

杨木胶合板阻燃性能研究

陈卫民, 叶平安, 李新功

(中南林业科技大学, 长沙 410004)

摘要: 通过热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、有效燃烧热(EHC)、CO 产率、CO₂ 产率以及烟释放总量等指标, 研究了杨木胶合板的阻燃性能。实验结果表明: 磷酸氢镁和二氧化锆阻燃剂单独使用时, 都能够在杨木胶合板燃烧过程中降低热释放速率、总热释放量、有效燃烧热、CO₂ 产率以及烟释放总量, 增大 CO 产生速率, 但阻燃效果不理想; 而磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合阻燃剂, 可以在杨木胶合板燃烧过程中产生协同效应, 并且使用此复合阻燃剂的杨木胶合板在点燃 190 s 后即停止燃烧, 其阻燃效果最佳。

关键词: 杨木胶合板; 磷酸氢镁; 二氧化锆; 协同效应; 阻燃性能

中图分类号: TB484.2; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)23-0006-03

Study on Flame Retardancy of Poplar Plywood

CHEN Wei-min, YE Ping-an, LI Xin-gong

(Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: The flame retardancy of poplar plywood was studied through the indexes of heat release rate, total heat release, effective combustion heat, CO formation rate, CO₂ formation rate, and total smoke release. The results showed that the heat release rate, total heat release, effective combustion heat, CO₂ formation rate, and total smoke release of poplar plywood reduces and the CO formation rate increases with nano-zirconia and magnesium hydrogen phosphate respectively, but the flame retardant effect can't achieve the goal; the composite flame retardant of nano-zirconia and magnesium hydrogen phosphate have synergistic effect on flame retardancy of poplar plywood in the process of combustion; the poplar plywood stops burning after burning for 190 s; the retardancy effect of composite flame retardant is better than that of single flame retardant.

Key words: poplar plywood; magnesium hydrogen phosphate; zirconia; synergistic effect; flame retardancy

杨木是一种速生材, 适应性广、生产速度快, 我国有较为丰富的杨木资源。杨木具有密度小、强度高、弹性好、纤维长且含量高以及易加工等优点, 可广泛用作胶合板和实木复合地板等工业原材料。和其他木材一样, 杨木具有易燃特性, 应用领域受到了限制^[1]。杨木阻燃处理受到了人们极大的关注, 并开展了大量的研究。目前, 用于木材阻燃的阻燃剂主要是含有磷、氮、硼等的化合物。磷类阻燃剂的阻燃机制主要是脱水炭化作用。氮类阻燃剂在高温情况下可在木材表面形成起到隔热阻氧作用的膨胀性焦碳层。硼类阻燃剂熔点低, 高温时易在木材表面形成起到隔热阻氧作用的玻璃态膜状物。上述 3 类阻燃剂不仅

具有良好的阻燃性能, 而且阻燃处理过程及燃烧过程释放出的物质对环境和人类的危害较小, 成本相对较低^[2-7]; 缺点是用于胶合板阻燃处理的过程较为复杂, 通常要先将阻燃剂配置成一定浓度的溶液, 对木质单板进行浸渍处理, 单板经干燥处理后再压制胶合板。笔者选用磷酸氢镁和纳米二氧化锆作为阻燃剂, 采用简单的阻燃处理工艺, 将阻燃剂直接添加到胶黏剂中, 来研究磷酸氢镁和纳米二氧化锆的协同阻燃效应。

1 实验

1.1 材料

实验采用杨木单板, 益阳桃花江竹业有限公司生

收稿日期: 2012-08-11

基金项目: 国家林业公益性行业科研重大专项(201204702)

作者简介: 陈卫民(1988-), 男, 湖南人, 中南林业科技大学硕士生, 主攻生物质复合材料。

通讯作者: 李新功(1970-), 男, 湖南长沙人, 中南林业科技大学副教授、硕士生导师, 主要从事植物基复合材料的研究。

产,规格:300 mm×300 mm×1.5 mm,含水率为8%~10%;阻燃剂为磷酸氢镁($\text{MgHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),化学纯,阿拉丁试剂(中国)有限公司;阻燃剂纳米二氧化锆,西陇化工股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 阻燃杨木胶合板制备

分别以磷酸氢镁、磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂(参考文献选定磷酸氢镁与纳米二氧化锆质量比为3:1)以及纳米二氧化锆为阻燃剂,将阻燃剂和脲醛树脂胶按照质量比15:85^[5]复配。采用手工刷涂的方式,将阻燃剂和脲醛树脂胶复配物涂刷到杨木单板表面,双面施胶量为280 g/m²。组坯后陈化20 min(5层),送入热压机热压成型,热压温度为130℃,压力为1.5 MPa,热压时间为5 min。

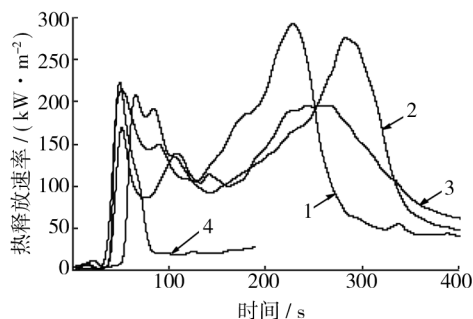
1.2.2 杨木胶合板阻燃性能评价

阻燃性能在 Stanton Redcroft 型锥形量热仪上,按照 ISO 5660—1 进行测试。热辐射功率为50 kW/m²(760℃),电弧点燃。计算机以 ASCII 码格式每5 s 自动采集1次数据。考察热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、有效燃烧热(EHC)、CO 产率、CO₂ 产率以及烟释放总量等指标。数据采用 Origin 软件处理。

2 结果与分析

2.1 热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)

杨木胶合板 HRR 曲线见图1。由图1可见,曲线



1—未经阻燃处理;2—纳米二氧化锆处理;
3—磷酸氢镁处理;4—纳米二氧化锆+磷酸氢镁(下同)

图1 杨木胶合板的 HRR 曲线

Fig. 1 The HRR curve of poplar plywood

1—3 均出现了2次热释放速率峰值,曲线2的2次热释放速率峰值均小于曲线1,且曲线2第2次热释放速率峰出现时间推迟了。曲线3的2次热释放速率

峰值均小于曲线1和2,且曲线3第2次热释放速率峰比较平缓,表明热释放变得缓慢。曲线4只出现了一次放热量较小的热释放速率峰值,且在点燃190 s后熄灭,与曲线1—3相比,第2次释热峰消失,即持续燃烧时间降低。

杨木胶合板 THR 曲线见图2。由图2可见,经纳

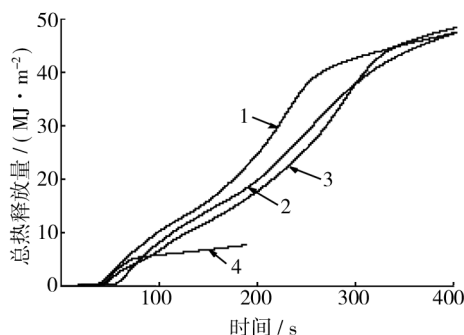


图2 杨木胶合板的 THR 曲线

Fig. 2 The THR curve of poplar plywood

米二氧化锆+磷酸氢镁处理后的胶合板燃烧时热释放总量显著降低,未经阻燃处理的胶合板热释放总量高于经过纳米二氧化锆或磷酸氢镁处理的胶合板,纳米二氧化锆与磷酸氢镁处理的胶合板热释放总量差别不显著。即纳米二氧化锆、磷酸氢镁、磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂均在胶合板中均起到了一定的阻燃效果。经磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂处理的胶合板热释放速率和热释放量最低,磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂阻燃效果最好,原因是磷酸氢镁与纳米二氧化锆产生了协同作用。

2.2 有效燃烧热(EHC)

EHC 为某一时刻材料热释放量与质量损失之比,反映了材料在燃烧过程中的质量变化。杨木胶合板 EHC 曲线见图3。由图3可见,经过阻燃处理的杨木

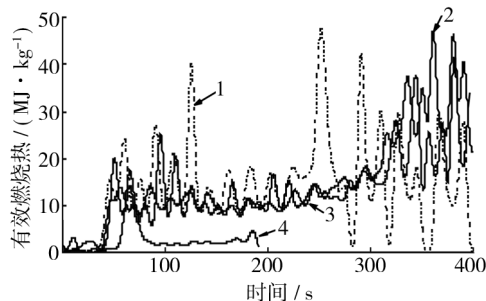


图3 杨木胶合板的 EHC 曲线

Fig. 3 The EHC curve of poplar plywood

胶合板 EHC 值均有所降低,即燃烧损失同样质量的材料所释放的热量减小。其原因是胶合板燃烧时产生的挥发性气体的燃烧或放热反应受阻燃剂的影响而减弱或者停止。纳米二氧化锆或磷酸氢镁处理的胶合板 EHC 值降低较小,说明单独采用纳米二氧化锆或磷酸氢镁作为阻燃剂阻燃效果不理想;经磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂处理的胶合板 EHC 值显著降低,点燃 190 s 后燃烧停止,EHC 曲线终止,表明磷酸氢镁与纳米二氧化锆产生了协同作用,阻燃效果较好。

2.3 烟气释放量

火灾过程中产生的有毒气体和烟气对人体的危害有时更胜于火和热的作用。很多情况下,火灾中人是因有毒气体和烟气窒息而死,烟气的释放量在火灾评价中非常重要。

杨木胶合板燃烧时 CO 和 CO₂ 生成速率曲线分别见图 4 和图 5。由图 4 可见,经过阻燃处理的胶合

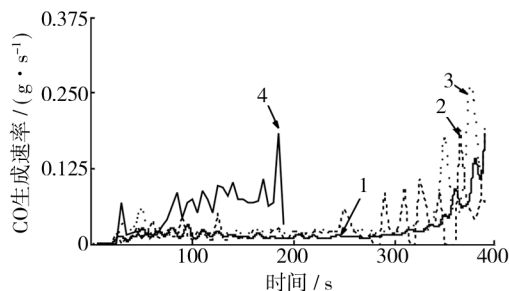


图 4 杨木胶合板的 CO 生成速率曲线

Fig. 4 The CO formation rate curve of poplar plywood

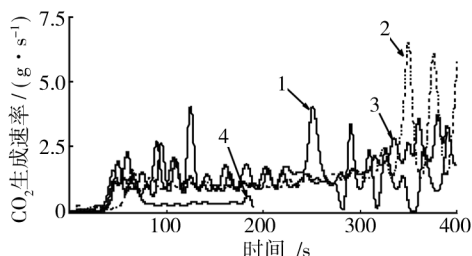


图 5 杨木胶合板的 CO₂ 产率曲线

Fig. 5 The CO₂ formation rate curve of poplar plywood

板燃烧时 CO 生成速率均有所提高,尤其是经磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂处理的胶合板更为明显。这是因为阻燃剂在燃烧初期的催化成炭作用导致燃烧材料表面形成大量的木炭,这些木炭在材料表面起到了封闭的作用,燃烧材料表面氧含量降低,从而使较多的燃烧材料发生不完全燃烧,导致 CO 生成速率

增加。由图 5 可见,经阻燃处理后的胶合板燃烧时的 CO₂ 生成速率均有所降低,尤其是经磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂处理的胶合板更为明显。表明阻燃剂发挥了阻燃作用,从而降低了燃烧过程中 CO₂ 的释放量。经磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂处理的胶合板,燃烧初期 CO 生成速率最大、CO₂ 生成速率最小,说明磷酸氢镁与纳米二氧化锆产生了协同效应。

杨木胶合板烟释放总量曲线见图 6。由图 6 可

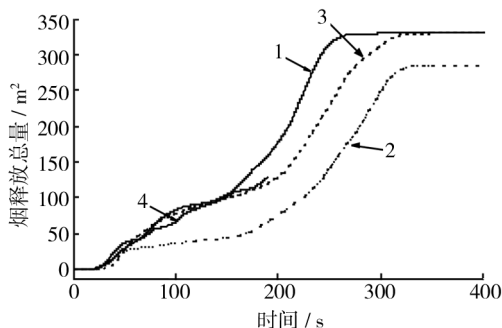


图 6 杨木胶合板的烟释放总量曲线

Fig. 6 The total smoke release of poplar plywood

见,经过阻燃处理的胶合板燃烧时烟释放总量均有所降低,经磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂处理的胶合板烟释放总量最少,其次是经纳米二氧化锆处理的胶合板,再次是经磷酸氢镁处理的胶合板。原因是阻燃剂的催化成炭作用产生的炭层为多孔性材料,比表面积大,吸附能力强,燃烧过程中能够吸附大量的烟气。另外,纳米二氧化锆阻燃剂自身比表面积较大,也具有极强的烟气吸附能力。在炭层和纳米二氧化锆阻燃剂的共同作用下,经磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合剂处理的胶合板烟释放总量减小到了最小的程度。

3 结论

磷酸氢镁在杨木胶合板燃烧过程中可以分解生成磷的含氧酸(包括它们中的某些聚合物),这种酸能催化木材中的羟基化合物发生吸热脱水成炭反应,生成水和石墨状焦炭。这种石墨状炭层具有难燃、隔热、隔氧的特性。同时该炭层导热性能差,使传递到木材的热量减少,木材热分解缓慢,羟基脱水反应既吸收大量热量,使燃烧物质降温,又稀释了空气中的氧和可燃气体,有助于燃烧中断。另外,磷酸氢镁阻燃剂热裂解所形成的气体产物中还含有游离基 PO·,

(下转第 34 页)

acterization of Coal and Biomass Single Fuels and Blends under Slow Heating Rate Conditions: Partitioning of the Fuel-bound Nitrogen [J]. Fuel Processing Technology, 2010 (91):103-115.

- [10] 周利民,王一平,黄群武,等. 生物质/塑料共热解热重分析及动力学研究[J]. 太阳能学报,2007,28(9):979-983.

ZHOU Li-min, WANG Yi-ping, HUANG Qun-wu, et al. TG Analysis and Kinetics of Biomass/Plastic Co-Pyrolysis[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2007, 28(9):979-983.

- [11] 沈祥智. 生活垃圾中主要可燃组分热解特性的试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.

SHEN Xiang-zhi. Experiment Studies on Pyrolysis of Typical Combustible Components of Municipal Solid Wastes[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.

- [12] BALLIEE L, REIMERT R. Temperature-programmed Co-pyrolysis of Turkish Lignite with Polypropylene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 65(2):207-219.

- [13] 赵宇,金文英,金珊. 稻草和废塑料的热解性能研究[J]. 应用化工,2009(1):61-63.

ZHAO Yu, JIN Wen-ying, JIN Shan. Investigation of the Performance of Straw/waste Plastic Pyrolysis[J]. Applied Chemical Industry, 2009(1):61-63.

- [14] 武宏香,赵增立,张伟,等. 碱/碱土金属对纤维素热解特性的影响[J]. 农业工程学报,2012(4):215-220.

WU Hong-xiang, ZHAO Zeng-li, ZHANG Wei, et al. Effects of Alkali/alkaline Earth Metals on Pyrolysis Characteristics of Cellulose[J]. Agricultural Engineering, 2012(4):215-220.

- [15] 杨海平,陈汉平,杜胜磊,等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J]. 中国电机工程学报,2009,29(17):70-75.

YANG Hai-ping, CHEN Han-ping, DU Sheng-lei, et al. Influence of Alkali Salts on the Pyrolysis of Biomass Three Components[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17):70-75.

(上接第8页)

可以捕获游离基 $H \cdot$ 和 $\cdot OH$, 致使火焰中 $H \cdot$ 和 $\cdot OH$ 的含量大大降低, 从而起到抑制燃烧连锁反应的作用。二氧化锆受热时, 由于其导热性能差, 胶合板燃烧过程中可以降低热释放速率。磷酸氢镁和二氧化锆阻燃剂单独使用时都能够在杨木胶合板燃烧过程中降低热释放速率、总热释放量、有效燃烧热、 CO_2 产率以及烟释放总量, 增大 CO 产率, 但阻燃效果不理想。

磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合阻燃剂可以在杨木胶合板燃烧过程中产生协同效应, 有效降低杨木胶合板热释放速率、总热释放量、质量损失率、烟生成速率和总烟释放量, 并且使用此复合阻燃剂的杨木胶合板在燃烧 190 s 后即停止燃烧, 其阻燃效果明显优于磷酸氢镁与纳米二氧化锆单独处理的杨木胶合板。

参考文献:

- [1] 胡景娟,程瑞香,王清文. 杨木胶合板阻燃处理工艺及燃烧性能[J]. 木材加工机械,2008,19(2):14-18.

HU Jing-juan, CHENG Rui-xiang, WANG Qing-wen. Fire retardant Impregnating Process and Combustion Properties of Poplar Plywood[J]. Journal of Wood Processing Machinery, 2008, 19(2):14-18.

- [2] 吴玉章,原田寿郎. 磷酸铵盐处理人工林木材的燃烧性能[J]. 林业科学,2005,41(2):112-116.

WU Yu-zhang, HARADA Toshiro. The Burning Behaviour of

Plantation Wood Treated with Ammonium Phosphate [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2005, 41(2):112-116.

- [3] 申世杰,徐兰英,龚仁梅. 阻燃复合胶合板的试制[J]. 林业科技,1996,21(6):40-42.

SHEN Shi-jie, XU Lan-ying, GONG Ren-mei. Study on Fire Retardant Composite Plywoods [J]. Forestry Science and Technology, 1996, 21(6):40-42.

- [4] 王清文. 新型木材阻燃剂 FRW[J]. 精细与专用化学品, 2003, 11(2):12-13.

WANG Qing-wen. New Wood Fire Retardant FRW[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2003, 11(2):12-13.

- [5] 刘迎涛,曹军,李坚. FRW 阻燃刨花板制板工艺[J]. 东北林业大学学报,2009,37(1):69-71.

LIU Ying-tao, CAO Jun, LI Jian. Manufacture Technique of FRW Fire-retardant Particleboard[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2009, 37(1):69-71.

- [6] 刘迎涛,李坚,王清文. FRW 阻燃中密度纤维板的 FTIR 分析[J]. 东北林业大学学报,2003,31(5):40-41.

LIU Ying-tao, LI Jian, WANG Qing-wen. FTIR Analysis on FRW Fire-retardant Medium Density Fiberboard[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2003, 31(5):40-41.

- [7] 刘朝晖. 军用阻燃包装材料的开发应用[J]. 包装工程, 1995, 16(5):31-33.

LIU Zhao-hui. Development and Application of Military Barrier-burning Packaging Material[J]. Journal of Packaging Engineering, 1995, 16(5):31-33.