

**А.А. Леонович, Е.А. Свиридо, М.Г. Глазунова**

**ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
В СОЗДАНИИ МОНОСТРУКТУРНЫХ  
ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ**

*Введение.* Органические вещества в принципе горючи. Древесноволокнистые плиты (ДВП) относятся по ГОСТ Р 53292–2009 к нормально- или сильногорючим материалам, в зависимости от рецептуры и плотности. Получившие приоритетное развитие ДВП средней плотности (ДВП СП), определяемые также, как плиты моноструктурные волокнистые ПМВ или MDF (Medium density fiberboard), в таких областях использования, как строительство и транспорт в объектах конкретного назначения, должны обладать пониженной горючестью с классификацией в отношении пожарной безопасности по НПБ 251–98.

Антипирены, вводимые в древесное волокно, существенным образом влияют на технологию и эксплуатационные свойства [Леонович, 2008; Lopez, 1995; Gasparik, 2017]. В силу этого на начальной стадии создания плит, когда все многообразие факторов (вид и свойства связующего, режим изготовления, задаваемые физико-механические параметры материала) связано с изучаемым антипиреном, его химической природой, кислотностью, реакционной способностью, требуется малозатратный подход, который после аналитического изучения рынка мог бы привести к созданию огнезащищенных ДВП СП (ОДВП СП). Такие работы проводятся, но оптимальный выбор из сотен известных антипиренов еще остается актуальной задачей. В частности, возможность использования фосфонатов для получения ОДВП СП не изучена, тогда как принципиально новый вид фосфорсодержащего антипирена может оказаться экономически и технически приемлемым и предопределить решение вопроса об их промышленном производстве [Леонович, Свиридо, 2019].

Наше внимание привлекла гидроксиэтилидендифосфовая кислота (ГЭДФ)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$  и созданный и запатентованный финской фирмой на ее основе антипирен Palonot [Kukkonen, 2017]. При выборе связующего для огнезащищенных плит опирались на исследование [Васильев и др., 2011].

Цель нашего исследования – получение данных по огнезащитающей способности фосфонатов и влиянию антипирена Palonot на изготовление и основные показатели ОДВП СП, с тем чтобы полученные данные использовать в дальнейшей разработке технологии и оценке пожароопасности на образцах опытно-промышленной выработки и освоении производства.

*Методика исследования.* Для получения ОДВП СП использовали меламиокарбамидоформальдегидное связующее, промышленно выработанное древесное волокно (смесь осины и березы) и метод трехфакторного планирования эксперимента. Изготавливали образцы на пилотной установке кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов с использованием прессы марки «АКЕ mariannelund» с дистанционными ограничителями толщиной 10 мм. Температура греющих плит фиксировалась на уровне  $(200 \pm 2)$  °С. Варьировались факторы согласно плану 23 (нижний и верхний уровень): 1. удельная продолжительность прессования ( $t_{\text{прес}}$ ) – 0,3 и 0,6 мин/мм толщины готового образца; 2. массовая доля антипирена по абс. сух. веществу ( $M_a$ ) – 18 и 22 %; 3. массовая доля связующего по абс. сух. веществу ( $M_{\text{св}}$ ) – 11 и 15 %. Испытывали образцы по стандартным методикам ГОСТ 10633–2018. В качестве параметров приняли прочность при изгибе  $\sigma_{\text{изг}}$ , модуль упругости  $E_{\text{упр}}$ , набухание  $N_n$  с уменьшением размера образцов до 50×50 мм. Горючесть определяли в «огневой трубе» по ГОСТ 12.1.044–84, фиксировали потерю массы образцами в результате испытания, а также продолжительность самостоятельного горения и тления.

Линейные эффекты и эффекты взаимодействия факторов в их влиянии на параметры плит получали с помощью экспериментально-статистической модели в виде уравнения регрессии с кодированными переменными ( $x$ ):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3. \quad (1)$$

Число параллельных образцов  $n = 5$  при  $P = 0,9$ . Матрица планирования ПФЭ  $2^3$  состояла из восьми вариантов с дополнительными испытаниями образцов в центре плана. Воспроизводимость проверяли для каждого параметра плит с помощью критерия Кохрена, используя данные факторного эксперимента. Оценки однородных дисперсий усредняли с получением  $S^2_{\text{воспр}}$ .

Коэффициенты уравнения регрессии вычисляли скалярным произведением столбца  $y$  на соответствующий столбец матрицы  $x_j$  (все 7, включая фиктивную переменную  $x_0 = +1$ , в уравнении (1) перед коэффициентом  $b_0$  она опускается). Для установления значимости коэффициентов  $b_i$  вычисляли оценку дисперсии, с которой они определяются  $s^2_b$ , путем деления  $s^2_{\text{воспр}}$  на число вариантов  $N = 8$  (число строк в матрице). Коэффициент значим, если  $|b| > s_b t$ , где  $t$  – значение критерия Стьюдента. Незначимые коэффициенты исключали.

Сравнивая экспериментальные и расчетные значения функции отклика в каждом варианте, проверяли адекватность уравнения по расчетному критерию Фишера  $F_p$  как частного от деления  $s^2_{\text{ад}}$  на  $s^2_{\text{воспр}}$ . Дисперсия адекватности

$$s^2_{\text{ад}} = \frac{1}{N - B} \sum_{j=1}^N (y_{jэ} - y_{jр})^2, \quad (2)$$

где  $B$  – число коэффициентов регрессии, включая  $b_0$ , оставшихся после проверки их значимости;  $y_{jэ}$  и  $y_{jр}$  – экспериментальное и расчетное значение функции отклика в  $j$ -м опыте;  $N = 8$  – число вариантов опытов.

Если  $F_p < F$ , уравнение считается адекватным. Переходили к уравнению с натуральными переменными. При оценке водостойкости константу процесса набухания в интегральном виде определяли по формуле

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{N_n^{\text{max}}}{N_n^{\text{max}} - N_n^{\tau}}. \quad (3)$$

*Результаты исследования.* Параметры изготовления образцов  $\bar{u}$  нормировали к плотности  $\rho = 700 \text{ кг/м}^3$ , что обеспечивало большую сравнительность вклада факторов в обеспечение качества ОДВП СП. Результаты испытаний образцов по вариантам полного факторного эксперимента  $2^3$  приведены в табл. 1.

Скорректированные после проверки значимости коэффициентов уравнения проверили на адекватность, формула (2), используя критерий Фишера для изучаемых параметров, везде  $F_p < F$ :

Параметр	$\sigma_{\text{изг}}$	$E_{\text{упр}}$	$\Delta t$	$N_n$
$s^2_{\text{ад}}$	1,37	0,2	0,92	2,97
$F_p$	1,19	1,6	0,4	2,71
$F$	2,961	2,827	3,074	3,074

Таблица 1

**Прочность и горючесть образцов по вариантам**  
**Strength and Flammability of the samples according to the options**

Номер варианта $j$	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при изгибе		Модуль упругости		Горючесть	
		$\sigma_{изг}$ , МПа	$s_j^2$	$E_{упр}$ , ГПа	$s_j^2$	$\Delta m$ , %	$s_j^2$
1	719,89	30,78	2,34	1,44	0,09	11,83	0,13
2	713,34	27,80	1,13	3,35	0,12	8,51	0,25
3	711,53	39,07	13,86	2,95	0,12	9,03	0,07
4	716,20	33,33	13,09	2,56	0,07	10,55	0,25
5	700,79	47,20	9,35	4,44	0,18	8,63	0,13
6	692,05	40,07	2,08	3,63	0,20	8,05	1,09
7	780,11	40,84	12,46	3,35	0,12	10,93	0,72
8	701,02	35,42	4,13	1,80	0,10	9,70	0,06

Для интерпретации полученных результатов совместно рассмотрим полученные уравнения регрессии с натуральными переменными ( $X$ ), сосредоточив внимание на коэффициентах:

$$\sigma_{изг} = -197,41 - 17,73X_1 + 15,50X_2 + 12,09X_3 - 0,77X_2X_3; \quad (4)$$

$$E_{упр} = -50,95 + 49,13X_1 + 2,73X_2 + 2,41X_3 - 1,26X_1X_2 - 1,63X_1X_3 - 0,11X_2X_3; \quad (5)$$

$$N_{н} = 524,93 - 156,67X_1 - 23,10X_2 - 19,96X_3 + 7,83X_1X_3 + 1,11X_2X_3; \quad (6)$$

$$\Delta m = 40,41 + 19,53X_1 - 1,97X_2 - 2,11X_3 - 1,73 X_1X_2 + 0,15X_2X_3. \quad (7)$$

Плотность образцов не является функцией отклика. С повышением содержания антипирена прессуемая масса волокна пластифицируется, но дистанционные планки не позволяют изменять объем готовой плиты, т. е. упрессовки не происходит. Пластификация волокна антипиреном благодаря аминогруппам положительно сказывается на качестве образцов в отношении прочности при изгибе: Увеличение доли антипирена способствует также и повышению модуля упругости плит. Неоднозначно проявляется влияние антипирена на водостойкость, поскольку исходные антипирены водорастворимы. Превращения при горячем прессовании переводят их частично в водонерастворимое состояние, но вследствие деструкции парное взаимодействие факторов продолжительности прессования и массовой доли связующего способствует повышению набухания. В данном экспери-

менте, в отличие от производственной практики, гидрофобизатор не использовали, чтобы получить информацию по влиянию только изучаемых факторов на основные параметры плит. Роль гидрофобизатора общеизвестна.

Задавая продолжительность прессования 3 и 6 мин (режим 0,3 и 0,6 мин/мм), основывались именно на стремлении углубить превращение компонентов антипирена, что могло сказаться на превращении древесного волокна [Леонович, Шелоумов, 2010]. Режим по времени превышал принятый в производстве штатный режим, что привело к некоторому превышению деструктивных процессов над развитием межволоконного взаимодействия. На рис. 1 приведена зависимость прочности от продолжительности прессования по уравнениям (4) и (5) для массовой доли связующего 11% и двух уровней антипирена. Это позволяет выявить роль антипирена Palonot в создании структуры материала. При 18% обеспечивается рост модуля упругости, но при избытке (22%), когда для взаимодействия с древесным комплексом нет вакансий и он выступает чужеродным включением с низкой собственной когезионной прочностью, эффект начинает затухать. Прочность при изгибе с длительным горячим прессованием несколько снижается также из-за превращений деструктивного характера. Из уравнения (4) следует также зависимость  $\sigma_{изг}$ , кроме собственно продолжительности прессования  $X_1$ , от сочетания с другими факторами.

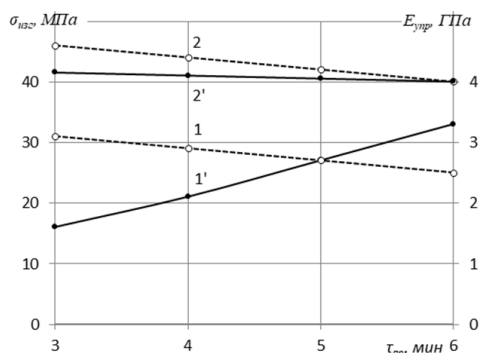


Рис. 1. Зависимость прочности от продолжительности прессования ОДВП СП при массовой доле антипирена: 1 – 18%; 2 – 22% (светлые кружки –  $\sigma_{изг}$ ; черные точки –  $E_{упр}$ )

Fig. 1. The dependence of strength on the duration of pressing fire-proof MDF at the mass fraction of the flame retardant: 1 – 18%; 2 – 22% ( $\sigma_{изг}$  – light mugs;  $E_{упр}$  – black dots)

Если прочность при изгибе с ростом продолжительности прессования (за пределами, общепринятыми в производстве) несколько снижается вследствие деструкции компонентов, то модуль упругости при ограниченном расходе антипирена не более 18% растет из-за развития сшивок благодаря связующему и химическим реакциям антипирена. Во избежание снижения общей прочности плит при назначении режима оптимизацию процессов можно решать с использованием функции желательности, при обязательном учете масштабного фактора, если переходить к промышленному производству.

В рамках факторного пространства в оценке качества ОДВП СП по прочности приняли решение о назначении дифференцированной доли связующего в композиции плиты. Выбор расхода определяется областью использования продукции. Так, для изготовления плит общего назначения по EN 622-5 ( $\sigma_{изг}$  не менее 22 МПа) массовая доля связующего в технологии может составлять 11%, а антипирена 20%. Для продукции, отвечающей требованиям к конструкционным материалам ( $\sigma_{изг}$  не менее 27 МПа), следует принять значение для связующего 15%, а антипирена 22%.

Что же касается горючести в «огневой трубе», то лучшие результаты отвечают содержанию антипирена 22%, однако поскольку и при меньшем содержании антипирена 18% самостоятельное горение после удаления источника зажигания отсутствует, а потеря массы после испытания меньше допустимых 20%, то вопрос о рациональном расходе антипирена в промышленной технологии для плит строительного назначения должен решаться по испытаниям в шахтной печи по ГОСТ 30244–94 или с учетом требований потребителя. Следует также учесть влияние антипирена на токсичность продуктов горения и дыма в условиях возможного пожара. Такой информации по ОДВП СП нет, и она может быть получена на большеформатных образцах опытно-промышленной выработки испытанием на сертифицированных установках.

Относительно явления набухания образцов в воде имеет смысл рассматривать только сравнительное влияние антипирена на показатель, поскольку для чистоты эксперимента гидрофобизатор не использовался. Кинетика набухания приведена на рис. 2 для образцов 2, 3, 5, изготовленных с использованием верхнего уровня значений: прессование 0,6 мин/мм, связующее 15%, антипирен 22%. При погружении образцов в воду процессы поглощения воды и набухания происходят почти мгновенно, при заполнении макропор в структуре плит вне зависимости от рецептуры. По истечении двух часов процессы стабилизируются и подчиняются определенной

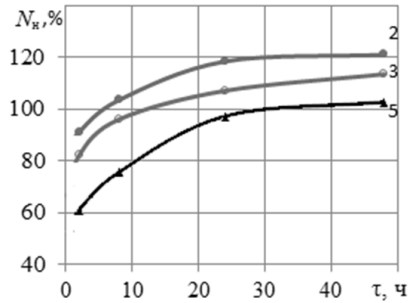


Рис. 2. Набухание образцов в воде (обозначение в тексте)  
 Fig. 2. Swelling of the samples in water (denoted in the text)

Таблица 2

**Кинетика набухания и формостабильность образцов по вариантам**  
**Swelling kinetics and shape stability of samples by variants**

Номер варианта	B, %, через		$k_B$	$N_n$ , %, через		$k_N$	$\Phi$
	2 ч	48 ч		2 ч	48 ч		
1	181,1	257,6	0,017	86,2	123,9	0,018	1,06
2	189,3	251,9	0,020	91,3	121,1	0,021	1,05
3	143,7	233,6	0,014	61,2	102,9	0,014	1
4	159,9	238,2	0,016	76,4	118,0	0,015	0,94
5	190,9	227,5	0,025	82,3	113,6	0,020	0,8
6	187,7	225,5	0,026	73,5	117,9	0,019	0,73
7	147,5	217,1	0,021	64,6	129,2	0,012	0,57
8	181,2	223,5	0,024	80,9	123,4	0,015	0,63

закономерности. Это отражено на рис. 2, где начальная стадия не показана. Отметим, что имеет смысл оценивать только изменение толщины образца как величины, обусловленной направлением прессования и возникающими в материале остаточными напряжениями.

Характеристической является степень максимального набухания, отражающая равновесное состояние системы «вода – модифицированный древесный субстрат». Здесь также проявляется роль изучаемых факторов.

Константа процесса набухания  $N_n$  (табл. 2) показала, что антипирен способствует формостабильности\* образцов (Ф). Это может быть обусловлено, как и в отношении роста прочности, сшивающим взаимодействием при горячем прессовании его функциональных групп с гидроксильными группами древесного комплекса.

Формостабильность определенным образом соотносится с прочностью при изгибе и модулем упругости образцов. Для каучуков была установлена прямая связь густоты сшивок при вулканизации со степенью набухания [Treloar, 1970]. Однако применительно к ДВП такая зависимость не обсуждалась в качестве приема для установления степени развития межволоконного взаимодействия за счет химических сшивок. Исследование в этом направлении представляется интересным. Мы проверили корреляцию между соответствующими величинами (рис. 3). Значение коэффициента корреляции  $r = 0,49$  показывает, что набухание наполовину угнетается теми же причинами, которые обеспечивают показатель упругости плит в связи с межволоконным развитием.

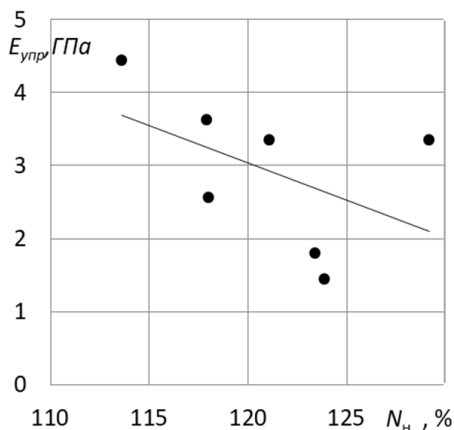


Рис. 3. Корреляция между равновесным набуханием и модулем упругости образцов

Fig. 3. Correlation between the equilibrium swelling and the modulus of elasticity of samples

\* Под формостабильностью понимаем степень устойчивости размеров – набухание на единицу поглощенной воды.



*Выводы.* Таким образом, поисковые исследования показали возможность изготовления огнезащищенных древесноволокнистых плит средней плотности с использованием антипирена на основе гидроксипропилдиметилфосфоновой кислоты и меламинакарбамидоформальдегидного связующего. Плиты отвечают по прочности требованиям действующих стандартов на плиты общего назначения или на конструкционные плиты, как функция от задаваемой рецептуры, и успешно выдерживают испытания в «огневой трубе». Получены уравнения регрессии зависимости показателей плит от трех основных факторов (прессования, связующего и антипирена), с использованием которых в первом приближении можно варьировать их свойства, чтобы в дальнейшем при введении масштабного фактора в производственных условиях минимизировать расход компонентов и оптимизировать режим прессования по желанию потребителей и областей конкретного применения материала.

### Библиографический список

*Васильев В.В., Леонович А.А., Шелоумов А.В., Рабыш А.А., Быстрова В.В.* Изготовление слабогорючих древесностружечных плит на трех видах связующего // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2011. Вып. 197. С. 186–193.

*Леонович А.А.* Теоретические основы и методы изготовления огнезащищенных древесноволокнистых плит: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03. Л.: ЛТА, 1979. 422 с.

*Леонович А.А., Свиридо Е.А.* Использование гидроксипропилдиметилфосфоновой кислоты в снижении горючести древесных плит // Системы. Методы. Технологии. 2019. 4 с.

*Леонович А.А., Шелоумов А.В.* Исследование превращений компонентов древесных плит // Химия растительного сырья. 2010. №: 2. С. 169–176.

*Леонович А.А.* Новые древесноопилитные материалы. СПб.: Химиздат, 2008. 160 с.

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

*Gasparik M.* Flammability characteristics of thermally modified Oak wood treated with a fire retardant, 2017. 17 p.

*Lopez R.* Composition and method for making fire-retardant materials: pat. 5389309, USA, 1995. 24 p.

*Treloar L.R.G.* Introduction to polymer science. London & Winchester: Wykeham publications LTD, 1970. 238 p.

### References

*Vasilyev V.V., Leonovich A.A., Sheloumov A.V., Rabysh A.A., Bystrova V.V.* The making of weakinflammable wood particle boards on the three kinds of adhesive. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2011, is. 197, pp. 186–193. (In Russ.)

*Leonovich A.A.* Teoreticheskiye osnovy i metody izgotovleniya ognезashchishchennykh drevesnovoloknistykh plit: dis. ... d-ra tekhn. nauk: 05.21.03. L.: LTA. 1979. 422 p. (In Russ.)

*Leonovich A.A., Svirido E.A.* Ispolzovaniye gidroksietilidendifos-fonovoy kisloty v snizhenii goryuchesti drevesnykh plit. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*, 2019. 4 p.

*Leonovich A.A., Sheloumov A.V.* Issledovaniye prevrashcheniy komponentov drevesnykh plit. *Khimiya rastitel'nogo syria*, 2010, no. 2, pp. 169–176.

*Leonovich A.A.* New wood board materials. SPb.: Khimizdat, 2008. 160 p.

*Gasparik M.* Flammability characteristics of thermally modified Oak wood treated with a fire retardant, 2017. 17 p.

*Lopez R.* Composition and method for making fire-retardant materials: pat. 5389309, USA, 1995. 24 p.

*Treloar L.R.G.* Introduction to polymer science. London & Winchester: Wykeham publications LTD, 1970. 238 p.

Pat. FI 127667B. Finland, MKI S09 K21 / 00 fire retardant PALONOT Oy. J. Kukkonen, T. Nissinen; declared 03/09/2017; publ. 09/10/2018 41 c.

*Материал поступил в редакцию 25.09.2020*

---

**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. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.232.233-243

Антипирен на основе гидроксипропилендифосфоновой кислоты вводили в древесное волокно (смесь березы и осины), массу обрабатывали меламинокарбамидоформальдегидным связующим, формировали ковер и прессовали огнезащитные древесноволокнистые плиты средней плотности. С использованием экспериментально-статистических моделей изучали влияние продолжительности прессования, содержания антипирена и связующего на свойства плит по показателям прочности при изгибе, модулю упругости, набуханию и горючести. Проведен анализ и показана на уровне требований стандартов возможность изготовления плит общего назначения или конструкционных пониженной горючести путем варьирования в установленных пределах рецептурными и технологическими факторами.

**Ключевые слова:** древесноволокнистые плиты, трехфакторный эксперимент, антипирен, гидроксипропилендифосфоновая кислота, меламинокарбамидоформальдегидное связующее, горючесть, прочность, набухание, экспериментально-статистическая модель.

---

**Leonovich A.A., Svirido E.A., Glazunova M.G.** Exploratory research in the creation of mono-structured low-combustibility fibreboards. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2020, is. 232, pp. 233–243 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.232.233-243

A fire retardant based on hydroxyethylidene diphosphonic acid was introduced into wood fiber (a mixture of birch and aspen), the mass was treated with a melamine-carbamide-formaldehyde binder, a carpet was formed, and fire-resistant medium-density fiberboards were pressed. Using experimental statistical models, we studied the effect of pressing duration, fire retardant and binder content on the properties of plates in terms of flexural strength, modulus of elasticity, swelling and flammability. The analysis is carried out and the possibility of manufacturing plates of general purpose or structural low combustibility by varying prescription and technological factors within the established limits is shown at the level of standards requirements.

**Key words:** fibreboard, three-factor experiment, fire retardant, hydroxyethylidene diphosphonic acid, melaminocarbamide-formaldehyde binder, flammability, strength, swelling, experimental statistical model.

---

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

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

**LEONOVICH Adolf 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

**СВИРИДО Ефим Александрович** – магистрант Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова.

194021, Институтский пер. 5, Санкт-Петербург, Россия.

**SVIRIDO Efim A.** – Masters student, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia.

**ГЛАЗУНОВА Маргарита Геннадьевна** – магистрант Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова.

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

**GLAZUNOVA Margarita G.** – Masters student, St.Petersburg State Forest Technical University.

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