

古建木构件用阻燃底涂树脂的研发

屈伟, 吴沐廷, 宋伟, 吴玉章, 马星霞

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 提高木结构古建筑自身的防火能力, 对古建文物的传承具有重要意义。以云杉和辐射松木材为研究对象, 探讨阻燃底涂树脂对木材引燃时间、燃烧放热的影响和作用机制。结果表明, 阻燃树脂对延长引燃时间效果明显, 最长可达9 min; 木材燃烧初期的快速热释放得到有效抑制, 热释放速率峰值显著降低, 从而大大降低了对流传热引发火蔓延的风险。

关键词: 木结构古建筑; 阻燃木材; 阻燃树脂; 引燃时间; 燃烧性能

中图分类号: S782.39; TQ323.3; TS65 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2020) 04-0001-04

Study of a Flame-Retardant Primer Coating Resin Applied on Ancient Timber Structures

QU Wei, WU Mu-ting, SONG Wei, WU Yu-zhang, MA Xing-xia

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: It is greatly significant to the inheritances of ancient building relics, by improving the fire resistance of timber structures. A flame-retardant primer coating resin was prepared, then applied on spruce and radiata pine samples at the laboratory. The mechanism of the wood ignition time and combustion behavior were explored. The results showed that the flame-retardant resin has a significant effect on extending the ignition time up to 9 minutes. The rapid heat release in the initial stage of wood combustion is effectively suppressed and the peak heat release rate is significantly reduced, and thereby the risk of spreading fire caused by heat convection and transfer is greatly reduced.

Key words: ancient timber structure; flame-retardant wood; flame-retardant resin; ignition time; combustion performance

木结构古建筑蕴含着丰富的民族文化和精神文化, 增强其防火能力, 避免火灾发生, 对文物的长久保存和传承具有重要意义。木结构古建筑火灾风险主要表现在以下几个方面^[1-3]: 1) 木材作为木结构古建筑的主要建筑材料, 属于易燃材料, 且燃烧时

火焰表面传播速度较快; 另外, 梁柱叠架结构, 建筑密度大, 一旦局部燃烧, 火势蔓延迅速, 不利于消防救援; 2) 除雷电、高温以及香火外, 电气火灾成为火灾的主因。阻燃处理可以有效降低木结构古建筑的火灾风险。从木材燃烧过程来看^[4], 抑制木材引燃、减小燃烧放热是控制火灾蔓延的关键所在。使用阻燃木材, 可为木结构古建筑构造一道“防火墙”。但目前古建木构件在阻燃树脂及树脂涂饰方面无相关标准和特殊要求。

阻燃剂浸渍处理和防火涂料涂饰是木材阻燃的

收稿日期: 2019-05-09; 修改日期: 2020-05-29

基金项目: 中央公益性科研院所基金重点项目“木材生物危害严重区域古建筑木构件保护技术”(CAFYBB2019ZB008); 国家自然科学基金“以木质素为炭源的膨胀层品质的研究”(31570549)。

作者简介: 屈伟 (1987—), 男, 助理研究员。Email: wqu@caf.ac.cn

两种主要方法^[5]。浸渍水溶性阻燃剂的处理方法易导致阻燃剂盐析和流失等问题；涂饰防火涂料可以保护木材，但存在阻燃剂相容性差、涂料用量大、易老化龟裂等问题^[6]。

笔者针对以上问题，结合古建木结构阻燃涂饰处理工艺的特点，以及古建中对木纹装饰的要求，开发了一种基于氨基树脂和膨胀型阻燃体系的高效、透明阻燃底涂树脂，重点探讨了阻燃树脂对抑制古建木结构常用树种木材的引燃和降低燃烧放热的作用效果，以期为木结构古建筑或古村落的防火保护提供有效技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材：欧洲云杉(*Picea abies*)和辐射松(*Pinus radiata*)为古建木结构常用树种。平均含水率8%，均外购。试件尺寸：100 mm×100 mm×15 mm，每个试验条件各3块样品。

2) 三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF)：黏度84 mPa·s，固体含量55%，pH值8.0，自制^[7-8]。

3) 阻燃剂(IFR)：主要成分为聚磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)等。

4) 钢板：幅面尺寸80 mm×80 mm×2 mm。用于膨胀炭质层发育试验。

1.2 试验设备

CIII型锥形量热仪、烘箱、匀浆机、旋转黏度计、马弗炉、扫描电子显微镜(SEM)等。

1.3 试验方法

1.3.1 阻燃树脂制备

在前期研究的基础上^[7-8]，取IFR与MUF质量比为1:2，用匀浆机将固体物料分散均匀，得到阻燃树脂。

1.3.2 阻燃树脂涂布

结合应用到古建木结构的实际情况，选择涂布阻燃树脂，单面涂布量分别设定为：0(对照)、100、200、300 g/m²。涂布后的样品在室温下放置一天后，在60℃下干燥2 h，提高树脂的预固化度，降低水分对阻燃性能测试结果的干扰。阻燃性能测试前，将试样放置在(23±2)℃、相对湿度(50±5)%的条件下平衡至质量恒定。

1.3.3 膨胀炭质层发育试验

将阻燃树脂涂布在钢板上，涂布量200 g/m²。干燥固化后，在800℃的马弗炉内分别放置30、60和90 s，考察高温下阻燃树脂的膨胀行为。

1.4 性能测试

1) 按ISO 5660—1:2015“Reaction-to-fire test—Heat release, smoke production and mass loss rate—Part 1: heat release rate (cone calorimeter method)”，对样品燃烧过程中的引燃时间、热释放速率(heat release rate, HRR)和放热总量(total heat released, THR)进行实时监测。辐射照度50 kW/m²。

2) 用SEM观察炭质层结构和表面状态。

2 结果与讨论

2.1 阻燃树脂对木材引燃时间的影响

引燃时间的长短反映了材料被点燃时的难易程度，引燃时间越长材料越不易被点燃。另外，木材被点燃后有一个强烈放热过程，此过程放出的热量对相邻材料起到了加热作用，是构成火势增长和蔓延最重要的热源，在火灾中其危害性不言而喻。因此，抑制木材引燃具有现实意义。

针叶树材的引燃时间一般在8.6~17.2 s之间^[4]。本试验中云杉、辐射松木材对照样的引燃时间分别是16、15 s(图1)。

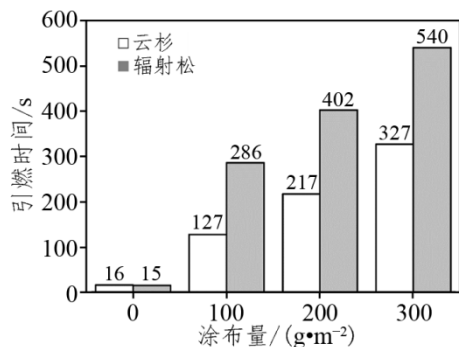


图1 阻燃树脂对试材引燃时间的影响

Fig.1 Effects of the flame-retardant resin on the time to ignition of wood

图1显示，2种试材经阻燃处理后引燃时间大幅度延长，且随阻燃树脂涂布量的增加而延长。对应100、200、300 g/m²涂布量，辐射松试材的引燃时间分别延长为原来的19、26.8、36倍；云杉试材延长为原来的7.9、13.6、20.4倍。其中，涂布量为300 g/m²

的辐射松试材的引燃时间为 9 min。研究表明^[9]，火警信号发出后，只有少数人有逃生行为，多数人处于犹豫和验证信息状态中，持续 5~25 min 不等。引燃时间的延长，不仅可以大幅度增加有效的逃生时间，而且为消防救援提供了宝贵时间。特别是对古建筑文物来说，可以争取更宽裕的抢救时间，将损失将至最低。

2.2 阻燃树脂对木材燃烧放热的影响

木材着火释放出的热量通过传热作用使木材表面热解并产生可燃气体，再通过扩散和对流作用，使热解区域推进加速并扩大，对流传质过程加快，最终使火蔓延速度加快^[10]。其中，最关键的因素在于燃烧热释放以及热传导和对流传热传质的作用。固体燃料在火蔓延过程中其表面获取的能量越多，其火蔓延速率就越快。

云杉、辐射松试材的热释放速率（HRR）和放热总量（THR）曲线诠释了其燃烧放热以及传热传质的过程，如图 2 所示。云杉和辐射松试材被引燃后均形成了一个剧烈的热释放过程（图 2a、2c），HRR 最大值分别达到 196.1、181.6 kW/m²，该燃烧热及对流作用是造成火势蔓延的主要原因。阻燃材料主要将火灾控制在发生的初期，抑制燃烧过程迅速进入轰然阶段。当火灾进入充分发展阶段，阻燃材料也很难发挥作用了。因此，材料初期的释热指标与消防设计方案直接相关，对火灾的防治具有重要的参考价值。抑制引燃以及由引燃引发的放热是防火的关键所在。

阻燃树脂改变了木材燃烧热的释放过程。在相同的时间内，两种对照材典型的双峰释热过程并未出现在其阻燃处理试材中（图 2a、c），而且热释放速率和放热总量（图 2b、d）均被抑制，最重要的是受热初期由引燃所引起的第一放热峰延迟出现，而且涂布量越大，延迟时间越长；即使被引燃后也是以较低的热释放速率缓慢增加，不像对照材那样呈现尖锐的释热峰（热释放速率曲线几乎与横坐标轴垂直）。

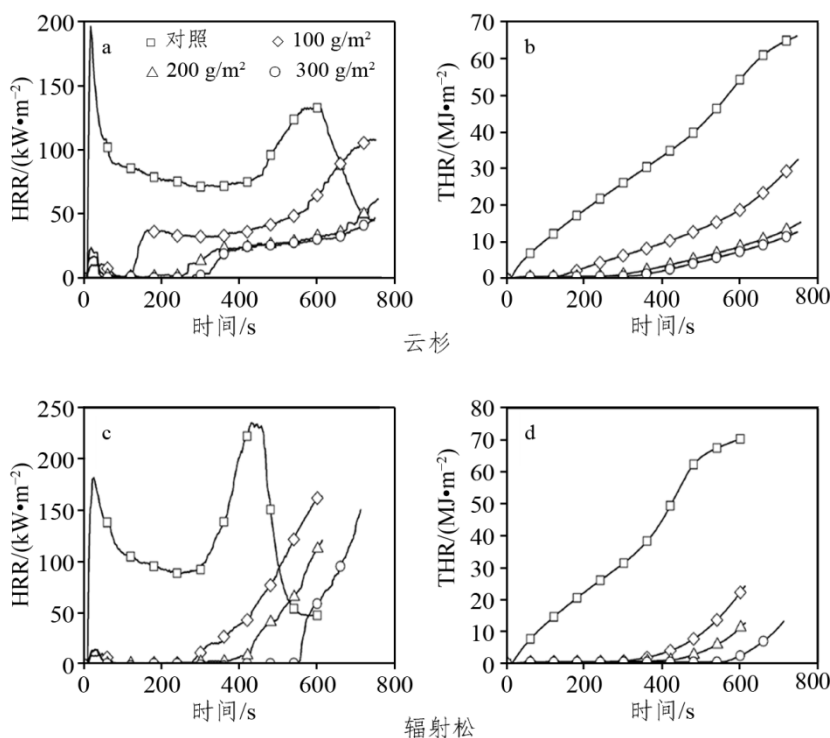


图 2 阻燃树脂对试材燃烧释热过程的影响

Fig.2 Effects of the flame-retardant resin on the heat release in the combustion process

从开始燃烧到熄灭期间，材料的热释放速率的最大值为热释放速率峰值，被定义为火强度。该值越大，反馈给材料表面的热就越多，会加速材料的热裂解速度，产生更多的挥发性可燃物，加速火焰传播，火灾危险性增大^[11]。300 s 内试材的 HRR_{max}、HRR_{平均}以及 THR_{平均}（列于表 1），反映了材料受热初期的释热特性。

表 1 300 s 内阻燃树脂对试材受热释热特性的影响

Tab.1 Effects of the flame-retardant resin on the heat release from test start to 300 seconds

涂布量/ (g·m ⁻²)	HRR _{max} / (kW·m ⁻²)		HRR _{平均} / (kW·m ⁻²)		THR _{平均} / (kW·m ⁻²)	
	云杉	辐射松	云杉	辐射松	云杉	辐射松
0	196.1	181.6	87.8	108.0	26.2	31.4
100	10.9	9.2	33.2	57.0	6.5	0.7
200	16.9	13.7	20.8	0	2.5	0.5
300	26.0	14.5	23.6	0	1.2	0.5

结合图 2a、c 以及表 1 可知，相比对照材，云杉和辐射松处理材的 HRR_{max} 分别降低了 86.7%~94.4%、92.0%~94.9%；HRR_{平均} 分别降低了 62.2%~73.1%、47.2%~100%；THR_{平均} 分别降低了 75.2%~95.4%、

97.8%~98.4%。阻燃树脂不仅延长了引燃时间,而且减少了由引燃而产生的热释放,有效控制了木材初期的燃烧,对抑制火灾的蔓延和发展起到重要作用。

2.3 阻燃树脂的作用机理

上述结果表明,阻燃树脂表现出良好的阻燃性能。采用马弗炉加热的方法,观察阻燃树脂从受热、开始发泡、逐渐形成膨胀炭质层等发育过程及微观结构,见图3。

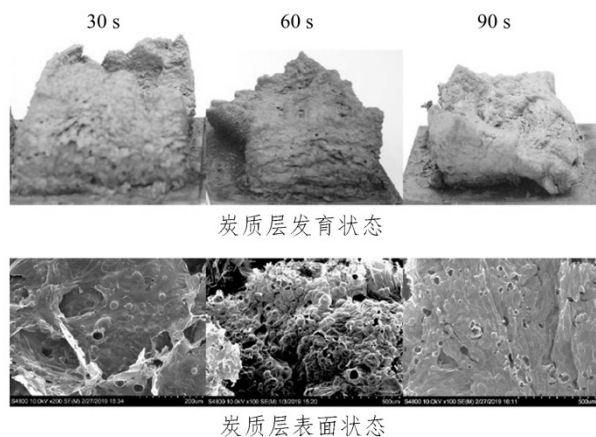


图3 800 °C时膨胀炭质层发育及微观结构

Fig.3 Growth processes and the structure of the charring layer under heating of 800 °C

随着受热时间的推移,阻燃树脂发育成相当于自身厚度几十倍的炭质层。如受热30 s时,膨胀体积发育到涂层原体积的79.4倍,而且越来越致密,在木材和热源之间构筑了一道屏障。炭质层的作用表现在两个方面^[12-13]: 1) 隔绝外界热量和氧气向木材的传输,因此木材燃烧初期的快速热释放过程被抑制,快速释热峰延迟出现,热释放速率也大幅度降低; 2) 炭质层抑制了木材热解释放的可燃性气体向表面的逸出,因此木材受热初期虽然有降解但并没有被引燃,引燃时间被延长。

图4是云杉、辐射松试材燃烧后的表面状态(左图为对照材,右图为阻燃处理试材)。

对照材的表面因收缩而严重开裂,裂隙宽而深,这种裂隙为热量和氧气向木材内部渗透提供了途径,促进了热降解过程;而阻燃树脂处理后,木材表面靠近样品边缘产生一些窄而浅的裂隙,木材引燃多从这里发生,但即便是引燃,火焰也较为微弱。在燃烧试验结束后,木材表面炭质层仍保持着覆盖状态,对木材起到了良好的保护作用。

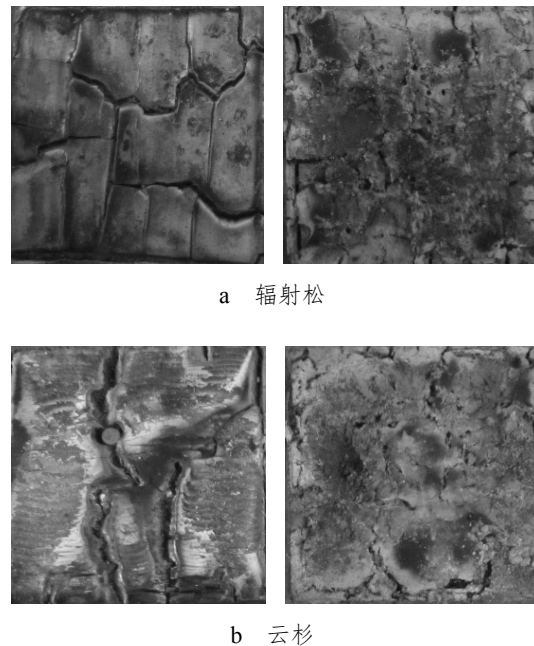


图4 试材燃烧后的表面状态

Fig.4 Surface photos with treated and untreated wood after the test

3 结论

1) 本试验范围内,阻燃树脂延长了欧洲云杉和辐射松试材的引燃时间、降低了燃烧放热,尤其是受热初期的快速热释放,抑制了试材表面对流传热和传质,达到控制火蔓延的目的,将为古建筑文物保护和救援争取到更多宝贵时间,降低火灾风险。

2) 试材的阻燃效果随着阻燃底涂树脂涂布量的增加而明显,可以根据阻燃标准要求 and 成本综合考量确定涂布量。

参考文献:

- [1] 蒙慧玲,陈保胜. 古建筑火灾分析及预防[J]. 新建筑, 2010(6): 140-143.
MENG H L, CHEN B S. Analysis and prevention of ancient building fire[J]. New Building, 2010(6): 140-143.
- [2] 张泽江,梅秀娟. 古建筑消防[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] 申俊云. 浅谈古建筑火灾特点和防护对策[J]. 中国安全生产科学技术, 2007, 3(6): 134-137.
SHEN J Y. Analysis of fire situation and protection in ancient architectures[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2007, 3(6): 134-137.
- [4] 吴玉章,原田寿郎. 人工林木燃烧性能研究[J]. 林业科学, 2004, 40(2): 131-136.
WU Y Z, Harada T. Study on wood burning performance of plantation[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2004, 40(2): 131-136.
- [5] WANG Y C, ZHAO J P. Preliminary study on decanoic/palmitic eutectic
(下转第12页)

3 结论

1) 加拿大颤杨质轻, 属低密度木材。除抗弯强度属低等级别外, 其余力学性能如顺纹抗压强度和冲击强度都在中等级别以上。

2) 与国产七种杨木物理力学性能相比, 加拿大颤杨木材密度稍低, 但力学性能指标更高, 尤其是冲击强度明显高于国产杨木。

3) 综合加拿大颤杨木材的物理力学性能来看, 可以将颤杨作为国内杨木的补充, 用于生产家具、木门、木地板、多层板、装饰板、工艺品等, 但对于一些承重件或强度、硬度要求较高的特殊场合使用时, 需进行结构增强或改性处理。

参考文献:

- [1] 国家林业和草原局. 中国森林资源报告(2014—2018)[M]. 北京: 中国林业出版社, 2019.
- [2] 吴艳华, 贾茹, 任海青, 等. 进口桃花心木木材物理与力学性能评价[J]. 木材工业, 2019, 33(2): 44-47.
WU Y H, JIA R, REN H Q, et al. Physical and mechanical properties of imported *Swietenia macrophylla* wood[J]. China Wood Industry, 2019, 33(2): 44-47.
- [3] 吴艳华, 孙海燕, 任海青, 等. 进口辐射松木材物理与力学性能评价[J]. 木材工业, 2019, 33(2): 48-50.
WU Y H, SUN H Y, REN H Q, et al. Physical and mechanical properties of imported *Pinus radiata* wood[J]. China Wood Industry, 2019, 33(2): 48-50.
- [4] 尹伟伦. 国际杨树研究新进展[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2001: 139-156.
- [5] Knudson R, Brunette G. Evaluation of Canadian prairie-grown hybrid poplar for high value solid wood products[J]. The Forestry Chronicle, 2015, 91(2): 141-149.
- [6] 方升佐, 徐锡增, 吕士行. 杨树定向培育[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2004: 4-12.

- [7] 尹思慈. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996: 217-228.
- [8] 项东云, 陈健波, 申文辉, 等. 大花序桉种源间木材物理性质变异研究[J]. 广西林业科学, 2008, 37(2): 57-65.
XIANG D Y, CHEN J B, SHEN W H, et al. Research on wood physical property variation among provenances of *E. cloeziana*[J]. Guangxi Forestry Science, 2008, 37(2): 57-65.
- [9] 罗浩, 齐锦秋, 谢九龙, 等. 四川蓝桉幼龄材物理力学性质研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(2): 90-96.
LUO H, QI J Q, XIE J L, et al. Physical-mechanical properties of *Eucalyptus globulus* juvenile wood from Sichuan[J]. 2016, 44(2): 90-96.
- [10] 孙新民. 木材工业实用大全 木材卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 2002: 157-261.
- [11] Duygu K, Sandor P, Yaman B. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen[J]. Bioresources, 2008, 3(2): 517-537.
- [12] 成俊卿, 杨家驹, 刘鹏. 中国木材志[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992: 574-583.
- [13] 刘一星, 于海鹏, 刘迎涛, 等. 中国东北地区木材性质与用途手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 61-69.
- [14] 王桂岩, 王彦, 李善文, 等. 13种杨树木材物理力学性质的研究[J]. 山东林业科技, 2001(2): 1-11.
WANG G Y, WANG Y, LI S W, et al. A study on wood physical and mechanical properties of thirteen poplar varieties[J]. Journal of Shandong Forestry Science and Technology, 2001(2): 1-11.
- [15] 姚胜, 蒲俊文. 三种速生杨木材物理力学性质的比较研究[J]. 福建林业科技, 2008(3): 148-152.
YAO S, PU J W. A comparative study on the physical and mechanical properties among three species of fast-growing poplar[J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2008(3): 148-152.
- [16] 王桂岩, 李琪, 王彦. 几种杨树木材主要物理力学性质测试报告[J]. 山东林业科技, 1990(S1): 98-101.
WANG G Y, LI Q, WANG Y. Test report on the main physical and mechanical properties of poplar wood[J]. Journal of Shandong Forestry Science and Technology, 1990(S1): 98-101.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)

(上接第4页)

- mixture modified silica fume geopolymer-based coating for flame retardant plywood[J]. Constr Build Mater, 2018(189): 1-7.
- [6] Maciulaitis R, Grigonis M, Malaikiene J. The impact of the aging of intumescent fire protective coatings on fire resistance[J]. Fire Safety J, 2018(98): 15-23.
- [7] MA X X, WU Y Z, ZHU H L. The fire-retardant properties of the melamine-modified urea-formaldehyde resins mixed with ammonium polyphosphate[J]. J Wood Sci, 2013, 59(5): 419-425.
- [8] WU M T, SONG W, WU Y Z, et al. Preparation and characterization of the flame retardant decorated plywood based on the intumescent flame retardant adhesive[J]. Materials, 2020, DOI: 10.3390/ma13030676..
- [9] Proulx G, Reid I M A. Occupant behavior and evacuation during the Chicago Cook County Administration Building fire[J]. J Fire Prot Eng, 2006, 16(4): 283-309.
- [10] 王喜世, 廖光焯, 范维澄. 木材表面火蔓延特性的动态测量研究[J].

- 火灾科学, 2000, 91(1): 8-12.
WANG X S, Liao G X, Fan W C. Research on dynamic measurement of fire spreading characteristics on wood surface[J]. Fire Science, 2000, 91(1): 8-12.
- [11] 舒中俊, 徐晓楠, 李响. 聚合物材料火灾燃烧性能评价——锥形量热仪试验方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [12] LI X, ZHAO Z, WANG Y, et al. Highly efficient flame retardant, flexible, and strong adhesive intumescent coating on polypropylene using hyperbranched polyamide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017(324): 237-250.
- [13] Puri R G, Khanna A S. Effect of cenospheres on the char formation and fire protective performance of water-based intumescent coatings on structural steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2016(92): 8-15.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)