

УДК 674.817-41

ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОРАМИДА ФКМ

© *А.А. Леонович, д-р техн. наук, проф.*

А.В. Шелоумов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

С.-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова,
Институтский пер., д. 5, г. С.-Петербург, Россия, 194021

E-mail: wood-plast@mail.ru

Повышение эффективности огнезащитных средств возможно за счет увеличения доли рабочих элементов в их составе, при этом требуется исключить возможность негативного действия на свойства и технологию изготовления древесных плит.

Целью работы было использование фосфорамида ФКМ – продукта с повышенным содержанием фосфора, получаемого конденсацией дигидрофосфата аммония с карбамидом в присутствии фосфорной кислоты, взамен известного антипирена – амидофосфата (КМ). Требовалось оптимизировать параметры закрепления антипирена ФКМ в древесноволокнистых плитах (ДВП) с одновременным улучшением качества плит.

Синтезированный ФКМ содержал подобранное на основе синергизма соотношение фосфора и азота, имел оптимальную по условиям образования плит кислотность и высокую концентрацию рабочего раствора. Синтетическое связующее не использовалось, межволоконное взаимодействие обеспечивалось термической обработкой отпрессованных плит непосредственно после горячего прессования.

Древесное волокно листовных пород древесины, полученное на дефибраторе в ООО «Шекснинский КДП», обрабатывали воздушным распылением двумя антипиренами: ФКМ и КМ. Расход 50 %-го водного раствора антипиренов назначали исходя из заданной массовой доли фосфора в абс. сух. волокне 3 %. ДВП толщиной 3,2 мм прессовали при температуре 200 °С, максимальном давлении 5,5 МПа в течение 4,5 мин с последующей термической обработкой при температуре 160 °С в течение 30...210 мин. Измельченные образцы плит экстрагировали холодной и горячей водой, диэтиловым эфиром.

Прочность при изгибе образцов ДВП с ФКМ – 74,8...78,4 МПа, разбухание в воде –17,5...20,0 %, потеря массы при огневых испытаниях – 13,3...14,5 % без самостоятельного горения.

Установлено, что антипирен ФКМ может быть использован для изготовления огнезащитных ДВП по сухому способу без применения синтетических связующих, при этом плиты характеризуются повышенными плотностью и прочностью и не содержат свободного формальдегида. Сохранение тепла плитами горячего прессования после непосредственной 30-минутной термической обработки является достаточным условием для достижения ими показателей физико-механических свойств на уровне нормативных требований к конструкционным влагостойким плитам с образованием прочно связанного огнезащитного комплекса.

Ключевые слова: амидофосфат, антипирен, горючесть, древесноволокнистые плиты, модифицирование, фосфорамид, эмиссия формальдегида.

Известно, что для изготовления огнезащищенных древесноволокнистых плит (ДВП) по сухому способу (ОДВПс) наиболее целесообразно использовать фосфоразотсодержащие антипирены переменной кислотности. На практике хорошо себя зарекомендовал амидофосфат (КМ) [3, 5]. Кроме эффективного снижения горючести материала, КМ активно участвует в межволоконном взаимодействии, выполняя функции пластификатора в начальной стадии прессования и сшивающего агента при его завершении. Поэтому возможно получение ОДВПс без синтетических связующих, при мягком режиме горячего прессования с послепрессовой сокращенной термической обработкой плит (60...90 мин). Относящийся к этой же группе антипиренов фосфорамид (условное название ФКМ) содержит больше фосфора и синтезируется при более низкой температуре. При этом отсутствует экзотермический разогрев реакционной смеси, снижается пенообразование, сокращается продолжительность синтеза на 20...40 % [6].

Цель наших исследований – изучить возможность изготовления ОДВПс с использованием ФКМ.

Для изготовления плит применяли древесное волокно (береза – 80 %; осина – 20 %; степень помола 12 °ШР), предоставленное ООО «Шекснинский КДП» (г. Шексна Вологодской области). В качестве антипирена использовали ФКМ, содержащий 17,2 % фосфора и 23,4 % азота, что обеспечивало атомное соотношение азот : фосфор (N/P), равное 3, и рН 4,5; КМХ, включающий амидофосфат КМ (ТУ 2499-001-05091160–2012) и хлорид аммония NH_4Cl (ГОСТ 3773–72) в массовом соотношении 20 : 1 и содержащий 15,7 % фосфора, 22,5 % азота и 3,2 % хлора.

Антипирен ФКМ синтезировали из $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (ГОСТ 6691–77), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ГОСТ 3771–74) и H_3PO_4 (ГОСТ 6552–80). В качестве гидрофобизатора применяли парафин нефтяной твердый (ГОСТ 23683–89).

На воздушно-сухое древесное волокно последовательно распыляли 50 %-й раствор антипирена и расплав парафина. При выборе уровня обработки волокна антипиренами исходили из массовой доли фосфора в плите 3 %, что для ФКМ и КМХ соответственно составляло 21,1 и 22,2 % от массы волокна по абс. сух. веществам. Расход парафина – 1,5 % от массы абс. сух. волокна. Обработанное волокно сушили при температуре 80 °С до относительной влажности 4...6 %. Волокнистый ковер формировали в лабораторной вакуум-формирующей машине (форма размерами 200 × 200 мм. Плиты толщиной 3,2 мм прессовали при температуре 200 °С и максимальном давлении 5,5 МПа в течение 4,5 мин и сразу подвергали термической обработке при температуре 160 °С в течение 30 и 60 мин. Готовые образцы ОДВПс кондиционировали в течение 3 сут.

Плотность ρ , разрушающее напряжение при статическом изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, водопоглощение ΔW и разбухание в воде ΔS и образцов ОДВПс определяли по ГОСТ 19592–80. Горючесть (продолжительность самостоятельного горения) $\tau_{\text{с.г}}$ образцов плит определяли экспресс-методом «огневой трубы». При

этом регистрировали относительную потерю массы Δm и $\tau_{с.г.}$. Эмиссию CH_2O из образцов ОДВПс определяли фотометрически баночным методом WKI с ацетилацетоном на микрофотоколориметре МКМФ-1 (ТУ 64-1-3445–80).

Показатель pH водных вытяжек измельченных образцов ОДВПс определяли методом холодного экстрагирования по ГОСТ 12523–77 на pH-метре-милливольтметре типа pH-673M (ТУ 25-05.2757–81). Измельченные образцы ОДВПс подвергали исчерпывающему экстрагированию холодной (гидро модуль 1 : 200 в течение 1 сут) и горячей (1 : 50; 1 ч) водой, этиловым эфиром (1 : 40; 8 ч). После экстрагирования навески высушивали при температуре 65 °С в течение 6 ч.

Фосфор в образцах определяли на фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ4.2 (ТУ 3-3.1766–82) в виде фосфорно-молибденового комплекса, образующегося при реакции $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с фосфат-ионом, полученным путем окисления фосфорсодержащего вещества смесью HClO_4 и HNO_3 [1], азот – титрованием в виде NH_3 после разрушения азотсодержащего вещества концентрированной H_2SO_4 в присутствии катализаторов по методу Кьельдаля [2].

Результаты испытаний образцов ОДВПс приведены в табл. 1.

Благодаря пластифицирующему эффекту огнезащитных средств плотность плит при стандартном давлении прессования существенно возросла, тогда как контрольные образцы (без антипиренов) характеризуются более

Таблица 1

Показатели физико-механических свойств и горючесть образцов ОДВПс в сравнении с нормативными требованиями к другим плитам

Образец	Анти-пирен	Продолжительность термической обработки, мин	ρ , кг/м ³	$\sigma_{изг.}$, МПа	ΔW ,	ΔS ,	Δm ,	$\tau_{с.г.}$, с
					%			
ОДВПс	ФКМ	30	1134	78,4	21,4	17,5	13,3	0
		60	1127	74,8	20,4	20,0	14,5	0
	КМХ	30	1113	59,0	21,0	20,9	11,8	0
		60	1121	59,7	18,3	15,9	13,0	0
ДВП*	–	–	Не норм.	≥ 23	Не норм.	≤ 35	Не норм.	Не норм.
MDF**:	–	–	Не норм.		Не норм.		Не норм.	Не норм.
MDF				≥ 23		≤ 35		
MDF.H				≥ 27		≤ 30		
MDF.LA				≥ 29		≤ 35		
MDF.HLS				≥ 34		≤ 30		

* Требования к плитам производства РФ по ГОСТ Р 53208–2008.

** Требования к плитам производства стран ЕС по EN 622-5–2006: MDF – плиты общего назначения; MDF.H – плиты общего назначения влагостойкие; MDF.LA – плиты конструкционные; MDF.HLS – плиты конструкционные влагостойкие.

низкой плотностью ($\approx 960 \text{ кг/м}^3$), их качество резко падает, поэтому сравнивать их по прочности не имеет смысла. В табл. 1 также приведены нормативные требования к другим плитам.

Увеличение продолжительности термической обработки плит с КМХ улучшает их водостойкость, причем снижения прочности образцов при этом не отмечено. При использовании ФКМ для получения ОДВПс прочность при изгибе увеличивается на 27...32 % по сравнению с образцами плит, содержащими КМХ, водостойкость остается приблизительно на том же уровне. Однако увеличение продолжительности термической обработки до 60 мин не вызывает улучшения их показателей, что свидетельствует о достаточности проведения термической обработки в течение 30 мин.

Сравнение показателей физико-механических свойств образцов ОДВПс, содержащих ФКМ, с требованиями, предъявляемыми к ДВП (ГОСТ Р 53208–2008) и аналогичным им MDF общего назначения (EN 622-5–2006), показывает, что полученные плиты имеют прочность более чем в 3 раза выше, а разбухание почти в 2 раза ниже, чем стандартные материалы. Более того, показатели образцов ОДВПс толщиной 3,2 мм, изготовленных с использованием ФКМ, значительно превышают показатели конструкционных влагостойких MDF (MDF.HLS) толщиной 2,5...4,0 мм. Улучшение качества обусловлено как повышенной плотностью образцов, так и собственными свойствами плит. Вклад последнего фактора более существенен.

Полученные плиты выдерживают испытания на горючесть, потеря массы всех испытанных образцов не превышает 20 % при отсутствии самостоятельного горения и тления. Таким образом, введение в волокно огнезащитных средств (ФКМ и КМХ) в количестве 3 % по фосфору обеспечивает выполнение условий огнезащитности получаемых плит по данному методу испытания на горючесть.

Использование антипиренов ФКМ и КМХ для изготовления ОДВПс без синтетических связующих позволяет получить плиты, не выделяющие CH_2O даже на фоновом уровне. Это объясняется тем, что на стадии горячего прессования плит образующийся при превращениях антипирена NH_3 в эквимольном соотношении взаимодействует с выделяющимся при деструкции древесинного вещества CH_2O с получением гексаметилентетрамина (уротропина) [4]. Эмиссия CH_2O из полученных ОДВПс при испытании образцов по методу WKI отсутствует. На этом основании по токсичности данные плиты относятся к европейскому классу эмиссии E0 по EN 13986–2004.

Для того чтобы установить факт взаимодействия ФКМ с древесным комплексом в процессе образования плиты, определяли содержание фосфора и азота в образцах ОДВПс различной продолжительности термической обработки, подвергнутых экстрагированию различными способами (табл. 2). Расчетная массовая доля фосфора в древесном волокне составляла 3,00 %, азота – 4,05 %. Некоторое повышение содержания фосфора в образцах с увеличением

Таблица 2

Изменение содержания фосфора и азота (%) в модифицированных ОДВПс при экстрагировании

Продолжительность термической обработки, мин	Массовая доля фосфора				Массовая доля азота			
	до экстрагирования	после экстрагирования		диэтиловым эфиром	до экстрагирования	после экстрагирования		этиловым эфиром
		водой				холодной	горячей	
		холодной	горячей					
0	2,86	0,37	0,31	2,74	3,37	0,97	0,71	3,49
30	2,95	0,44	0,36	2,81	2,70	1,35	1,22	2,85
60	3,02	0,52	0,40	2,85	2,49	1,77	1,48	2,68
210	3,21	1,31	0,83	3,10	3,81	3,44	3,30	3,76

продолжительности термической обработки вызвано потерей массы, относящейся к органической части препаратов, тогда как уменьшение содержания азота при термической обработке образцов обусловлено дальнейшими превращениями антипирена ФКМ с образованием и выделением аммиака.

С увеличением продолжительности термической обработки степень удержания рабочих элементов в образцах при экстрагировании холодной и горячей водой возрастает, причем в материале в большей степени удерживается азот, а не фосфор (табл. 3). В среде нейтрального растворителя в образцах практически полностью сохраняются «рабочие» элементы огнезащитного состава.

Атомное соотношение N/P в образцах определяли по отношению массовых долей рабочих элементов в материале, отнесенных к их атомным массам. Атомное соотношение N/P в образцах ОДВПс, подвергнутых термической обработке в течение 30...60 мин, несколько ниже исходного и составляет 1,8...2,0, что объясняется частичной потерей азота в виде аммиака.

В экстрагированных водой образцах атомное соотношение N/P значительно выше, чем в исходных, в связи с более высокой степенью удержания азота по сравнению с фосфором. При этом с увеличением продолжительности

Таблица 3

Характеристики образования прочно связанного огнезащитного комплекса в модифицированных ОДВПс

Продолжительность термической обработки, мин	рН водной вытяжки	Степень удержания при экстрагировании, % от исходного						Атомное соотношение N/P			
		водой			диэтиловым эфиром	до экстрагирования	после экстрагирования				
		холодной		горячей			водой		диэтиловым эфиром		
		N	P				холодной	горячей			
0	6,35	28,8	12,9	21,1	10,8	95,4	95,8	2,61	5,81	5,07	2,82
30	4,76	50,0	14,9	45,2	12,2	96,1	95,3	2,03	6,79	7,50	2,25
60	3,92	71,1	17,2	59,4	13,3	98,1	94,4	1,83	7,54	8,19	2,08
210	2,04	90,3	40,8	86,6	25,9	98,7	96,6	2,63	5,82	8,80	2,69

термической обработки соотношение N/P в этих образцах возрастает. В образцах ОДВПс, подвергнутых длительной термической обработке, при экстрагировании холодной водой удерживается 40 % фосфора и 90 % азота, что свидетельствует о высокой степени взаимодействия огнезащитного средства с древесным комплексом.

При экстрагировании образцов ОДВПс этиловым эфиром механического извлечения ФКМ из материала не происходит, т. е. практически весь антипирен в ОДВПс находится в связанном состоянии. Связь огнезащитного средства с древесным комплексом является слабой и подвергается гидролизу даже при экстрагировании образцов холодной водой. Повышение степени удержания рабочих элементов при термической обработке указывает на наличие более сильного взаимодействия антипирена с компонентами волокна, что делает образовавшийся комплекс устойчивым к действию как холодной, так и горячей воды.

Таким образом, древесноволокнистые плиты высокой плотности, полученные по сухому способу изготовления с использованием ФКМ, обладают прочностью при изгибе, превышающей 70 МПа, и отвечают европейским нормам. Устойчивость огнезащитности плит к действию воды обеспечивается термической обработкой. Степень закрепления (продолжительность обработки) антипирена назначается в зависимости от условий эксплуатации плит и лежит в интервале от 30 до 210 мин. Резерв прочности позволяет проводить длительную термическую обработку.

Выводы

1. Показано, что антипирен ФКМ может быть использован для изготовления огнезащитных ДВП по сухому способу без применения синтетических связующих, при этом плиты характеризуются повышенными плотностью и прочностью и имеют класс эмиссии формальдегида Е0.

2. Сохранение теплоты ОДВПс после горячего прессования плит непосредственной 30-минутной термической обработкой является достаточным условием для достижения показателей физико-механических свойств на уровне нормативных требований к конструкционным влагостойким плитам с образованием прочно связанного огнезащитного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельман Н.Э., Шанина Т.М. Микроопределение фосфора // Журн. аналит. химии. 1962. Т. 17, Вып. 8. С. 998–1004.
2. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 94–104.
3. Леонович А.А. Новые древесноплитные материалы. СПб.: Химиздат, 2008. 160 с.
4. Отверждение карбамидоформальдегидной смолы в условиях изготовления огнезащитных ДСтП / В.В. Васильев, М.Ю. Демина, Л.П. Белов, А.А. Леонович //

Синтез, модифицирование и применение смол для древесных плит : науч.-практ. семинар, 18 нояб. 2004 г./ Под ред. А.А. Леоновича. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. С. 99–104.

5. Пат. 517491 РФ, МКИ 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.

6. Пат. 2172242 РФ, МПК⁷ В 27 К 3/52, 3/34, С 07 F 9/22. Способ получения антипирена / Леонович А.А., Шелоумов А.В. № 2000113921/04; Заявл. 31.05.2000; Опубл. 20.08.2001, Бюл. № 23.

Поступила 24.01.13

Obtaining Flame-Resistant Fiberboards Using Phosphoramidate FKM

A.A. Leonovich, Doctor of Engineering, Professor

A.V. Sheloumov, Candidate of Engineering, Senior Researcher

St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, Institutsky pereulok, 5,
194021 St. Petersburg, Russia
E-mail: wood-plast@mail.ru

Efficiency of flame retardants can be improved by increasing the share of working elements in their composition while excluding the possibility of any negative effect on the properties and technology of fiberboards.

The research aimed to, instead of the well-known flame retardant amidophosphate KM (phosphoric acid and carbamide), use a product with high content of phosphorus, obtained by condensation of ammonium dihydrogen phosphate with urea in the presence of phosphoric acid, – phosphoramidate code-named FKM (ammonium dihydrogen phosphate, phosphoric acid and carbamide). KM and FKM are stable designations of products in branch of industry and abroad. The goal was to optimize the parameters of FKM fixing in fiberboard while improving the quality of the board.

Synthesized FKM contained a ratio of phosphorus and nitrogen matched by synergy and had optimal acidity for board formation and high concentration of the working solution. No synthetic binder was used; interfiber interaction was provided by heat treatment of the pressed boards immediately after hot pressing.

Hardwood fiber, generated on the defibrator at LLC “Sheksninsky KDP”, was treated by spraying two flame retardants: phosphoramidate FKM and amidophosphate KM. The flowrate of 50 % aqueous solution of fire retardants was determined on the basis of the calculated 3 % mass fraction of phosphorus in absolutely dry fiber. 3.2 mm thick hardboard was pressed at a temperature of 200 °C with a maximum pressure of 5.5 MPa for 4.5 min, followed by heat treatment at 160 °C for 30–210 min. The ground boards were extracted by either cold or hot water or by ethyl ether.

Bending strength of sample fiberboards with FKM was 74.8–78.4 MPa; swelling in water 17.5–20.0 %; mass loss during fire tests 13.3–14.5 % without self-combustion.

It was found that phosphoramidate FKM can be used to produce dry processed flame-resistant fiberboard without synthetic binders. The boards have high density and strength and do not contain free formaldehyde. Keeping the boards warm after hot pressing by immediate 30-minute heat treatment is sufficient to achieve the physical and mechanical properties conforming to the regulatory requirements for water-resistant boards with strongly bound flame retardant complex.

Keywords: amidophosphate, flame retardant, flammability, hardboard, modification, phosphoramidate, formaldehyde emission.

REFERENCES

1. Gel'man N.E., Shanina T.M. Mikroopredelenie fosfora [Microdetermination of Phosphorus]. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 1962, vol. 17, iss. 8, pp. 998–1004.
 2. Klimova V.A. *Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedineniy* [Basic Micromethods of Organic Compounds Analysis]. Moscow, 1975, pp. 94–104.
 3. Leonovich A.A. *Novye drevesnoplitnye materialy* [New Wood Board Materials]. St. Petersburg, 2008. 160 p.
 4. Vasil'ev V.V., Demina M.Yu., Belov L.P., Leonovich A.A. Otverzhdenie karbamidoformal'degidnoy smoly v usloviyakh izgotovleniya ognezashchishchennykh DStP [Solidification of Urea-Formaldehyde Resin in Production of Flame-Resistant Particle Board]. *Sintez, modifitsirovanie i primeneniye smol dlya drevesnykh plit: nauch.-prakt. seminar* [Synthesis, Modification and Use of Resins for Wood Boards]. 18 November 2004. St. Petersburg, 2004, pp. 99–104.
 5. Leonovich A.A. *Antipiren i sposob ego prigotovleniya* [Flame Retardant and the Method of Its Preparation]. Patent RF no. 517491.
 6. Leonovich A.A., Sheloumov A.V. *Sposob polucheniya antipirena* [The Method of Fire Retardant Preparation]. Patent RF no. 2172242.
-