

应用技术

磷酸氢二铵处理五节芒茎秆板的阻燃性能

李冰, 钱少平, 赵佳美, 汪雪, 卢凤珠, 钱俊

(浙江农林大学工程学院, 浙江临安 311300)

摘要: 为了寻找木材资源的替代品,进行了非木材植物——五节芒茎秆的利用研究。将五节芒茎秆制成丝条,先用不同质量分数的磷酸氢二铵进行阻燃处理,然后顺纤维同向铺装、热压,制成茎秆板。其阻燃性能测定结果表明:在 50 kW/m² 的热辐射功率下,与对照板材相比,五节芒茎秆板的热释放速率、总释放热、有效燃烧热等明显降低;试板点燃和发生轰然的时间延长,残余物质量增加。

关键词: 五节芒; 阻燃性能; 茎秆板; 磷酸氢二铵

中图分类号: S782.39; TS66

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2012)04-0049-04

Fire Resistance of *Miscanthus Floridulus* Straw Stalk Boards Treated by Diammonium Hydrogen Phosphate

LI Bing, QIAN Shao-ping, ZHAO Jia-mei, WANG Xue, LU Feng-zhu, QIAN Jun

(School of Engineering, Zhejiang Agriculture and Forestry University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: The authors used wild plant stalk (*Miscanthus floridulus*) to make oriented stalk board with fire resistant performance to add value to the abundant resource. The stalks were reduced by chopping them into elements with a target dimension of 4 mm wide, 4 mm thick, and 105 mm long. Before being dried, they were treated with diammonium hydrogen phosphate (DAP) in 4%, 6% and 8% concentrations, respectively. The test results showed the samples made with the DAP treated stalks had considerably improved fire resistant performance.

Key words: *Miscanthus floridulus*; fire resistance; oriented stalk board; diammonium hydrogen phosphate(DAP)

五节芒是一种多年生禾本科植物,又名芒草、管芒,秆高 1~3 m,野外群生。五节芒生长迅速、生物量大,再生能力非常强。如不加以控制就会广泛蔓延,且对周边的植物,尤其是经济作物的生长,造成很大的威胁^[1]。

五节芒主要分布在广东、台湾和浙江等地区,如浙江开化县的五节芒面积有 3 300 余 hm²,集中生长的有 2 000 hm²,每公顷平均年产量 45~60 t。据不

完全统计,仅浙江省五节芒的年产量就达 150 万 t。

为使其变废为宝,补充木材资源的不足,在参照麦秸、棉秆、麻秆人造板生产技术研究的基础上^[2-3],笔者以五节芒茎秆作为原料试制五节芒人造板,以期用于门、窗框、包装材料、家具制造、背景板等的生产。由于五节芒易燃烧,需要改进其阻燃性能。磷酸氢二铵是一种磷-氮化合物,具有烟密度小,毒性低,烟雾对设备的腐蚀小,阻燃效率高等优点。鉴于此,笔者采用磷酸氢二铵处理五节芒茎秆,并对用其制成的试板的阻燃性能进行了测定^[4],旨在为制造阻燃型五节芒人造板提供技术支持。

收稿日期: 2011-09-05; 修改日期: 2012-06-06

基金项目: 浙江农林大学研究生科研创新基金资助(3122013240099)。

作者简介: 李冰(1987—),男,浙江农林大学硕士研究生。

通讯作者: 钱俊,男,浙江农林大学教授。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 五节芒(*Miscanthus floridulus*), 采自浙江开化县。五节芒茎秆分为皮部、木质部和髓部。皮部为茎秆最外层不含维管束的部分, 木质部为皮部内圈维管束较多且分布紧密的部分, 髓部为茎秆中心呈白色、含少量维管束的部分。

茎秆直径 10~35 mm, 长度 900~1 350 mm, 无腐烂、霉变和虫蛀。

去叶鞘、去皮, 经纵向碾压分丝, 将五节芒茎秆制成丝条, 同时去除髓心和茎秆表面的硅质、蜡质层物质, 以利于胶合; 用圆盘刀进行截断, 将茎秆制成长 105 mm, 宽与厚均为 3~5 mm 的丝条。实践表明, 将五节芒茎秆制成丝条状, 比制成传统形态的刨花和纤维, 操作简单。

2) 胶黏剂: 脲醛树脂(UF), 固体含量 51%, 黏度 150 mPa·s, 自制; 固化剂为氯化铵(NH_4Cl), 添加量为胶黏剂固体质量的 1%。

3) 阻燃剂: 磷酸氢二铵(DAP)[$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$], 宜兴第二化学试剂厂产。

1.2 试验设备

101-3 型电热恒温鼓风干燥箱; 2XZ-1 型旋片真空泵; EL-300 油水分离器; 真空加压浸渍容器, 厦门东亚机械有限公司制造; ER-10AGP 高低交变湿热试验机, 广州爱斯佩克环境仪器有限公司产; 锥形量热仪, 英国 FTT 公司生产; 自制模具。

1.3 试验方法

1.3.1 茎秆丝条阻燃处理

将五节芒茎秆丝条分成 4 组。参照已有研究^[4-6], 及前期大量预备试验, 采用真空-加压处理法, 其中 3 组试板分别用质量分数为 4%、6% 和 8% 的磷酸氢二铵进行阻燃处理, 1 组作为未处理的对照组。处理工艺:

1) 前真空度 0.09 MPa, 保持 10 min;

2) 加压至 0.6 MPa, 保压 30 min;

3) 释放压力后排出罐内处理液, 将处理五节芒丝条沥干, 并在 40 °C 干燥箱中干燥至含水率 20% 左右, 然后置于 20 °C、相对湿度 65% 的高低交变湿热试验机中, 调节至含水率为 7%~9%。

五节芒丝条经 4%、6% 和 8% 的磷酸氢二铵处理后, 其载药量分别为 11.6%、16.3% 和 19.9%。

1.3.2 茎秆板的制备

1) 施胶 采用喷雾法, 将 UF 胶喷至丝条表面, 手工揉搓, 使其涂布均匀, 施胶量为原料质量的 10%。

2) 铺装 沿纤维方向, 将阻燃处理的五节芒丝条手工平行铺装, 在定宽模具中, 板坯幅面为 100 mm × 105 mm。

3) 热压 经过多次预试验, 并考虑阻燃剂自身的特性, 确定较佳的工艺参数: 热压温度 150 °C、压力 2 MPa、时间 6 min。制成的茎秆板厚度 12 mm, 密度 650 kg/m³^[7]。各质量分数下, 平行压制茎秆板 3 块。

1.4 性能检测

将试板制成幅面为 100 mm × 100 mm 的试件, 按照 ISO 5660-1《对火反应试验 热释放、产烟量及质量损失率, 第 1 部分: 热释放速率》, 检测试件的热释放速率、总热释放量、残余物质量、点燃时间及火灾性能、有效燃烧热等指数。

为使试验温度更接近实际火灾, 采用热辐射功率为 50 kW/m²。

2 结果与分析

2.1 热释放速率

热释放速率(HRR)也称为火强度, 用于评价火焰的传播趋势及火灾的危险程度。DAP 处理五节芒茎秆板的热释放速率, 如图 1 所示。

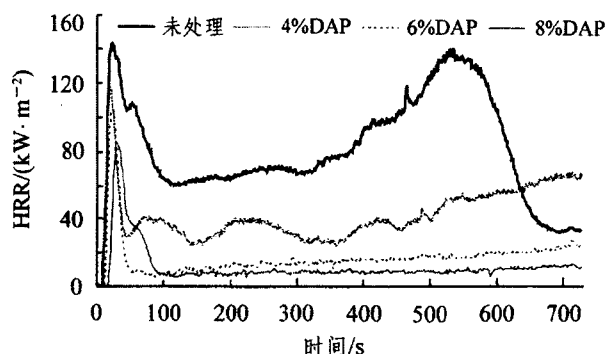


图 1 不同质量分数 DAP 处理试件的热释放速率

Fig. 1 Heat release rate of samples

从图 1 可知, 与未处理试件相比, 经 DAP 阻燃处理后, 五节芒茎秆板的 HRR 大大降低, 且 DAP 质量分数愈大, 其热释放速率愈小。用 4% DAP 处理的试件, 其 HRR 峰值, 较对照板材降低了约 20 kW/m²。同时, 出现热释放峰值的时间延长, 且曲线趋于平缓。

究其原因,主要是阻燃剂受热后,分解出 CO_2 、 NH_3 、 N_2 、 H_2O 等难燃气体,及磷酸、偏磷酸、聚磷酸等酸性物质。难燃气体降低了试件热解释放出的可燃性蒸气及空气中氧气的质量浓度;酸性物质可促进碳源物质发生脱水碳化反应,形成富碳的聚合物结构,降低试件热降解生成可燃性挥发产物的速度,同时燃烧生成的热量,被试件吸收的量亦有降低^[4]。

2.2 总热释放量

总热释放量(THR)是指单位面积材料从开始燃烧到结束所释放的热量,THR 越小,说明材料燃烧所释放的热量越少。图2为经DAP处理试件的THR变化趋势。

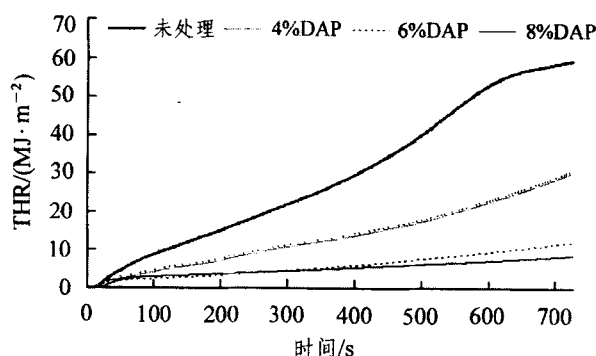


图2 不同质量分数DAP处理五节芒茎秆板的总热释放量
Fig.2 Total heat release of samples

由图2可以看出,燃烧过程中,阻燃处理试件的THR明显低于未处理材,并且随着DAP质量分数的增加而降低。在700 s后,4% DAP处理材的THR,降至未处理材的50%左右;而8% DAP处理试件,其THR已降至未处理材的15%左右,可见,试件的阻燃性能得到明显改善。

此外,经质量分数6%和8%的DAP处理的试件,二者的THR曲线差异不显著,说明6%的DAP所分解的产物,已经起到了良好的阻燃效果,再继续增加阻燃剂用量,改善效果并无明显提高。因此,为降低处理成本,DAP质量分数为6%较适宜。

2.3 点燃时间与火灾性能指数

点燃时间(TTI)是指达到材料表面产生稳定有焰燃烧所需的持续点火时间。通过试验得到,未处理试件的点燃时间为10 s,经3种质量分数DAP处理的试件,其点燃时间分别延长至13、15、22 s。

火灾性能指数(FPI)是点燃时间同热释放速率

峰值的比值,即 $\text{TTI}/\text{HRR}_{\text{pk}}$,用来评价材料潜在的轰燃危险性^[8]。材料轰燃时间的长短是消防逃生时间设计的重要依据,FPI越大,材料发生轰燃的时间越晚。各试件的FPI见图3。

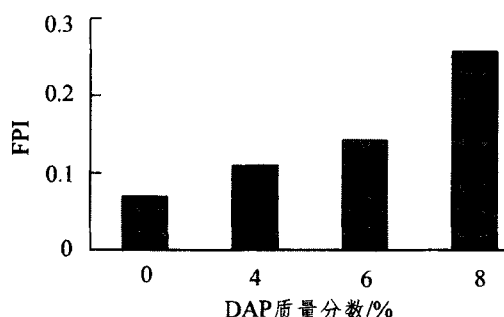


图3 不同质量分数DAP处理试件的火灾性能指数
Fig.3 Fire performance index of samples

图3显示出,分别经质量分数4%、6%、8%的DAP处理后,试件的FPI分别为对照材的1.6、2.1和3.7倍,说明该阻燃处理能够延长试件发生轰燃的时间,为消防扑救和人员逃生赢得更多的时间。

2.4 残余物质量

残余物质量(MOS)是指材料随时间变化燃烧剩余的质量。燃烧中,阻燃处理试件的MOS见图4。

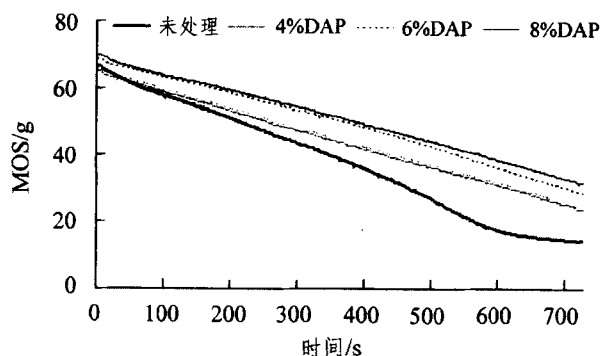


图4 不同质量分数DAP处理试件的残余物质量
Fig.4 Mass of survival of samples

图4显示,在燃烧过程中,无论是有焰燃烧还是红热燃烧,未处理材的残余物质量低于阻燃处理试件。由于试件燃烧残余物主要是炭,而经阻燃处理后,试件的炭生成量较高,故降低了板材的热释放。

2.5 其他参数

有效燃烧热(EHC)是某时刻热释放量与质量损失量之比,反映的是可燃性挥发气体在气相火焰中的燃烧程度; CO_2 释放量反映的是生成烟气毒性的大

小。燃烧过程中,试件的有效燃烧热和 CO_2 释放量测定结果,列于表 1。

表 1 燃烧过程中试件的有效燃烧热和 CO_2 释放量

Tab. 1 Effective heat of combustion and carbon dioxide yield of samples

评价指标	DAP 质量 分数/%	燃烧时间/s					
		60	120	180	240	300	360
有效燃烧热/ ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0	8.10	8.70	8.50	8.20	8.40	8.40
	4	6.00	6.10	5.60	5.50	5.40	5.20
	6	4.70	3.40	3.00	2.70	2.70	2.60
	8	4.70	4.00	3.40	2.90	2.60	2.40
CO_2 释放量/ ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0	0.84	0.94	0.95	0.94	0.96	0.98
	4	0.74	0.77	0.74	0.73	0.72	0.70
	6	0.66	0.63	0.61	0.59	0.57	0.56
	8	0.59	0.64	0.64	0.61	0.59	0.57

从表 1 可知,随着 DAP 质量分数的提高,处理试件的 EHC 和 CO_2 释放量均有明显降低。因为阻燃处理抑制了板材可燃性挥发物的生成量,使有效燃烧热值降低;热释放主要是由 CO_2 的反应提供的, CO_2 释放量的降低,说明 DAP 阻燃剂很好地抑制了燃烧。同时,质量分数为 6% 和 8% 时,试件的有效燃烧热和 CO_2 释放量相差不大,因此,质量分数为 6% 的 DAP 为适宜的用量。

3 结论

1) 将经 DAP 阻燃剂处理的五节芒茎秆丝条,制

成茎秆板后,板材的阻燃效果显著改善。

2) DAP 质量分数分别为 6% 和 8% 时,五节芒茎秆板的阻燃性能差异不明显,为降低生产成本,宜选择质量分数为 6% DAP 进行处理。

3) 受制备条件所限,试验所用的五节芒丝条的形态均匀性不够理想,对其阻燃处理效果有一定影响。为加强该工艺的推广和应用,还需对五节芒丝条的加工制备方法做进一步研究。

参考文献:

- [1] 萧运峰,王锐,高洁. 五节芒生态——生物学特性的研究[J]. 四川草原,1995(1):25-29.
- [2] 郑凤山,马心. 农作物秸秆工业在国内外发展近况[J]. 林产工业,2003,30(6):36.
- [3] Chunping Dai, Wayne Wasylciw, Juwan Jin. Comparison of the pressing behaviour of wood particleboard and straw board [J]. Wood Science and Technology, 2004, 38(7):529-537.
- [4] 骆介禹. 含氮有机化合物阻燃剂[M]. 北京:化学工业出版社,2010:1-16.
- [5] 许民,王清文,李坚. 锥形量热仪法在木材阻燃性能测试中的应用[J]. 东北林业大学学报,2001,29(3):17-20.
- [6] 杜春贵,张齐生,金春德,等. FRW 阻燃杉木积成材的阻燃性能[J]. 建筑材料学报,2010,13(4):555-559.
- [7] 王清文,李坚. 用 CONE 法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. 林产化学与工业,2004,24(2):29-34.
- [8] 徐晓楠,周政懋. 防火涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2004:280-281.

(责任编辑 张一萍、姜 征)

(上接第 42 页)

- moment-carrying timber joints[J]. Journal of Wood Science, 2008, 54(2):114-120.
- [14] Ali Awaludin, Takuro Hirai, Toshiro Hayashikawa, et al. One-year stress relaxation of timber joints assembled with pretensioned bolts [J]. Journal of Wood Science, 2008, 54(6):456-463.
 - [15] 刘柯珍,王朝晖,黄仲华. 木结构螺栓连接研究进展[J]. 木材加工机械,2011(1):40-42.
 - [16] Daudeville L, Yasumura M. Failure analysis of timber bolted joints by fracture mechanics [J]. Materials and Structures, 1996, 29(7):418-425.
 - [17] Jorissen A. Double shear timber connections with dowel type fasteners[J]. Heron, 1988, 4(3):163-186.
 - [18] Philip E Humphrey, Larry J Ostman. Bolted timber connections, part II. bolt bending and associated wood Deformation[J]. Wood and Fiber Science, 1989, 21(4):354-366.
 - [19] Tan D, Smith I. Failure in-the-row model for bolted timber connections[J]. Journal of Structural Engineering, 1999, 125(7):713-718.

- [20] César Echavarria. Bolted timber joints with self-tapping screws [J]. Revista EIA, 2007(8):37-47.
- [21] César Echavarria, Alexander Salenikovitch. Analytical model for predicting brittle failures of bolted timber joints[J]. Materials and Structures, 2009, 42(7):867-875.
- [22] Quenneville P, Morris H. Proposal for a mechanics-based bolted connection design approach for AS1720. 1 [J]. Australian Journal of Structural Engineering, 2009, 9(3):195-206.
- [23] Peter Moss, Andrew Buchanan, Massimo Fragiaco, et al. Fire performance of bolted connections in laminated veneer lumber[J]. Fire and Materials, 2009, 33(5):223-243.
- [24] Peter Moss, Andrew Buchanan, Massimo Fragiaco, et al. Experimental testing and analytical prediction of the behaviour of timber bolted connections subjected to fire [J]. Fire Technology, 2010, 46(1):129-148.
- [25] Marjan Popovski, Helmut G L Prion, Erol Karacabeyli. Seismic performance of connections in heavy timber construction [J]. Canadian Journal of Civil Engineering, 2009, 29(3):389-399.

(责任编辑 向 琴)