

讨论与建议

木材的化学组成与阻燃技术的发展方向

胡云楚,刘元,吴志平,黄克瀛

(中南林学院,湖南株洲 412006)

摘要: 本文研究和讨论了木材的主要化学组分的热解性质及其与木材燃烧和阻燃的关系,反应型木材阻燃剂与木材各组分反应途径,指出 200~300 ℃ 是阻燃剂促进木材脱水成炭、发挥阻燃作用的关键温度。文中还分析了木材阻燃技术的发展方向,指出反应型木材阻燃剂是解决阻燃剂吸潮和流失问题的有效途径,纳米阻燃是亟待开发的高效阻燃技术,一剂多效的膨胀型阻燃剂是阻燃剂的发展方向之一。

关键词: 木材的化学组成;木材热解;木材燃烧;反应型阻燃剂

中图分类号: S782.39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2004)04-0028-04

The Wood Chemical Composition and Its Flame Retardancy

HU Yun-chu, LIU Yuan, WU Zhi-ping, HUANG Ke-ying

(Central South Forestry University, Zhuzhou 412006, Hunan, China)

Abstract: The flame retardancy of wood is based on its chemical composition and structure. The objective of this study was to explore the relationship between the primary chemical properties of wood composition and its pyrolysis and combustion and to analyze the reaction path between the reacting flame retardants and wood composition. The conclusion showed that the key point was temperature at 200~300 ℃ where the flame retardant was able to promote dewatering and charring of wood. It also showed that a reacting type flame retardant was an efficient way to prevent the preservative from leaching. Finally, some suggestions for flame retardancy were made, such as applying Nanometer technology for wood flame retardant development and for exploring a versatile, efficient frothing type flame retardant.

Key words: Chemical composition; Thermal degradation; Combustion; Reacting flame retardant

木材是一种可再生的绿色环保材料,因其具有良好的视觉特性、触觉特性、调温调湿机能和较高的强度而被人们喜爱,但木材固有的易燃性也给人类带来了巨大的灾难。据统计,1997 年我国火灾事故达 14 万起,2001 年上升至 21 万多起,直接经济损失超过 15 亿元。因此,预防火灾、减少火灾损失是一个亟待解决的问题^[1]。为了降低木材的火灾隐患,必须对木材及木制品进行阻燃处理。研究和开发适合我国国情的木材阻燃剂和木材阻燃技术是摆在木材科学工作者面前的重要任务之一^[1~4]。本文试图总结木材阻燃与木材化学组成之间的关系,为木材阻燃技术的研究提供参考。

1 木材的化学组成

木材的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,其总量占木材的 90% 以上^[5,6],其分子结构、性质及相互间的关系不仅是木材各种性质的物质基础,也是木材改性和阻燃处理的化学基础。

木材的次要成分包括抽提物、灰分等,在木材中的含量较低,但对木材的燃烧性能影响较大。通常,抽提物含量越大的木材越易燃烧,灰分含量大的木材较难燃烧。

木材纤维素、半纤维素和木质素都属于高分子化合物,因而木材是一种高分子复合体,既可发生交联反应又可进行降解反应,还可以进行酯化、醚化、氧化、卤代反应;具有分子量的多分散性和结构的多分散性,其反应速度较低分子化合物慢且复杂。木材中三大要素

收稿日期:2003-09-21
基金项目:湖南省自然科学基金项目及中南林学院青年科学基金项目(020423)。

作者简介:胡云楚(1961-),男,中南林学院教授,博士研究生。

的反应是木材阻燃化学反应的基础。

2 木材的热解、燃烧和阻燃化学反应

木材的燃烧实质上是木材在热分解过程中产生的可燃性产物的燃烧,而木材的热分解反应实质上是木材细胞壁中 3 种主要化学成分热分解反应的总和。其中半纤维素最不稳定,大约在 225~325 ℃ 温度范围内分解,纤维素在较高的温度 325~375 ℃ 下分解,木质素则在 250~500 ℃ 的温度范围内逐渐分解。半纤维素和纤维素分解后形成大量挥发性产物,木质素则主要形成木炭^[4,6,7]。

2.1 木材成分的热解

将纤维素加热到 300 ℃ 以上时,纤维素分子链中的苷键迅速裂解,在葡萄糖分子中一个游离羟基的参与下,经过葡萄糖基转移作用发生解聚,主要生成较稳定的 1,6-脱水 β-D-葡萄糖和其他焦油状产物。在更高的温度下(350 ℃ 以上),纤维素热分解生成的中间产物,包括左旋脱水葡萄糖及其他缩合产物,进一步裂解生成一系列易挥发的羰基化合物,如乙醛、乙二醛和丙烯醛等。

半纤维素在 225~325 ℃ 分解,代表半纤维素的木聚糖的热解反应和纤维素相类似,木聚糖热解时生成约 16% 的焦油,其中含 17% 的低聚糖混合物。

在纤维素和半纤维素的热解过程中,氯化锌等酸性催化剂都可以促进脱水反应,使焦油产量显著降低,而水和木炭的产量显著增加。这表明酸性催化剂有促进脱水和炭化的作用^[7]。

木材阻燃处理增加炭量的理论认为,阻燃剂通过参与木材热解反应,改变木材热解反应途径,增加水和炭的产量,减少可燃性挥发物的产量,从而达到木材阻燃的目的。

木质素的热解反应发生在 250~500 ℃ 较宽的温度范围内,由气体产物和馏出产物的产量表明,木质素在 310~420 ℃ 分解最快。将木质素均匀地加热到 250 ℃ 时,开始分解出含氧气体(CO₂,CO),温度进一步升高到 320~340 ℃ 时,木质素热分解生成大量气体产物,其中含有醋酸、甲醇、木焦油等。

木质素是芳香族高聚物,其碳的含量比纤维素和半纤维素高得多,木质素热解时炭的产率也比纤维素和半纤维素大得多。

2.2 木材的热解

根据木材热分解过程的温度变化和生成物的情况等特征,木材的热解过程大体分为 4 个阶段:

(1)干燥阶段 温度在 120~150 ℃ 以下,热解速

度非常缓慢,主要是木材中水分依靠外部供给的热量蒸发,木材的化学组成几乎没有变化。

(2)预炭化阶段 温度为 150~275 ℃,木材的热分解反应比较明显,木材的化学组成开始变化,较不稳定的组分(如半纤维素)部分分解生成二氧化碳、一氧化碳和少量醋酸等物质。

以上两个阶段都要外界供给热量来保证热解温度的上升,所以又称为吸热分解阶段。

(3)炭化阶段 温度为 275~450 ℃,木材急剧热分解,生成大量的分解产物。液体产物中含有较大量的醋酸、甲醇和木焦油,气体产物中二氧化碳量逐渐减少,而甲烷、乙烯等可燃性气体逐渐增多。这一阶段放出大量的反应热,又称为放热反应阶段。

(4)煅烧阶段 温度上升到 450~500 ℃,这个阶段依靠外部供给热量进行木炭的煅烧,排出残留在木炭中的挥发物质,提高木炭中的固定炭含量,液体产物很少。

2.3 木材的燃烧

木材在空气中加热至 260 ℃ 以上时发生剧烈的热分解反应,产生大量的可燃和不可燃气体,同时放出反应热,使木材的温度迅速上升并超过周围的温度。木材热分解释放出的可燃性挥发物(CO、H₂、CH₄ 及其它碳氢化合物)与空气接触时,遇火即发生燃烧,文献上把 260 ℃ 作为木材热学上的不稳定温度。不同树种的木材的燃烧性能不同,闪点在 225 ℃ 到 260 ℃ 之间,燃点在 260 ℃ 到 290 ℃ 之间^[3]。

木材的低分子量抽提物,特别是萜烯类,具有较高的燃烧热(32.2~35.6 kJ/g),受热后极易蒸发逸出并在气相发生燃烧产生火焰,因而称为有焰燃烧。纤维素不能直接燃烧,但在高热作用下分解,生成的热分解产物也能在气相发生有焰燃烧。残留的木炭仅仅产生表面氧化,燃烧很慢,只发出炽热亮光而无火焰,因而称为无焰燃烧。阻燃剂既影响可燃性挥发物、焦油液滴的气相氧化(有焰燃烧),也影响焦炭的固相氧化(无焰燃烧)。

木材不仅易燃,而且燃烧时释放出大量热能,平均燃烧热值为 18 kJ/g,大大加速了火灾的蔓延强度。据报道,木结构房屋在着火后的 5 min 内,温度可达 500 ℃;10 min 后,温度猛增到 700 ℃,猛烈燃烧阶段的火灾是难于扑救的^[3]。

综上所述,木材及其各组分在 150~550 ℃ 发生热解反应会释放出可燃和不可燃气体,留下焦油和木炭。催化剂可以改变热解和燃烧反应的途径和产物,这是木材阻燃的化学基础。在着火点附近的吸热分解阶段,

通过多吸热,多产生水蒸气,抑制可燃性气体或者阻断自由基的链式反应,是木材阻燃的关键。因此,200~300℃是木材阻燃处理的关键温度。

2.4 木材阻燃的化学反应

木材纤维素是由D-葡萄糖通过 β -糖苷键缩合而成的一种多元醇(羟基)化合物,半纤维素则是非纤维素的碳水化合物,它们的羟基具有较高的化学活性。反应型阻燃剂注入木材后与木材中的羟基等基团发生酯化、醚化、接枝共聚反应,可以引入氮、磷、溴等阻燃元素,从而使木材具有阻燃性能。纤维素与磷酸盐或氨基磺酸盐的反应是木材及棉织物阻燃的重要反应。纤维素接枝共聚物既具有纤维素固有的优良特性,又具有合成聚合物支链赋予的新性能,例如耐磨性、尺寸稳定性、黏附性、高吸水性或拒水性、拒油性、阻燃性、耐酸性、抗微生物降解和离子交换等性能^[8]。木素的溴化是木材溴化阻燃处理的理论基础,采用化学改性,特别是将反应型阻燃剂注入木材后,与木材中羟基等基团发生酯化、醚化、接枝共聚反应,是解决阻燃剂吸潮和流失问题的有效途径之一^[8~12]。

3 木材阻燃理论

3.1 障碍理论

阻燃剂在低于木材燃烧温度下熔融,形成一种隔热的珐琅质层或泡沫层,使木材与热空气和火焰隔绝,防止可燃气体外逸,从而起到阻燃作用。

物理障碍可以同时阻止发烟燃烧和有焰燃烧。这种障碍既可以阻止可燃性气体外逸,也可阻止氧气进入基质,还可以将可燃基质与高温隔离。发泡型涂料阻燃过程中所形成的含炭泡沫具有这种障碍作用。

3.2 热理论

某些阻燃剂在熔融或分解过程中吸收大量热量,延缓了木材温度升高到热分解的温度,从而抑制木材表面着火。含有大量结晶水的化合物作为阻燃剂,可以通过物理变化和化学变化吸收热量以抑制木材表面不着火。如水蒸发时要吸收气化潜热,因而减缓了木材的热解反应。

3.3 不燃气体的冲淡作用理论

阻燃剂在低于木材正常燃烧温度下受热分解,释放出的不燃气体或水蒸气可以冲淡木材热分解形成的可燃性气体,构成一种不燃性混合气体,将木材与周围的空气隔绝,起到减缓燃烧的作用。

3.4 自由基捕集理论

在热解温度下,依靠阻燃剂释放出自由基抑制剂,可以破坏燃烧过程中的链增长机理。卤系阻燃剂主要

通过分解释放出卤化氢来抑制燃烧过程中自由基的链反应^[3]。

3.5 炭量增加(或挥发物减少)理论

阻燃剂降低热解的起始温度,使木材的热降解反应朝着产炭量增加及挥发物产量减少的方向发展。许多研究表明,阻燃剂改变木材燃烧的反应过程,增加炭的产量,降低可燃性气体数量。当炭量上升和挥发物含量下降时,热释放速率必定下降。

通过分析木材试样热解产物,可以确认炭量的增加与可燃性焦油量的减少是相互联系的。阻燃剂能消耗可燃性焦油组分,增加炭和水的得率。热重分析也证明,残炭增加与可燃性挥发物的降低是相关联的^[13~15]。

阻燃剂可能不仅催化纤维素的脱水,使之产生较多的炭和较少的挥发物,而且也增强炭的凝缩,使之形成交联和热稳定的多环芳族结构。

4 木材阻燃技术的发展方向

4.1 膨胀型木材阻燃剂的研制

膨胀型阻燃剂遇火时,酸源(如聚磷酸铵或其他无机酸或无机酸前体)放出无机酸,与碳源(通常为季戊四醇、淀粉、脲醛树脂等,在木材阻燃中也可利用木材中的碳水化合物作为碳源)中的多元醇酯化,进而脱水炭化,黏稠的炭化产物在气源(如三聚氰胺)释放的惰性气体、反应产生的水蒸气及聚合物降解产生的小分子化合物等挥发物的作用下膨胀,形成微孔结构的炭层^[25]。这种多孔的炭层具有隔热、隔氧、抑烟、防熔滴、使火焰自熄的作用。膨胀型阻燃剂克服了含卤阻燃剂在燃烧中烟雾大、多熔滴的缺点,以及无机物阻燃剂由于添加量大对高分子材料的力学性能、加工性能所带来的不良影响,因此膨胀型无卤阻燃技术被誉为阻燃技术中的一次革命,成为近年来阻燃剂研究领域中最活跃的课题之一^[16,17]。

4.2 木材阻燃的纳米技术

纳米技术是指在0.1~100 nm尺度空间内,研究电子、原子和分子运动规律与特性的高新技术学科。由于纳米粒子的颗粒尺寸很小,比表面积很大(达100 m²/g),因而具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等特征,为设计和制备高性能、多功能新材料提供了新的思路和途径。由超细化阻燃剂通过特殊技术制成纳米阻燃材料,可大大地提高阻燃效率及相关性能,是阻燃材料的发展方向。

以往,无论是用无机阻燃剂还是有机阻燃剂,虽然都提高材料的阻燃性能,但也存在如下严重问题:(1)

释放有毒气体和烟雾;(2)添加量大,影响木材的机械性能;(3)污染环境。因此开发新型、清洁、高效阻燃剂及阻燃材料成为阻燃技术领域的重要问题。木材/无机物纳米复合材料正是有希望同时满足上述要求并具有较高阻燃性能的一种新型材料。

木材与纳米粒子有多种复合方式,在纤维板和刨花板生产中可采用添加方式,对于单板和实木有原位生成、浸注和涂饰等方式。由于对纳米木粉和微米木纤维进行阻燃处理比对大径级木材进行阻燃处理容易,若将经过阻燃处理的纳、微米木粉或纤维重组形成新的人造板,这种板材不仅可具有良好的阻燃性能,而且板材的物理力学性能会有明显的改善。纳米技术制造的阻燃涂料可以使木材和外界完全隔绝,而且可能会最廉价地解决木材的阻燃问题^[18~22]。

4.3 开发一剂多效、绿色环保的木材阻燃技术

随着社会的进步,人们对材料的性能要求不仅越来越高而且越来越全面,具有阻燃、防腐、抗流失和尺寸稳定等多方面效应的木材保护药剂将成为木材阻燃剂的主要发展方向。当火灾发生时,因浓烟尤其是有毒浓烟造成的直接人员伤亡和因扑救而造成的间接财产损失往往不亚于火灾造成的直接损失,因此抑烟性研究将成为木材阻燃的重要课题。

木材阻燃剂应用广泛且需求巨大,在使用过程中常常与人体接触,加之与阻燃塑料相比,多孔性的阻燃木材更易释放阻燃剂,因而阻燃剂在生产和使用过程中对人身安全和环境的影响将成为制约木材阻燃剂发展的重要因素。木材阻燃处理对人类健康和生存环境的影响也是木材阻燃研究的重要课题之一^[3,4]。

参考文献:

[1] 骆介禹. 木材阻燃的概况[J]. 林产工业,2000,27(2):7-9.
[2] 刘燕吉. 木质材料的阻燃剂处理[J]. 木材工业,1997,11(1):41-42, 29.

[3] 骆介禹,骆希明. 纤维素基质材料阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
[4] 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.
[5] 方桂珍. 20 种树种木材化学组成分析[J]. 中国造纸,2002(6):79-80.
[6] 成俊卿. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,1985.
[7] 南京林产工业学院. 木材热解工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1983.
[8] 高洁,汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京:科学出版社,1999.
[9] 费蕴莲. 纤维素半纤维素耐久性阻燃剂的研制和应用[J]. 印染助剂,1995,12(4):21-24.
[10] 赵殊,韩永臻,陈欲晓,等. 抗流失性木材阻燃剂研究[J]. 森林防火,1994(2):35-36,41.
[11] 曹凤坤. 反应型阻燃剂二溴新戊二醇的制备及应用研究[J]. 河北化工,1997(2):19-20.
[12] 方桂珍,李淑君,庞久寅,等. 阻燃剂 DPB 改性木材的抗流失性和化学稳定性[J]. 东北林业大学学报,2000,28(4):54-56.
[13] 郭成. 木质材料阻燃机理研究综述[J]. 东北林业大学学报,1998,26(6):71-74.
[14] 胡云楚,刘元. 酚类阻燃剂处理木材热解过程的热动力学研究[J]. 林业科学,2003,39(3):116-120.
[15] Hu Yunchu, Zhou Peijiang, Qu Shongsheng. TG-DTA Studies on Wood Treated with Flame Retardants [J]. European Journal of Wood and Wood Products,2000,58(1/2):35-38.
[16] 陈国栋,肖新颜,程江. 新型无卤膨胀型阻燃剂的制备[J]. 华南理工大学学报,2001,29(5):76-78.
[17] Camino G. Intumescent Fire-retardant Systems, Poly[J]. Degrad Stab, 1989, 23(3):359-376.
[18] 赵广杰. 木材中的纳米尺度、纳米木材及木材-无机纳米复合材料 [J]. 北京林业大学学报,2002,24(5,6):204-207.
[19] 胡源,宋磊. 纳米技术在阻燃材料中的应用[J]. 火灾科学,2001,10(1):48-51.
[20] 马岩. 纳微米科学与科技在木材工业的应用前景展望[J]. 林业科学,2001,37(6):109-112.
[21] Ciannelis E P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites[J]. Adv Mater, 1996(8):29.
[22] Liu L M, Qi Z N. Studies on Nylon 6/clay Nanocomposites by Melt-in-tercalation Process [J]. J Appl Polym Sci, 1999(71): 1133.

Aseanwood-Furnitecno 2004 延期举行

原定于 2004 年 9 月 16—19 日在雅加达举行的 Aseanwood-Furnitecno 2004 展览会,因今年 9 月 20 日印尼国家总统选举和确保展会成功,组委会应广参展商的意见,将展会延期至 2004 年 9 月 23—26 日举行。