

木材/木质复合材料阻燃技术现状 及发展趋势

吕文华, 赵广杰

(北京林业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 本文归纳了国内外木材及木质材料用阻燃剂、阻燃处理技术及其阻燃效果检测等方面的研究状况及目前应用开发的进展,对木材阻燃研究的发展趋势进行了分析和讨论,并提出了几点看法。

关键词: 木质复合材料;阻燃剂;处理技术;发展趋势

中图分类号:S782.39 文献标识码:B 文章编号:1001-8654(2002)06-0031-04

Current Situation and Development Trend of Wood/Wood Composites Fire-retarding Technology

LU Wen-hua, ZHAO Guang-jie

(College of Forest Products and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The current status of fire-retardant treated wood and wood composites, both domestic and imported, are reviewed in this paper. The types of fire-retardant and their characteristics, as well as application, treating technology and testing methods for fire-retardant products, are also presented. Finally, the development trends of fire-retardant treated wood and wood composites are discussed.

Key words: Wood composites; Fire-retardant; Treatment technology; Development trend

在建筑内装修中大量使用的木材及木质材料为可燃、易燃物,是潜在的火灾隐患。我国把各类木质材料列为B₂级可燃材料,按消防法规规定,在高层建筑中使用木制品必须经过阻燃处理^[1]。近年来,由于先进分析仪器的应用和相关科学技术(热分析、光波谱、色谱和电子显微技术等)的进步,木材阻燃领域的理论和技术研究取得明显进展,木材的燃烧理论和阻燃机理已较为成熟,初步形成了体系^[2]。但我国除防火门已形成批量生产,产品得到社会认可外,其它阻燃木质材料基本尚未被采用,个别重点工程也仅是在消防部门的监督下涂刷阻燃剂或防火涂料。因此,了解木材阻燃的研究进展,研制和开发新型木材阻燃剂及阻燃处理工艺,规范阻燃性能的检测,对木材阻燃工业化和阻燃材的推广应用有着重要意义。

1 木材阻燃剂

1.1 无机类

无机木材阻燃剂是最早使用的阻燃剂,主要有磷、卤、硼、氮系阻燃剂以及Al(OH)₃和Mg(OH)₂等。除卤素阻燃剂因燃烧时易产生强腐蚀性和有毒的卤化氢气体,且烟密度较大,近年来已逐渐减少外,含氮、磷、硼元素阻燃剂成为木材阻燃剂的主体。无机阻燃剂来源广泛,价格低,阻燃性能好,燃烧时释放的烟和有毒气体少,被广泛应用于塑料及木质材料等的阻燃处理,占阻燃剂总需求量的60%以上。但其吸湿性强,抗流失性差,不能用于高湿或与水接触的环境中,产品表面易起霜、变色,油漆困难;对金属有腐蚀性,对木材材质、强度均有不利影响。

提高无机阻燃剂抗流失性的主要技术方向是增大无机离子的体积,如以分子质量相对较大的水溶性低聚物聚磷酸铵代替磷酸铵^[2],或采用不同的无机盐

溶液先后浸注木材,使盐在木材内发生化学反应沉积成为不溶性化合物的内部反应法^[3]。一般无机阻燃剂吸湿性大,而吸湿性低的无机物却常不溶于水而无法用作浸渍剂处理木材,难溶于水的可配制成阻燃涂料、阻燃胶粘剂或直接添加于纤维、刨花中生产阻燃人造板。碳酸钙、陶土、水合氧化铝、水合氧化镁、三氧化二钼、八钼酸铵、二茂铁等加入浸渍剂中,能通过吸附、反应、吸热等作用抑制材料热解或燃烧时产生烟气^[4]。

1.2 有机类

有机阻燃剂出现较晚但发展较快,其主流是含磷、氮和硼元素的多元复合体系。近年来研究和开发了一些抗流失、不严重影响木材物理力学性能的有机阻燃剂,其机理是磷或卤素参与聚合或缩聚反应,结合到高聚物的主链或侧链中,如氯化石蜡、氯化橡胶等(这类含氯难燃树脂多用于阻燃涂料)。其缺点是阻燃性能不稳定,成本高,燃烧时产生大量烟和有毒气体。用氯化磷嗪(chlorophosphazenes)改性有机副产物(如木素磺酸盐等)是目前阻燃或阻热高分子材料发展的新趋势之一^[5],可望用作阻燃涂料或阻燃胶粘剂的添加剂,或直接添加于纤维和刨花中,生产阻燃人造板。理想的有机木材阻燃剂应无甲醛释放、低迁移、低吸湿或基本不吸湿、一剂多效、高效且价格合理。

1.3 树脂型

是近年来才开发的新型阻燃剂。用氮源(尿素、三聚氰胺等)和甲醛可制得氨基树脂型木材阻燃剂。其原理是在甲醛、尿素、双氰胺、三聚氰胺树脂制造过程中加入磷酸或磷-氮系化合物,通过树脂的固化形成抗流失的阻燃剂,如尿素-双氰胺-甲醛-磷酸(UDFP)树脂,三聚氰胺-双氰胺-甲醛-磷酸(MDFP)树脂以及 $H_3PO_4 \cdot DFAC$ 胶粘剂、 $H_3BO_3 \cdot MFAC$ 胶粘剂及 $H_3PO_4 \cdot MFAC$ 胶粘剂等。树脂型阻燃剂抗流失、抗迁移和抗吸湿,价格处于无机和有机阻燃剂之间,对木材强度影响小,耐腐蚀,但阻燃效果不很理想,不如某些无机阻燃剂。

1.4 反应型

反应型木材阻燃剂是利用化学反应,将阻燃元素或含阻燃元素的基团通过形成稳定的化学键载到木材分子上,所得的阻燃木材不仅具有抗流失、耐久的优点,而且由于阻燃元素以单分子状态分布在木材上,单位物质量阻燃剂的阻燃效率高^[6]。木材大分子上的羟基和苯环是适合于阻燃处理的常用官能团,通过酯化、酯交换、醚化、酰化和卤化等反应,可与阻燃元素或含阻燃元素并有反应性基团的化合物进行反

应实现阻燃,可见,用反应型阻燃剂处理木材可实现永久阻燃。通过磷酸酯化(磷酰化)可将磷元素以化学键合方式载于木材上,反应可发生于液-固相,如采用磷酰化药剂,也可发生在气-固相,如采用较低分子质量的硼酸酯进行木材的气相处理。通过硼酸酯与木材羟基的酯交换反应,可将硼元素以形成硼酸酯的方式载于木材上。而将氮元素载于木材上的最简单的方法,就是通过氨基化合物与木材酸性磷酸酯反应生成盐。日本用含有磷酸和脲或胺类或酰胺类的磷酸酯化试剂浸渍木材,在高于100℃而低于木材降解温度的条件下加热,生成稳定的酸性磷酸酯盐,所得材料具有很高的阻燃性。用化学改性法进行木材阻燃处理为制造特殊用途的阻燃木材开辟了新途径。

1.5 其它

近年来,材料、化工等领域的高新技术在木材阻燃技术中也有所应用。据日本报道,用粒子直径小于0.1 μm的磷灰石悬浮液浸渍木材,可使木材获得阻燃和防虫效果。有人用离子直径不大于0.1 μm的五氧化二锑(Sb_2O_5)微粉水基悬浊液或胶体溶液处理单板,其阻燃性良好。还有一种优良的阻燃剂涂料,主成分为3-(二烷基膦酰基)丙酰胺、脲或三聚氰胺树脂、环氧树脂微胶囊化的聚磷酸铵。可见,化学工业的超粉体技术在木材阻燃处理领域有着重要的应用前景。

为了降低阻燃剂用量及成本,并提高阻燃性能,现实用的阻燃剂绝大多数是充分利用阻燃协同效应的多阻燃元素的复合型阻燃剂;或不同类型的阻燃剂联合使用。如加入无机阻燃剂,高温分解出不燃烧气体;同时加入有机阻燃剂,在低于木材燃烧温度下熔融,形成一种隔热的玻璃质层或泡沫使木材与热空气和火焰隔绝,从而起到阻燃作用。

2 木材阻燃处理技术

木材的阻燃性能不仅取决于阻燃剂的性能和用量,而且与阻燃剂在木材中的分布状态有关^[7]。阻燃处理对木材强度、吸湿性等的影响取决于所用阻燃剂的种类、酸碱性及处理工艺条件^[8]。因此,选择合适的阻燃处理工艺,既提高阻燃性能又不破坏木材物理力学性能和工艺性能,是木材阻燃技术的关键之一。

2.1 浸注法

2.1.1 加压浸注法 分为空细胞法、满细胞法和修正的满细胞法^[9]。

①空细胞法 木材在常压或较高压力下加入处理液→加压浸注→后真空。该法主要将处理液载于细胞壁上,其优点是以少量药剂获得较大处理深度和均

匀度。但现有木材阻燃剂常因载药率大小而达不到阻燃要求,故应用不多。②满细胞法 即前真空→加压浸注→后真空。与空细胞法的主要区别是有前真空,真空度一般不低于77 kPa。该法处理深度和增重率均较大,处理效果较好,最为常用,尤其适用难处理材阻燃。③修正的满细胞法 比满细胞法低的前真空(低于77 kPa)和比前真空高的第二次真空(不低于77 kPa)。该法增重率较小、处理深度较高、处理均匀度较好及阻燃效果较好。

真空加压浸注法能在很宽范围内改变处理条件,并且通过调整阻燃剂组成可改变其浸润性质,具有快速、均匀、浸注深度大、增重率较高以及浸注程度可控等优点,是目前最有效的处理方法之一。但该方法需专门设备,技术费用高;真空度、压力、加压时间、木材树种、早晚材、注入方向、溶液浓度等因素都可能对处理效果有重要影响,尤以压力和加压时间为关键。

2.1.2 常压浸注法 是在大气压力下进行处理,工艺简单、成本低廉、设备投资少。但只适于处理单板等厚度较薄的材料,处理速度较快,处理过程可实现连续化和自动化。

2.1.3 分段浸渍法 是将不同药剂分别浸渍,使前后处理的药剂相互反应生成沉淀。如将5 mm厚的饱水单板放入60℃的氯化钡溶液中浸4 h,再移入磷酸氢铵溶液4 h,助剂为硼酸,反应生成磷酸钡和磷酸氢钡,在木材细胞壁中生成大量无机物。干燥后木材可增重20%~100%,取决于处理溶液浓度与液量、处理时间等。干燥后木材陶瓷化,耐热分解,阻燃性、硬度、抗白蚁、尺寸稳定性等总体性能都大为提高。该法不需特殊装置,仅用两台浸渍槽和两台药液调和槽,有必要加以推广。

2.2 喷涂法

在对阻燃性要求不高或古建筑木构件不便浸渍处理时,可采用涂刷或喷涂阻燃涂料方式,隔离热源,阻止材面接触空气,降低燃烧性能,但也覆盖了实木原有纹理及质感。大多数无机涂料为硅酸钠(防火效力大,易膨胀)或硼砂、硼酸等,配制简单,操作方便,成本低,但抗流失性差。有机防火涂料主要有两类:一是涂料受热产生沸泡和膨胀,形成蜂窝状木炭而阻燃;二是依靠涂料本身的不燃性与低的热传导而阻燃。有机涂料抗流失性好,喷涂工艺简单,但成本高。

2.3 贴面法

将石膏板、硅酸钙板、铁皮及金属箔等不燃物覆贴在木材或木质材料表面起阻燃作用。但该法仅限于表面处理,而且覆盖木材原有纹理,失去木材质感。

2.4 热压法

适用于人造板生产,对板材物理力学性能影响甚微。方法有:一是将粉状阻燃剂均匀撒在板面上,在热压条件下使其熔融渗入板内,避免了加压浸渍时板材表面的膨胀及处理后的干燥,缺点是难以施加足够剂量,热压时也难保阻燃剂停留在板面;二是在板面刷或喷涂液体阻燃剂,热压时使其渗入板内,但易使板材表面鼓泡^[4]。

2.5 复合法

在人造板生产中,在胶粘剂或刨花、木纤维中掺入阻燃剂。阻燃剂的加入可能会影响胶粘剂的固化,故需调整配方或固化剂用量。无机胶合人造板,如水泥刨花板、石膏刨花板、水泥木丝板也有良好的阻燃性。复合法以其节约木材、阻燃、防腐、价低等优势而具有强劲的发展势头^[10]。

3 阻燃效果检测

阻燃材的性能检测可归为两类:实用规模,用于评价实际火灾情况下的阻燃效果;实验室规模,在模拟条件下测试阻燃材的各种特性来评价其在实际火灾中的阻燃有效性。一般以点燃性、火焰表面传播性、燃烧释热性和发烟性等代表材料的燃烧性能^[11,12]。

3.1 性能指标

3.1.1 材料着火性 是衡量火灾危险性的重要因素之一,可用材料分解温度、闪点和自燃点来衡量,常用氧指数表示,即材料持续燃烧所需最低氧气浓度或体积百分数。我国木工行业尚无木质材料燃烧性能的测定标准,大多沿用塑料检测的方法。国外标准有:ISO 871, ASTM D 192, ASTM D 2863, FOCT 16363, JIS Z 2120, JIS D 1201 等。

3.1.2 火焰传播指数 是材料燃烧特性的主要标志。外焰将材料一端点燃一定时间,火焰沿材表蔓延的速度、材料表面的炭化长度、炭化面积、烧毁长度及烟气温度等均代表火焰的传播性。国标有GB 8625-88 建筑材料难燃试验法,行业标准有ZBG 51002-85 防火涂料防火性能试验法(隧道燃烧法)和ZBG 51003 小室法。国外标准有:JIS A 1322, ASTM E 162, ASTM E 286 及 ASTM E 3906 等。

3.1.3 燃烧热和放热速度 燃烧热指单位质量材料完全燃烧时所释放的热量;放热速度指材料燃烧时单位质量、单位时间放出的热量。国外标准有ASTM E906、ISO 1716、AS 1530.3 等,我国目前尚无相应国标试验法,以烟气温度代表释热性能;以国标GB 213 煤的发热量测定方法检测材料的燃烧热值。

3.1.4 烟测试 一般用重量法、分析法和测光法检测材料燃烧时的发烟性能。重量法是根据材料燃烧发烟前后重量的变化推算发烟量,如 ASTM D757;分析法是将烟中水溶气体、非水溶气体及固体烟尘分别收集并进行定量分析,如 JIS K7217;测光法是通过烟雾对光的吸收而产生光遮蔽或光强度衰减程度来测算。我国 GB 8627-88 建筑材料的烟密度试验法的原理与测光法一致。国外有用 NBS 烟室法,如 ASTM P 2843,ASTM E 84,JIS A 1321,JIS D 1201 和 NFPA 258 等。

3.2 检测方法的发展

3.2.1 火管仪测试法 用于测试阻燃板的可燃性,提供其在可控着火条件下燃烧性(失重百分率)的相对值,还可测出失重速度、燃烧时间、残焰时间和温度的增加等数值。火管法为我国阻燃木材燃烧性能 GA/T 42-92 公共行业标准测试法,国外同类标准有 ASTM E 69-80,ASTM E 119,ГОСТ 16363 等。

3.2.2 热分析法 主要是研究木质材料的热分解、燃烧、阻燃机理及测定与热相关的物理量(如热容、热导率等),包括热重分析(TG)、差热分析(DTG)、差示扫描量热分析(DSC)、热-力分析和逸出气体分析等,样品用量少、简便、快速,是研究木材热解及木材阻燃的主要手段之一。如 TG-DTG 联用可获得阻燃处理前后木材热解峰温及残余炭量的变化。

3.2.3 锥形量热仪法(简称 CONE)^[13] 是建立在氧消耗原理上的燃烧测试仪。材料燃烧每消耗 1 g 氧气,释放出热量 13.1 kJ,受材料种类和燃烧程度的影响很小。因此,测定材料燃烧的耗氧量,可精确计算热释放量及试样在单位时间单位面积上释放的热量(热释放率 HRR)。CONE 可模拟多种火焰强度,同时提供热、烟、质量变化及烟气成分等的相关参数和重要信息。试验结果与大型燃烧试验相关性良好,是一种小比例火灾模拟试验仪,被公认为具有科学、合理、先进性,但因价格高目前尚难普及。

3.2.4 模型试验法 是在建立实木燃烧、火险及其危害评估等数学模型的基础上,将计算机火灾模拟与大型火灾试验结合,作为材料实际火灾的依据,对其危害进行评估,是今后火灾试验标准的发展方向之一。

在某种特定条件下检测某些燃烧特性指标,可用于不同树种、不同处理工艺的比较,但不能作为实际火灾危险性的依据,具体的检测方法和指标取决于产品的用途。

1)在较长时期内磷-氮-硼系水基阻燃体系仍将是木材阻燃剂的主流,发展方向是开发高效的多元复合阻燃体系,进一步提高抗流失性、耐迁移性和降低成本,实现工业化生产。

2)阻燃工艺的开发从最初侧重于阻燃剂本身,转向全面考虑阻燃性、材性(颜色、加工性、涂饰性、胶合性、力学性能及对金属腐蚀性等)、环境特性(发烟性、无毒、无害、环境友好)、附加性能(如防腐、防虫、尺寸稳定性等)和实用性等综合效果的方向发展。

3)新阻燃体系的研究、抑烟性研究及阻燃木材在生产和使用过程中对人类健康和环境的影响,都将是木材阻燃研究的重要课题。实现木材永久阻燃的化学改性,尚处在研究和探索阶段,其关键在于遴选合适的化学单体、优秀的阻燃成分及适合的偶联剂。木材-无机复合材料、木材-热塑性塑料复合材料是木质阻燃材料的重要课题。研制纳米阻燃材或木质复合材将是今后木材阻燃研究发展的重要方向,以最大程度发挥木材作为生态材料的优势。

参考文献:

- [1] 满文焕. 浅谈木质材料与建筑防火. 建筑人造板[J]. 1995, (4): 16~21.
- [2] 王清文. 木材阻燃工艺学原理[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2000.
- [3] 赵殊, 韩永臻, 陈欲晓. 抗流失性木材阻燃剂研究[J]. 森林防火, 1994, (2): 35~36, 41.
- [4] 罗文圣. 火灾时的烟及有害气体[J]. 建筑人造板, 1995, (2): 18~23.
- [5] 余钢. 木质素综合利用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 1992, (2): 120~126.
- [6] 刘燕吉. 木质材料的阻燃剂[J]. 木材工业, 1997, 11(2): 37~39.
- [7] 李玉栋. 木质材料阻燃技术. 森林工业文摘, 1983, (3): 1~8.
- [8] 李坚. 木材保护学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1999: 102~116.
- [9] American Wood-preserved's Association. All Timber Products-Preservative Treatment by Pressure Processes. [S] AWP Standard CI-98(1998).
- [10] 刘燕吉. 木质材料的阻燃处理[J]. 木材工业, 1997, 11(1): 41~42.
- [11] H R, Sasse et al. Safety Concept for Assessment of the Toxicity of Combustion Products[J]. Journal of Fire Science, 1988, 6(1): 42~60.
- [12] 刘燕吉. 木质材料燃烧性能检测方法及有关法规[J]. 木材工业, 1997, 11(3): 33~36.
- [13] Leslie J G. Investigation of Polymeric Materials Using the Cone Calorimeter[J]. Polym Eng Sci., 1993, 33(8): 497~500.

4 几点看法