проверке вариантов по методике НПБ¹. Для такой проверки нужны крупноразмерные образцы, отпрессованные в промышленном прессе, и сертифицированная шахтная печь.

На первом этапе важно знать параметры антипиренов в их способности снижать горючесть древесного субстрата (древесных частиц или волокна) и иметь возможность с определенной достоверностью проанализировать их в этом отношении².

¹ НПБ 251–98. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний.

² ГОСТ 30244–94. Материалы строительные. Методы испытания на горючесть.

Цель работы – установить пригодность метода «полукруг» для быстрой объективной и сравнительной оценки антипиренов и предложить интерпретацию параметров, получаемых при испытании и выборе веществ для снижения горючести древесных материалов.

Методика исследования. В качестве древесного субстрата, моделирующего древесные частицы, принят шпон как основной компонент древесных плит и в основном (~90%) определяющий их горючесть. В процессе пропарки и лущения древесины березы шпон практически не претерпевает химических изменений и потому подобен древесным частицам в плите. Толщина шпона 1,5 мм.

В качестве антипирена А1 взят Palonot на основе гидроксидэтиленди-фосфоновой кислоты, моноэтаноламина, аммиачной воды с добавкой ПАВ по патенту FI 127667В³. В качестве антипирена А2 взят амидофосфат КМ – продукт конденсации фосфорной кислоты и карбамида по патенту 517491⁴.

Шпон размером 800×56 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 54 331 (Германия) для оценки горючести текстильных материалов⁵. 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 длину продвижения фронта пламени по образцу и продолжительность этого продвижения. Рассчитывают индекс M по формуле

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

где τ_r – продолжительность самостоятельного горения; L – длина сгоревшей части.

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

³ Пат. FI 127667В. Финляндия, МКИ С09 К21/00 антипирен PALONOT Оу. J.Kukkonen, Т.Nissinen; заявл. 09.03.2017; опубл. 10.09.2018. 41 с.

⁴ Пат. 517491. Российская Федерация, МКИ 6 В 27 К 3/52. Антипирен и способ его приготовления / А.А. Леонович. № 2108036/15; заявл. 21.02.75; опубл. 05.03.93, Бюл. №22.

⁵ BS 476-3:2004. Fire tests on building materials and structures. Classification and method of test for external fire exposure to roofs; DIN 54331-1974. Testing of textiles; determination of the burning behavior, method of test by semi-circle.

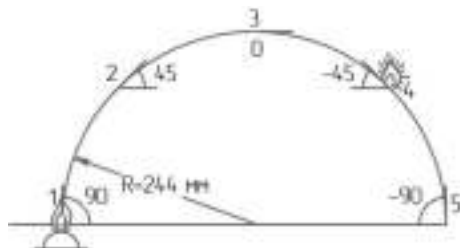


Рис. 1. Схема метода «полукруг». (Точки прохождения кромки горения по полукругу обсуждаются в тексте)

Fig. 1. Diagram of the «semicircle» method. (The point of passage of the edge burning which resulted are discussed in the text)

Мы воспользовались этим прибором для новой цели, состоящей в сравнении и оценке эффективности антипиренов. Сущность метода состоит в том, что действие антипирена в снижении горючести проверяется в процессе горения образца с созданием затрудненных условий из-за закономерно возрастающих теплотерь за счет 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 возрастет настолько, что в образце скорость горения сначала замедлится, а затем горение прекратится. Вместо точечного результата «горит – не горит» снимается кинетика процесса, угнетенного 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 α , длину сгоревшей части L_T и рассчитывали оценочный индекс сопротивления горению M .

Образцы ДСП прессовали из промышленно изготовленной стружки, обработанной антипиреном А1 и А2, с использованием меламиноформальдегидной смолы (СТО 0023789–057–212) при температуре 200 ± 2 °С по режиму 0,3 мин/мм толщины готовой плиты. Испытывали в огневой трубе по системе стандартов безопасности труда⁶.

⁶ ГОСТ 12.1.044–84. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.

Результаты исследования. В табл. 1 в порядке постановки вопроса приведены результаты испытания образцов толщиной 10 мм с антипиренами при расходе 20%. Эти данные взяты из серии испытаний ряда вариантов с некоторыми антипиренами, но лучшие результаты показали образцы с антипиренами А1 и А2, которыми мы воспользовались для установления пригодности метода сравнительной оценки антипиренов.

Таблица 1

Показатели огневых испытаний ДСП

Particleboard fire test indicators

Антипирен	Плотность, кг/м ³	Самостоятельное		Потеря массы, %
		горение, с	тление, с	
А1	680±15	0–1	10±4	12±3
А2	690±13	0–3	11±3	10±2

Самостоятельное горение образцов отсутствует (1–3 с не показательны). Результаты соответствуют требованиям метода «огневая труба», но чувствительность метода не дает однозначного ответа на вопрос – что выбрать? 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) связана 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 достоверны для однозначного решения. 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 при возможности – 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 зависит от химической кинетики в реакционной зоне и массопереноса [Асеева, Заиков, 1981]. Обычно при ламинарном горении полимерные материалы рассматриваются как термически тонкие, если их толщина менее 3–4 мм. Наш шпон имеет толщину 1,5 мм. Тогда пламя в кромке горения, омывающее невоспламененную поверхность, по мере продвижения по кругу всё в большей степени рассеивается, и теплоотвод возрастает. Условия затухания можно анализировать, воспользовавшись формулой из монографии [Киселев, 2000]. Приведем формулу с некоторым упрощением символов:

$$v_n = \frac{n a c \rho P(T)}{\psi \alpha \Delta T},$$

где n – температурный градиент; a – коэффициент температуропроводности; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность; $P(T)$ – скорость самонагрева в зоне горения; ψ – критерий неравномерности нагрева; α – коэффициент теплоотдачи; ΔT – разность температур зажигания (T_3) и окружающей среды (T_0).

Из формулы следует, что линейная скорости распространения горения определяется скоростью тепловыделения (экзотермой процесса) в зоне горения, градиентом температуры, температуропроводностью и тепловым потоком из зоны горения путем тепломассопереноса (теплоотводом). Последнее в приведенной формуле описывается знаменателем.

Примем, что разность температур зажигания (пламя спиртовой горелки) и окружающей среды (воздух), а также теплопроводность шпона для обоих вариантов образцов в наших испытаниях одинаковы. Тогда в исследованиях определяющими параметрами являются скорость тепловыделения (v_r) и скорость теплоотвода (v_t). Сокращенное тепловыделение обусловливается присутствием антипирена, угнетающего горение, и зависит от ингибирующей эффективности конкретного вещества и его количества. Теплоотвод, в свою очередь, обусловливается участком, по которому проходит кромка горения на полукруге в соответствующей точке горения на схеме. По мере роста v_t 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.

Итак, степень продвижения кромки горения по полукругу, угнетаемая теплопотерями, 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 идентичностью образцов по плотности, толщине, влажности.

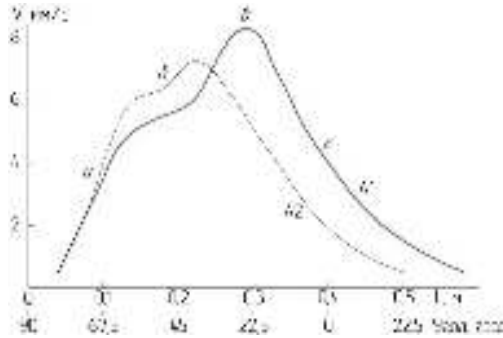


Рис. 2. Кривые изменения скорости горения образцов шпона, содержащего антипирены A1 и A2, по длине полукруга

Fig. 2. Curves of changes in the burning rate of samples of veneer containing flame retardants A1 and A2 along the length of the semicircle

Рассмотрим с этих позиций рис. 2 для испытания образцов шпона, содержащих по 3,5% антипиренов A1 и A2. В методическом плане нам важно, что выбранные антипирены различаются химической природой фосфорсодержащих соединений (двухосновная и трехосновная кислоты) и соотношением N/P , что предопределяет различный механизм ингибирующего действия. В рамках темы сложная задача механизма не рассматривается. Существенное значение имело выяснить, как ведут себя образцы в режиме самостоятельного горения, когда слабое ингибирующее действие антипирена (ввиду низкого уровня обработки субстрата) еще дополнительно угнетается возрастанием теплоотвода, затрудняющего это горение. При этом возрастать теплоотвод должен по определенному закону, определяемому изменением наклона кромки прохождения фронта 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 отрицатель-

ным значениям. По мере прохождения по кругу тепло все больше расходует-ся не на нагрев, а вонне 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. Свечеобразное горение в точке 5 (угол наклона -90 град) обусловливает наибольшие теплопотери при продолжении процесса.

На участке кривых *a* скорость горения обусловлена источником зажигания. Образцы омываются пламенем горелки, пламя захватывает зону порядка 100 мм. Различие собственно защитного действия антипиренов практически не сказывается на скорости горения, почти прямые совпадают. С продвижением горения по полукругу кромка отдалается от источника зажигания, и получает развитие все в большей степени самое горение, обусловленное тепло-выделением (участок *b*). Образец «раскоচেгаривается», горение развивается и скорость достигает максимума (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 проявляется в стационарном режиме, но по мере прохождения кромки горения по полукругу возрастает теплоотвод, угнетающий горение.

На участке нисходящих кривых *г* весьма 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 всем участке *г* связано исключительно с влиянием конкретных антипиренов.

Разумеется, антипирены в виде водного раствора могут поглощаться не строго одинаково, даже при равном времени пропитки или одинаковой для вариантов концентрацией из-за разных размеров молекул антипиренов, их разной полярности и др. Для целей сравнения это не имеет значения, так как интерполяцией приведем результаты испытаний разных вариантов к сравнимому виду. Высушенные образцы можно проанализировать на уровне обработки простым весовым способом (сравнение по массе антипирена), но можно провести элементный анализ по основному «рабочему» элементу – фосфору (сравнение по массовой доле фосфора).

Сведем в табл. 2 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»**Half-circle test values for samples**

Образец	Участок a , мм	Переходный участок b , мм	v_{\max} , мм/с	α , 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

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.

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 табл. 2 можно однозначно отдать предпочтение антипирену А2 в отношении ингибирования горения. Характер хода кривой можно описать уравнением параболы или выразить через константу процесса затухания, чтобы формально сравнить выявленную специфику действия антипиренов.

Выводы. Предложен простой и быстрый метод оценки веществ для снижения горючести древесных плит, основанный на огневом испытании лущеного шпона с заниженным уровнем обработки, причем 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 огнезащитных древесных плит. Этот выбор, основанный на сравнительной оценке, следует рассматривать в качестве первого этапа. Простота прибора и работы на нем с правильной интерпретацией результатов должны привлечь внимание разработчиков, нуждающихся в малозатратной оценке антипиренов, более информативной, чем распространенные испытания в огневой или керамической трубе. Выбранный таким образом антипирен можно использовать при изготовле-

нии опытной партии разрабатываемых древесных плит для заключительной стандартной оценки их согласно НПБ 251-98 по результатам испытания образцов большого размера.

Библиографический список

Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.

Шелоумов А.В., Леонович А.А. Феномологическая оценка антипиренов различной природы, используемых для древесных композиционных материалов // *Древесные плиты: теория и практика* / под ред. А.А. Леоновича: 16-я Междунар. науч.-практ. конф., 20–21 марта 2013 г. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. С. 29–35.

Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, 280 с.

Киселев Я.С. Физические модели горения в системе предупреждения пожара: монография. СПб.: СПбУМВД, 2000. 264 с.

References

Kodolov V.I. Flame retardants for polymer materials. Moscow: Nauka, 1981. 280 p. (In Russ.)

Sheloumov A.V., Leonovich A.A. Phenomologic assessment of fire retardants of various natures used for wood composite materials. *Wood boards: theory and practice*. Ed. A.A. Leonovich: 16th Intern. scientific-practical Conf., March 20–21, 2013. SPb.: Publishing house of Polytechnic. un-ta, 2013, pp. 29–35. (In Russ.)

Aseeva R.M., Zaikov G.E. Combustion of polymeric materials. Moscow: Nauka, 1981. 280 p. (In Russ.)

Kiselev Y.S. Physical models of combustion in the fire prevention system: monograph. SPb.: SPbUMVD, 2000. 264 p. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 27.11.2020

Леонович А.А., Глазунова М.Г. О параметрах оценки веществ для снижения горючести древесных плит // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 234. С. 198–207. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.198-207*

Решается методическая задача быстрого и малозатратного выбора антипиренов для огнезащиты древесных плит. Лущеный шпон пропитывали фосфорсодержащими соединениями на основе ОЭДФК (двухосновная кислота) и амидофосфата КМ (трехосновная кислота) с расходом менее необходимого для огнезащиты. Образцы 800×56 мм испытывали на приборе «полукруг» в условиях угнетаемого горения в силу возрастающего теплоотвода по мере прохождения кромки горения по полукругу радиусом 254 мм. Анализируются параметры

результатов испытания для оценки эффективности антипиренов. Сделан вывод о пригодности метода для первоначальной оценки антипиренов и выбора для окончательного и сертифицированного испытания на пожароопасность.

Ключевые слова: древесно-стружечные плиты, огневые испытания, горючесть, антипирены

Leonovich A.A., Glazunova M.G. On the parameters of the assessment of substances to reduce the flammability of wood boards. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2021, is. 234, pp. 198–207 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.198-207

The methodological problem of fast and low-cost selection of antiprenes for fire protection of wood-based panels is being solved. Peeled veneer was impregnated with phosphorus-containing compounds based on HEDPA (diacid) and amidophosphate KM (tribasic acid) at a rate less than required for fire protection. Specimens 800 × 56 mm were tested on a semicircle device under conditions of suppressed combustion due to the increasing heat removal as the combustion edge passed along a semicircle with a radius of 254 mm. The parameters of the test results are analyzed to assess the effectiveness of fire retardants. It is concluded that the method is suitable for the initial assessment of fire retardants and selection for the final and certified fire hazard test.

Key words: chipboard, fire tests, flammability, flame retardants

ЛЕОНОВИЧ Адольф Ануфриевич – профессор Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор технических наук. SPIN-код: 1378-5709.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: wood-plast@mail.ru

LEONOVICH Adol'f A. – DSc (Technical), Professor, St.Petersburg State Forest Technical University. SPIN-code: 1378-5709.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: wood-plast@mail.ru

ГЛАЗУНОВА Маргарита Геннадьевна – ассистент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университет имени С.М. Кирова.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: rita.mg.1212@yandex.ru

GLAZUNOVA Margarita G. – assistant, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: rita.mg.1212@yandex.ru