

**А.А. Леонович, С.С. Захаров**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ШПОНА АМИДОФОСФАТОМ  
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ОГНЕЗАЩИЩЁННОЙ ВОДОСТОЙКОЙ ФАНЕРЫ**

*Введение.* Водостойкая фанера на фенолоформальдегидном клее используется в жилищном строительстве и по этой причине на неё распространяются, в зависимости от конкретного применения, требования пожарной безопасности. Горючесть фанеры определяется главным образом горючестью шпона; на долю клея приходится только 10% массы фанеры, тем более фенолоформальдегидный полимер, используемый в изготовлении водостойкой фанеры, характеризуется более низкой горючестью, чем древесина.

Снижение горючести листовых древесных материалов преимущественно достигается использованием традиционных неорганических антипиренов. В силу этого первоначальной методической задачей следует считать снижение горючести шпона как основного источника пожарной опасности. Другие параметры (токсичность продуктов горения и дымообразующая способность) имеет смысл определять после положительного решения задачи снижения горючести с оценкой результата лабораторными методами, предшествующими испытанию в шахтной печи [Леонович, Шелоумов, Шпаковский, 2016]. При этом совершенно очевидно, что при подборе антипирена нельзя опускать из виду влияние используемого антипирена на технологические аспекты процесса изготовления и прочностные параметры фанеры. Именно этот аспект окажется критерияльным в практической реализации той или иной конкретной разработки.

Анализ литературных источников снижения горючести фанеры показал, что в качестве традиционных антипиренов преимущественно используются фосфаты и сульфаты аммония, соединения бора и галогенов. Проблема состоит в исключении или, по крайней мере, снижении отрицательного влияния антипирена на технико-эксплуатационные характеристики фанеры. В настоящем исследовании использовали амидофосфат КМ [Леонович, 1982] и по учебному пособию «Огнезащита древесины и древесных материалов». ЛТА, 1982 г., относительно которого известно, что в процессе теплового воздействия он вступает в химическое взаимодействие с компонентами древесины с полной реакцией, зависящей от

интенсивности теплового воздействия (температуры и продолжительности нагревания). Одновременно амидофосфат подвергается превращениям, приводящим к существенному снижению или к полной потере его растворимости, и тем самым не оказывает отрицательного влияния на адгезионную способность поверхности модифицированного им древесного шпона. С помощью КМ в поисковых исследованиях была получена огнезащищенная биостойкая фанера [Леонович, Василевская, Карипова, 1981].

В задачу исследования входило установление минимально необходимого содержания настоящего антипирена в древесном шпоне для подавления его способности к самостоятельному горению и выбор метода введения водного раствора антипирена КМ.

Обработку древесины в виде шпона для придания фанере огнезащитных свойств выполняют несколькими способами, сущность которых сводится к заполнению капиллярных сосудов древесины растворами соответствующих антипиренов. Способы пропитки разделяются на три группы: способы капиллярной пропитки, способы диффузионной пропитки и способы пропитки под давлением. Способ капиллярной пропитки заключается в погружении сухого шпона в ванну с раствором. Проникновение в него жидкости происходит под действием капиллярных сил и отчасти незначительного гидростатического давления. Глубина пропитки зависит от вязкости жидкости, проницаемости древесины и продолжительности выдержки. Для повышения интенсивности пропитки целесообразно применять подогретые жидкости. Диффузионная пропитка вымачиванием в концентрированном растворе отличается от капиллярной погружением в рабочий раствор шпона с высокой начальной влажностью и продолжительной его выдержкой в ванне. Производительность ванн при этом способе пропитки невелика, так как длительность выдержки составляет от 2...3 ч до нескольких недель в зависимости от градиента концентрации и влажности шпона. Пропитка под давлением обеспечивает глубокое проникновение жидкости в древесину при малой продолжительности процесса, однако требует дополнительного оборудования, а именно: автоклава, компрессора и вакуум-насоса. Определенный интерес представляет пропитка в ваннах с предварительным нагревом шпона, отличающейся простотой технологических приемов согласно учебнику Серговского Л.С. и Расева А.И. «Гидротехническая обработка и консервирование древесины. М.: Лесная промышленность, 1987 г.

Основные разработки способов огнезащиты фанеры выполнены Бирюковым В.Г. с сотрудниками и реализованы на производстве [Бирюков, 1991]. Специфика способов состоит в том, что антипирены проникают в капиллярную структуру, сопровождаемую бифуркацией шпона, и фиксируют-

ся там без химического взаимодействия за счёт барьерного эффекта, создаваемого синтетическим полимером. Это требует некоторого повышенного расхода связующего для исключения возможной миграции антипирена из готового изделия при эксплуатации в условиях переменной влажности.

*Методика исследования.* Для отверждения различных олигомеров необходима определенная кислотность среды. Поэтому присутствие огнезащитных средств, обладающих определенными кислотно-основными свойствами, может изменять условия отверждения олигомеров. В зависимости от вида применяемого связующего при изготовлении огнезащитной фанеры антипирен КМ направленно синтезируется различной кислотностью: при использовании карбамидоформальдегидной смолы – кислый, в случае фенолоформальдегидной смолы – нейтральный [Леонович, Шелоумов, Шпаковский, 2016]. Антипирен поставляется в виде водного раствора концентрацией 50% и разбавляется до требуемой концентрации в соответствии с последующей технологией использования. Контроль концентрации проводится замером плотности раствора и расчётом по формуле

$$c = \frac{\rho - 997,5}{4,85}, \quad (1)$$

где  $c$  – задаваемая концентрация раствора, %;  $\rho$  – плотность раствора,  $\text{кг/м}^3$ .

Относительно пропитки изготовленного и высушенного шпона следует иметь в виду, что шпон перед пропиткой раствором КМ по заводскому регламенту имеет влажность  $4 \pm 1\%$ . Отметим, что возможность пропитки влажного шпона непосредственно после лущения по механизму диффузионной пропитки определяется условиями организации узла пропитки на конкретной производственной линии и требуемой производительностью этой операции. Совмещение процесса капиллярной пропитки и процесса диффузионной пропитки в режиме введения антипирена в недосушенный шпон также должно решаться в конкретных условиях производства огнезащитной фанеры. Однако только диффузионная пропитка, поскольку протекает медленно, окажется неприемлемой для индустриального производства.

*Результаты исследования.* Определяющим технологическим фактором введения необходимого для огнезащиты количества антипирена является температура раствора. На рис. 1 показано влияние температуры раствора на скорость пропитки шпона при других неизменных факторах. Смысл информации состоит в сравнительном влиянии на пропитку одного приоритетного фактора, а именно – температуры рабочего раствора.

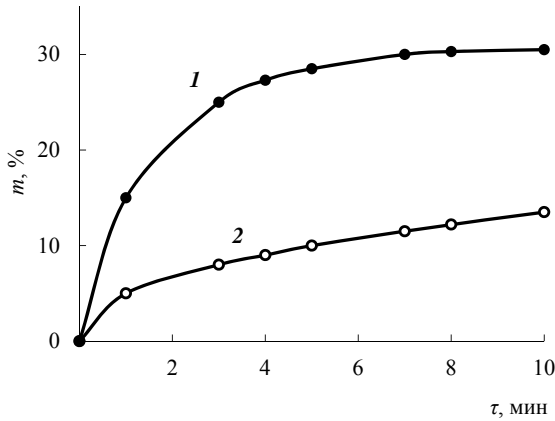


Рис. 1. Кинетика пропитки берёзового шпона раствором КМ при двух температурах: 1 – 60 °С; 2 – 20 °С

Fig. 1. Kinetics of birch veneer impregnation by solution KM at two temperatures: 1 – 60 °C; 2 – 20 °C

Оказалось, что для содержания антипирена КМ в шпоне, обеспечивающего в первом приближении полное отсутствие самостоятельного горения при удалении источника зажигания, после пропитки и сушки, порядка 15...20 частей в 100 частях сухого шпона нужно около 2 мин при температуре 60 °С или 10...20 мин при температуре 20 °С. Однако на уровень огнезащитной обработки влияют также целый ряд других факторов, основными из которых являются концентрация рабочего раствора и продолжительность пропитки. Поэтому отработывали режим пропитки шпона в граничных условиях, наиболее подходящих для реальных условий фанерного производства. Исходили из стремления минимизировать изменения в действующей типовой технологии.

Параметры обосновывались следующим. Любое снижение температуры потребует соответствующего увеличения продолжительности пропитки. Вместе с тем повышение температуры свыше 60 °С вызовет гидролиз КМ. Концентрация рабочего раствора должна находиться в пределах от 25 до 35%. Высокая концентрация приведет либо к необоснованно высокому содержанию антипирена в шпоне, либо (если сократить время пропитки) к неравномерному распределению антипирена по поперечному сечению шпона с излишками на поверхности и сокращению активных микрон для адгезии связующего.

Продолжительность пропитки должна минимизироваться по допустимым другим параметрам (температура и концентрация), по соображениям

производительности линии и определяться уровнем обеспечивающем содержание антипирена в шпоне порядка 15...20% по абс. сух. веществам. В этом случае огнезащищённая фанера выдерживает испытание в «огневой трубе» при полном отсутствии самостоятельного горения и тления с потерей массы менее 5%. Согласно работе [Леонович, Шелоумов, Шпаковский, 2016] время самостоятельного горения должно составлять менее 60 с и потеря массы менее 20%, после чего материал подлежит дальнейшим испытаниям как огнезащищённый.

Дополнительно оценку горючести шпона как листового материала проводили методом полукруга согласно британскому стандарту BS-450 [Леонович, Шелоумов, Шпаковский, 2016]. Результаты показали, что модифицированный амидофосфатом шпон характеризуется пониженной горючестью с обугливанием образца только в зоне прямого пламени горелки, абсолютно не распространяя пламени далее по полукругу. В этом случае индекс распространения пламени не определяют, и образец классифицируют как не распространяющий пламя по образцу.

Контрольные образцы распространяют пламя по всей длине полукруга (800 мм) с переходом от поджигания снизу до свечеподобного горения в завершении испытания (в конце полукруга). Поскольку самостоятельное горение сильно выходит за пределы 200 мм, а время самостоятельного горения составляет менее 20 с, то необработанный шпон согласно британскому стандарту является опасным по условию распространения пламени.

Различие между контрольным образцом исходного шпона и образцом подвергнутым модифицированию указывает на первичное достижение цели и служит основанием для промышленного изготовления образцов с размерами, необходимыми для испытания по ГОСТ 30244–94 в шахтной печи, где требуются 13 образцов длиной 1000 мм и толщиной 190 мм.

При промышленной проверке необходимо иметь в виду, что пропиточная установка должна быть снабжена регулируемым обогревом. В зависимости от допустимых колебаний температуры рабочего раствора продолжительность пропитки будет контролироваться по привесу контрольного образца  $\Pi_{ca}$ :

$$\Pi_{ca} = \frac{M_1 - M_2}{M_2} 100, \quad (2)$$

где  $\Pi_{ca}$  – привес абсолютно сухого антипирена, определяемый полным высушиванием, %;  $M_1$  – масса абсолютно сухого образца с антипиреном;  $M_2$  – масса абсолютно сухого образца без антипирена.

Над ванной по условиям техники безопасности требуется установка вытяжного зонта. Наиболее подходящим для обогрева ванны представляется рециркуляция раствора с отдельным узлом нагрева антипирена, чтобы

обеспечить пропитку при заданной температуре с минимальными колебаниями. В зависимости от конструкции узла обогрева и температуры в ванне на стадии отработки режима уточняется время пропитки по контрольным закладным образцам шпона с проведением сушки до технологической влажности. Количество поступившего в шпон абс. сух. антипирена оперативно определяется весовым методом, а более точно элементным анализом на фосфор и азот (или хотя бы только на азот).

В методическом плане и как базовый вариант оптимизацию режимов пропитки шпона на лабораторных образцах определяли методом полного факторного эксперимента  $2^3$  с натуральными переменными:  $c$  – концентрация раствора (16...30%),  $t$  – температура (45...60 °С) и  $\tau$  – продолжительность пропитки (2...6 мин) с получением экспериментально-статистической модели. Согласно общепринятой методике, была составлена матрица планирования и путем вычисления коэффициентов уравнения регрессии уровень обработки искали в виде:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3. \quad (3)$$

Проведена проверка значимости коэффициентов и адекватное уравнение регрессии приняло вид в кодированных переменных:

$$y = 8,6 + 1,94x_1 + 0,62x_2 + 0,39x_3. \quad (4)$$

При переходе к натуральным переменным уровень пропитки составил

$$P_{ca} = 0,277c + 0,089t + 0,195\tau - 3,268, \quad (5)$$

где  $P_{ca}$  – содержание абс. сух. антипирена, %;  $c$  – концентрация раствора антипирена, %;  $t$  – температура раствора антипирена, °С;  $\tau$  – продолжительность пропитки, мин.

Уравнением можно воспользоваться при отработке промышленной технологии для предварительной оценки режима, внося поправку на другие неучтенные условия: масштабный фактор, наличие отжима при пропитке, выдержке пропитанных листов в стопах перед сушкой, нахождении листа при сушке в горизонтальном или вертикальном положении, а также других производственных особенностей. В силу этого окончательный режим будет определяться параметрами пропиточной ванны и именно такой температурой рабочего раствора, которую можно обеспечить по характеристикам этого узла. В любом случае при проектировании узла пропитки нужно исходить из заданной температуры 55...60 °С, поскольку 60 °С превышать нельзя.

Высушенный шпон поступает на линию нанесения клея по штатному режиму и затем на последующее прессование. При этом необходимость увеличивать расход клея выше норматива (вследствие как бы ослабляющего влияния антипирена) не следует, поскольку стандартная прочность фанеры обеспечивается. Таким образом, особенность изготовления огнезащитной фанеры при промышленной проверке сводится в установлении двух технологических операций: а) пропитки сухого шпона и б) сушки

пропитанного антипиреном шпона. В зависимости от параметров опытного оборудования для данных операций варьируются и параметры технологического процесса этих операций. В целом получен экспериментальный материал и анализ режимов, указывающий на возможность промышленной проверки эффективности подобранного антипирена амидофосфата КМ для изготовления огнезащищенной фанеры.

Проверку проводили на лабораторной установке с изготовлением фанеры размером 200×200 мм на основе березового шпона толщиной 1,5 мм. На пропитанный раствором и высушенный до влажности  $4 \pm 1\%$  шпон наносили водорастворимый клей на основе фенолоформальдегидной смолы из расчета  $165 \text{ г/м}^2$ , набирали пакет, состоящий из 7 взаимоперпендикулярных слоёв. Способ нанесения и оптимизацию режима прессования в настоящей статье не рассматриваем, поскольку технологическим вопросом изготовления фанеры за пределами пропитки будет посвящено специальное сообщение, некоторые свойства изготовленных трёх серий фанеры в качестве аннотации приведем в настоящей статье.

Плотность образцов огнезащищенной фанеры коррелирует с уровнем содержания антипирена в шпоне ( $r = 0,94$ ). Некоторое увеличение плотности и более значительное снижение прочности (с отрицательным коэффициентом корреляции  $r = 0,89$ ) образцов фанеры, изготовленных в трёх сериях с различным уровнем обработки антипиреном, приведено на рис. 2 и 3, где для удобства чтения представлены средние значения для каждой серии.

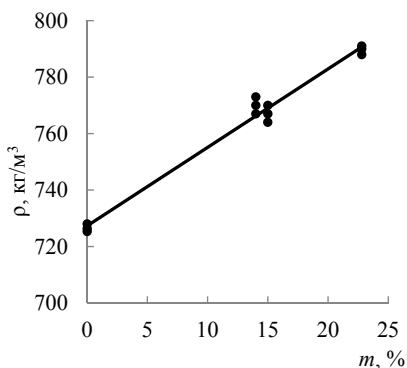


Рис. 2. Корреляция плотности ( $\rho$ ) и массовой доли антипирена в шпоне ( $m$ )

Fig. 2. Correlation of density ( $\rho$ ) and mass fraction of fire retardant in veneer ( $m$ )

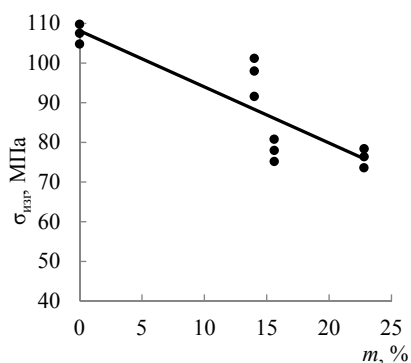


Рис. 3. Корреляция прочности при изгибе ( $\sigma$ ) и массовой доли антипирена в шпоне ( $m$ )

Fig. 3. Correlation of bending strength ( $\sigma$ ) and mass fraction of fire retardant in veneer ( $m$ )

**Физико-механические показатели образцов фанеры**  
**Physic-mechanical indicators of plywood samples**

Наименование показателей	Содержание КМ в шпоне, %			
	0	14,5	15,5	23,5
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	720	760	760	790
Предел прочности при изгибе, МПа	109	100	77	79
Потеря массы «огневая труба», %	79,7	5,9	5,5	4,4
Время самостоятельного горения, с	300	0	0	0
Время тления, с	300	0	0	0
Водопоглощение, %	42	34	35	31
Набухание, %	6,2	5,7	4,5	2,6

Отметим, что указанный разброс данных по прочности для различного уровня содержания антипирена в шпоне обусловлен вкладом других переменных факторов, при которых были изготовлены серии образцов. То есть, помимо уровня содержания антипирена, следует отдельно учитывать, как минимум, влияние температуры и продолжительности пропитки с определением в реальных условиях тройного эффекта их взаимодействия. Вместе с тем вариабельность факторов в меньшей степени сказывается на плотности образцов фанеры, что согласуется с природой экстремального характера прочности, тогда как плотность является интегральным показателем.

По мере заполнения антипиреном капиллярно-пористой структуры шпона при разбухании происходит некоторое изменение структуры. При последующем горячем прессовании необратимые изменения не восстанавливаются, что влечет за собой определенную потерю прочности фанеры. Однако уровень прочности сохраняется достаточно высоким, в том числе из-за увеличения плотности. Отметим, что согласно требованиям СТО 00255177-001–2013 на фанеру общего назначения на фенолоформальдегидном клее, прочность при изгибе должна быть не менее 60 МПа, то есть разработанная фанера с амидофосфатом вполне укладывается в технические требования, выборочно представленными в таблице с дополнительным целевым качеством, а именно огнезащищенностью, которая оценивается методом «огневая труба».

В целом получен экспериментальный материал и проведен анализ режимов, указывающий на возможность перехода к промышленной проверке эффективности антипирена амидофосфата КМ для изготовления огнезащищенной фанеры с обработкой параметров режимов изготовления и изучением технико-экономических характеристик.



### *Выводы*

1. Выбран и синтезирован огнезащитный состав по условиям образования фанеры на фенолоформальдегидном клее. Изготовлены и тестированы лабораторные образцы.

2. Разработаны предварительные рекомендации по организации производства трудногорючей фанеры с дополнительными операциями и оборудованием узла пропитки шпона и его сушки после пропитки раствором антипирена. Особенно следует исключить возможность слипания листов шпона при пропитке либо за счёт поштучной подачи шпона в горизонтальную пропиточную установку, либо пакетом с прокладными сетками в вертикальную кассету.

### **Библиографический список**

*Леонович А.А., Шеломов А.В., Шпаковский В.Г.* Создание древесных композиционных материалов пониженной горючести: монография / под ред. А.А. Леоновича. СПб.: Химиздат, 2016. 192 с.

*Леонович А.А., Василевская П.В., Карипова Л.В.* Огнезащищенная биостойкая фанера // Плиты и фанера: обзор. информ. 1981. Вып. 6. С. 7–20.

Бирюков В.Г. Технология огнезащищённой фанеры конструкционного назначения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 1991. 40 с.

*Леонович А.А.* Снижение горючести древесных плит и фанеры. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1982. 36 с.

### **References**

*Leonovich A.A., Sheloumov A.V., Shpakovskij V.G.* Creation of wood composite materials of reduced combustibility: monograph. St. Petersburg. Khimizdat, 2016. 192 p.

*Leonovich A.A., Vasilevskaj P.V., Karipova L.V.* Fire-proof bio-resistant plywood. *Boards and plywood: overview. inform*, 1981, vol. 6, pp. 7–20. (In Russ.)

*Birukov V.G.* Technology of fire-proof plywood for structural purposes: dis. ... Doc. Sci (Agric.). Moscow. 1991. 40 p.

*Leonovich A.A.* Reduced combustibility of wood boards and plywood. Moscow. VNIPIEIspprom. 1982. 36 p.

*Материал поступил в редакцию 02.04.2019 г.*

---

**Леонович А.А., Захаров С.С.** Модифицирование шпона амидофосфатом для изготовления огнезащищённой водостойкой фанеры // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Вып. 227. С. 260–270. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.227.260-270

Целью работы являлось модифицирование березового шпона амидофосфатом с тем, чтобы из него по общепринятой технологии можно было изготавливать огнезащищенную водостойкую фанеру. В основу метода исследования положен прием пропитки шпона антипиреном – водным раствором амидофосфата в двух вариантах: капиллярная пропитка и диффузионная пропитка. При этом изучали влияние температуры пропитки и продолжительности при переменной концентрации пропиточного раствора. В результате работы установлено влияние параметров в виде линейных эффектов и эффектов взаимодействия на содержание абсолютносухого антипирена. Используя корреляционные зависимости и функцию желательности стало возможным при уровне обработки в интервале 14,5–23,5% сухого содержания антипирена получить фанеру, характеризующуюся отсутствием самостоятельного горения и тления при удалении источника зажигания с потерей массы 4,4–5,9%. При этом прочность изготовленных образцов фанеры оказывается удовлетворительной, например, предел прочности при изгибе составляет 77–100 МПа для исследуемых вариантов, при требованиях отраслевых технических условий не менее 60 МПа. Полученные результаты предназначаются для разработки производственного регламента изготовления фанеры с областью применения, где имеются ограничения по горючести и водостойкости. В работе получены выводы по рецептуре огнезащитного состава в связи с условиями образования фанеры на фенолоформальдегидном клее и рекомендации по организации производства трудногорючей фанеры с дополнительными технологическими операциями и оборудованием узла пропитки шпона и его сушки после пропитки раствором антипирена с тем с максимальным приближением к действующему режиму изготовления стандартной фанеры.

Ключевые слова: фанера, шпон, огнезащита, амидофосфат, пропитка, фенолоформальдегидная смола.

**Leonovich A.A., Zakharov S.S.** Modification of veneer by amidophosphate for the manufacture of fire-resistant plywood. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehneskoj Akademii*, 2019, is. 227, pp. 260–270 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2019.227.260-270

The aim of the work was to modify the birch veneer with amidophosphate so that fire-proof water-resistant plywood could be produced from it according to the generally accepted technology. The method of study is based on the reception of impregnation of veneer with flame retardant- aqueous solution amidophosphate in two versions – capillary treatment and diffusion impregnation. The influence of impregnation temperature and duration at variable concentration of impregnating solution was studied. As a result of the work, the influence of parameters in the form of linear effects and interaction effects on the content of absolute dry flame retardant is established. Using correlation dependences and desirability function it became possible to obtain plywood characterized by the absence of self-combustion and decay

when removing the ignition source with a loss of weight of 4.4–5.9% at the level of treatment in the range of 14.5–23.5% of dry flame retardant content. In this case, the strength of the manufactured plywood samples is satisfactory, for example, the bending strength is 77–100 MPa for the studied variants, with the requirements of industry specifications of at least 60 MPa of at least 60 MPa. The results obtained are intended to develop industrial-strength regulation for manufacture of plywood for various applications where there are restrictions on Flammability and water resistance. This paper has presented insights on the formulation of a flame retardant in connection with the conditions of formation of a phenol-formaldehyde plywood adhesive and recommendations on the organization of production of hard combustible plywood with additional technological operations and equipment of the node impregnation of veneer and drying after the impregnation with a solution of flame retardant with the maximum approximation to the current mode of production of standard plywood.

**Key words:** plywood, veneer, fire protection, amidophosphate, impregnation, phenol-formaldehyde resin.

---

**ЛЕОНОВИЧ Адольф Ануфриевич** – заведующий кафедрой технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор технических наук, профессор. SPIN-код: 1378-5709.

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

**LEONOVICH Adol'f A.** – DSc (Technical), Professor, Head of the department of wood and cellulose composite materials technology at St.Petersburg State Forest Technical University. SPIN-код: 1378-5709.

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

**ЗАХАРОВ Сергей Сергеевич** – специалист по учебно-методической работе кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

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

**ZACHAROV Sergey S.** – PhD (Technical), specialist in educational and methodical work of the department of wood and cellulose composite materials technology at St.Petersburg State Forest Technical University.

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