

研究与开发

硼系复合处理剂的阻燃性能及其协同作用研究

孙 瑾, 高振忠, 林 燕, 王 飞, 王晓静

(华南农业大学林学院, 广东广州 510642)

摘要: 为探究笔者自行研制的硼系复合处理剂的阻燃性能及其协同作用, 采用锥形量热法对硼系复合处理剂的热释放速率、总热释放量、有效燃烧热等进行检测, 结果表明, 四水八硼酸二钠、硼酸及硫酸镁之间存在阻燃协同效应, 该复合处理剂处理材的热释放速率、总热释放量、有效燃烧热等降低, 阻燃效果良好。

关键词: 硼系复合处理剂; 锥形量热法; 阻燃性能; 协同作用

中图分类号: S782.39 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2013)05-0026-04

Fire Resistance and Synergistic Effect of A Boron-Based Wood Preservative

SUN Jin, GAO Zhen-zhong, LIN Yan, WANG Fei, WANG Xiao-jing

(College of Forestry, South China Agriculture University, Guangzhou 510642, Guangdong, China)

Abstract: Fire resistance of wood samples treated with boron-based wood preservative (D-B-M) were tested by a cone calorimeter. The preservative was a mixture of disodium octoborate tetrahydrate (DOT), boric acid (BA) and magnesium sulfate (MgSO_4). Testing results indicated that there was a synergistic effect among the mixed components. The heat release rate, total heat release and the yield of CO_2 of D-B-M treated samples decreased considerably.

Key words: boron-based wood preservative; cone calorimeter; fire retardation; synergistic effect

为了适应木结构用材同时对阻燃和防腐的要求, 笔者以四水八硼酸二钠(DOT)、硼酸(BA)和硫酸镁(MgSO_4)为主剂, 自行开发了一种硼系复合处理剂(D-B-M), 通过对其处理材的有焰燃烧、烟密度和耐腐性等指标的检测, 证明其同时具有较优的阻燃和防腐性能^[1]。

锥形量热法的试验环境同火灾的真实燃烧环境接近, 检测数据能够客观评价材料在火灾中的燃烧行为, 因而在评价材料阻燃性能、材料设计和火灾预防评估方面具有重要的参考价值, 已经成为研究木材等材料的燃烧性能最重要方法之一^[2-6]。

本研究利用锥形量热法, 检测 D-B-M 处理材和

DOT、BA、 MgSO_4 单一试剂处理材, 及 B-M、D-M、D-B 等复配试剂处理材的热释放速率、总热释放量、有效燃烧热、 CO_2 产率等指标, 进一步探究该复合处理剂的阻燃性能及药剂间的协同作用机理, 旨在为硼系复合处理剂的开发和应用提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材 美国南方松(*Pinus spp.*), 外购, 选用年轮宽度均匀, 无节子、腐朽和变色的气干材, 规格(长×宽×厚)600 mm×140 mm×50 mm, 15 块, 气干密度 0.5 g/cm³。依据燃烧性能检测标准要求, 将试材加工成规格(长×宽×厚)100 mm×100 mm×10 mm 的试样, 共 8 组, 每组 5 块, 干燥至含水

收稿日期: 2013-03-07; 修改日期: 2013-07-23

基金项目: 无毒高效木材阻燃防腐关键技术研究。

作者简介: 孙瑾(1972—), 女, 华南农业大学副教授。

率 12%。

2) 试剂 四水八硼酸二钠(DOT),粉末状,工业级;硼酸(BA),粉末状,分析纯;硫酸镁(MgSO₄),粉末状,分析纯,均为市售。

1.2 试验装置

FTT 锥形量热仪;真空加压装置等。

1.3 试验方法

1) 配制处理剂

采用 DOT(D)、BA(B)和 MgSO₄(M)单剂及其复配试剂分别处理试样,依据笔者前期研究结果,D、B、M 的最优质量配比是 2:1:1,并确定其他试剂的具体配制方案,见表 1^[1]。

鉴于后文分析中计算公式的假设条件:处理剂阻燃效果是各组分药剂的简单叠加,因此 D-B-M 处理剂的质量分数设为 6%,其他处理剂为 3%。

表 1 处理剂配比与质量分数
Tab. 1 Ingredients of preservatives

处理剂类别	药剂名称	试剂质量配比(m:m)	质量分数/%	载药率/%
单剂	D		3	2.79
	B		3	2.72
	M		3	2.97
复配试剂	D-B	D:B=1:1	3	2.74
	D-M	D:M=1:1	3	2.98
	B-M	B:M=1:1	3	2.37
	D-B-M	D:B:M=2:1:1	6	4.46

2) 处理工艺

① 预处理:先用 90℃蒸馏水浸泡试样 2 h,然后用 70℃蒸馏水刷洗试样表面析出的物质,再放入干燥箱中烘至含水率约 12%,以去除南方松木材中部分树脂和其他内含物,提高其渗透性。

② 真空加压处理:将预处理试样放入真空罐内,抽真空至 900 kPa,保持 30 min 后吸入处理剂,加压至 0.9 MPa,保压 30 min 后取出试样,放入干燥箱内烘至绝干。处理材的载药率与处理剂质量分数成正比(表 1)。

1.4 效果评价

按照 GB/T 16172-2007《建筑材料热释放速率试验方

法》,检测试样的热释放速率、总热释放量、有效燃烧热和 CO₂ 释放量等。辐射强度为 50 kW/m²。

2 结果与讨论

2.1 热释放速率

热释放速率(Heat release rate, HRR)是指单位面积试样释放热量的速率。各处理试样的 HRR 值及其变化趋势分别见表 2 和图 1。

从表 2 看出,相对素材,各处理材的 HRR 峰值均有不同程度的降低。D-B、D-M、B-M 和 D-B-M 四种复配处理剂处理材的放热峰降幅,比单一处理剂处理材的降幅大,且除 D-B-M 外,第 2 放热峰降幅更明显。

对于复配处理剂,假设处理剂 A 和 B 之间仅存在加合效应,则处理剂的理论预估 HRR 峰值降幅,为 A 和 B 物质单独处理后的峰值降幅的简单相加(公式 1),由此得到表 2 中的 D-B、D-M、B-M 和 D-B-M 处理材的峰值降幅预估值。

$$\Delta_{(预估)} = \left(\Delta_A \frac{\alpha \times a}{\alpha_A} + \Delta_B \frac{\alpha \times b}{\alpha_B} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:Δ_(预估)—预估 HRR 峰值降幅,%;Δ_A—A 物质 HRR 峰值降幅,%;Δ_B—B 物质 HRR 峰值降幅,%;α—处理剂载药量,%;α_A—A 物质载药量,%;α_B—B 物质载药量,%;a—A 物质在处理剂中的质量比例,%;b—B 物质在处理剂中的质量比例,%。

从表 2 可以看出,复配试剂处理材的 HRR 峰值降幅的实测值均大于预估值,说明 DOT、BA 与 MgSO₄ 之间不是简单的加合作用,而是存在不同程度的阻燃协同效应^[5]。

表 2 不同处理试样的热释放速率 HRR 及有效燃烧热 EHC 测试值
Tab. 2 HRR and EHC of samples treated with different wood preservatives

处理剂类别	处理剂名称	HRR 峰值/(kW·m ⁻²)		峰值实测降幅/%		峰值降幅预估值/%		HRR 平均值/(kW·m ⁻²)	EHC/(MJ·kg ⁻¹)
		1	2	1	2	1	2		
单剂	对照素材	187.86	114.20	0	0	—	—	77.68	11.94
	D	144.71	79.59	22.97	30.31	—	—	64.58	10.04
	B	147.36	98.81	21.56	14.18	—	—	70.33	10.01
	M	151.52	83.81	19.34	26.61	—	—	68.56	10.21
复配试剂	D-B	115.97	61.48	38.26	46.16	22.14	22.03	45.29	9.57
	D-M	121.11	55.91	35.53	51.04	21.97	29.54	48.81	9.73
	B-M	115.01	55.60	38.77	51.31	20.36	21.26	46.33	9.51
	D-B-M	91.45	62.15	51.32	45.58	34.38	40.60	46.60	9.97

注:1 为试样的第一个 HRR 峰值;2 为试样的第二个 HRR 峰值。

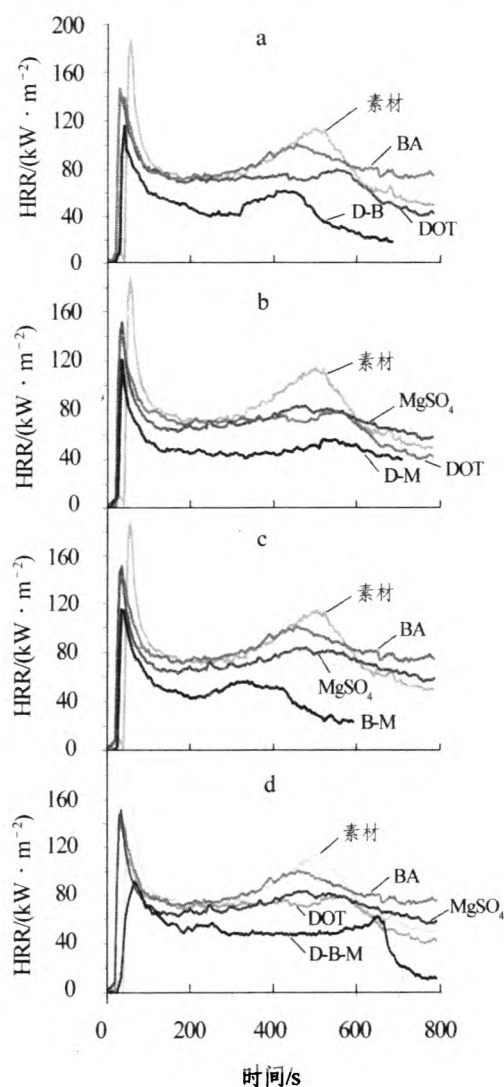


图1 不同处理剂处理试样的热释放速率 HRR 曲线

Fig. 1 HRR curves of samples treated with different wood preservatives

放热峰出现延迟有利于材料燃烧时的热扩散、抑制温度升高,降低热降解速度,从而有效抑制材料升温 and 燃烧,达到良好的阻燃效果^[5]。

从图1看出,复配试剂 D-B、D-M、B-M 处理材第一个 HRR 峰值提前出现,降低了木材的耐热性,但是由于峰值下的面积(放热量)较小,对整个燃烧过程的热释放影响不明显。

与素材相比,DOT 处理材的第2个 HRR 峰值延后,BA 处理材第2个 HRR 峰值提前,而 MgSO_4 处理材的第2个 HRR 峰值不明显。因此,DOT 的阻燃效果优于 BA, MgSO_4 在燃烧的后半段阻燃性更佳。这是因为:DOT 和 BA 在较低温度下,脱水反应

产生 Lewis 酸催化作用,较高温度下,氧化硼融熔产生物理覆盖作用^[1]; MgSO_4 可在 60~300 °C 范围内发生脱水产生水蒸汽,同时吸收大量热能而降低试样表面热量,在 >300 °C 时, MgSO_4 热解转化为 MgO 覆盖在材料表面,从而隔断氧气与热量传递^[7]。

表2的数据证明,D-B-M 热释放速率实测降幅比预估值的降幅大,且降幅最大,表明 D-B-M 复配药剂的阻燃效果最明显。图1d显示,HRR 曲线的第1、2峰值均延迟出现,亦表明 D-B-M 可加快木材燃烧时的热扩散,抑制温度升高,降低热降解速度,从而有效抑制材料升温 and 燃烧。

2.2 总热释放量

总热释放量(Total heat released, THR)是指单位面积的材料从开始燃烧到结束所释放的热量。THR 愈大材料燃烧时所释放的热量愈多,在火灾中的危险性就愈大。各处理材的 THR 曲线见图2。

图2显示,处理材的 THR 明显低于素材,并且复合处理剂 D-B、D-M、B-M 处理试样的 THR,较单一药剂处理材低。单剂 DOT、BA 和 MgSO_4 处理材的 THR 曲线几乎重合,D-B-M 处理材的 THR 明显降低。

DOT 和 BA 处理材的 THR 趋势与素材相似,试样点燃后,THR 迅速增加,说明试样燃烧释放的热量主要是由有焰燃烧提供的;而 MgSO_4 处理试样被点燃到第2放热峰峰值出现的有焰燃烧阶段,THR 迅速增加,第2放热峰过后,THR 增加变缓,说明 MgSO_4 可有效抑制试样的有焰燃烧。

试样燃烧 10 min 时,测得 DOT、BA、 MgSO_4 和 D-B-M 处理材的热释放速率降幅,分别是 22.44%、27.10%、23.64% 和 41.44%。假设 D-B-M 的三个组分是简单的加合作用,根据公式(1)计算出的预估值为 37.84%,小于实测值 41.44%,说明复配处理剂中的3种药剂间存在协同作用。

2.3 有效燃烧热

有效燃烧热(Effective heat of combustion, EHC)主要反映的是可燃性挥发气体在气相火焰中的燃烧程度。试验结果表明,随着辐照时间延长,素材和处理材的 EHC 值变化趋势相似。从表2看出,复合试剂处理试样的 EHC 较单一药剂处理材小幅降低,说明处理剂对气相燃烧反应影响不明显,属

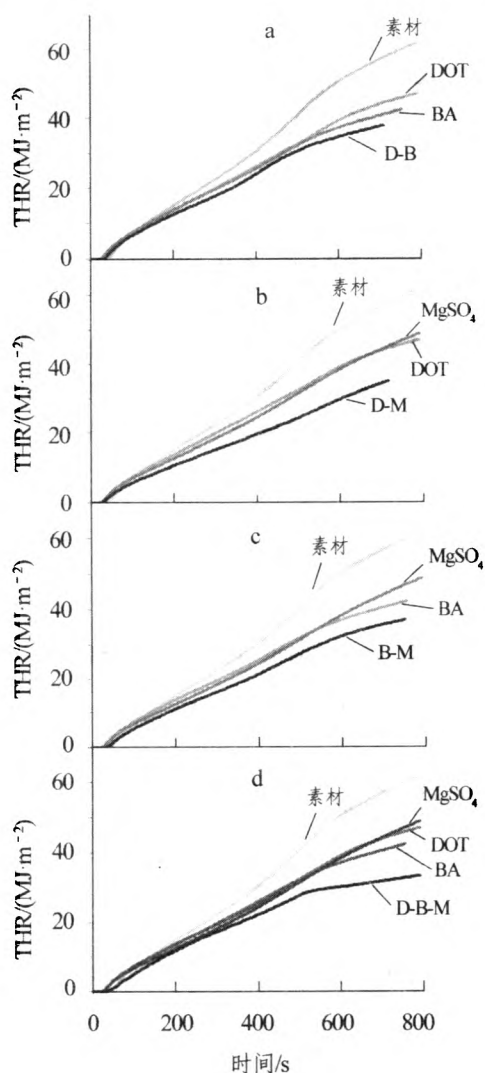


图2 不同药剂处理材的THR曲线

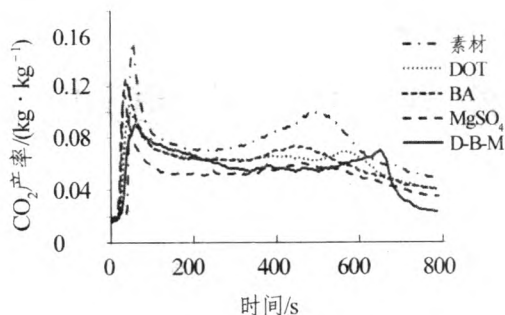
Fig. 2 THR curves of samples treated with different wood preservatives

于非气相阻燃机理;而各处理试样的HRR平均值明显下降,说明处理剂主要是在凝缩相中起阻燃作用。

2.4 CO₂ 产率

CO₂ 产率是指消耗单位质量的材料所产生的CO₂ 的质量。随着燃烧时间延长,不同处理试样的CO₂ 产率变化趋势见图3。

CO₂ 释放主要发生在有焰燃烧阶段,从图3看出,处理材和素材在燃烧过程中,释放CO₂ 的速率曲线与HRR曲线相似,说明热释放过程和CO₂ 释放过程基本一致。DOT、BA、MgSO₄ 和D-B-M处理剂均抑制CO₂ 的生成,其中DOT和MgSO₄ 因具有较强脱水性,对挥发性有机可燃物的产生具有抑制作用,

图3 不同处理试样的CO₂ 释放速率Fig. 3 CO₂ releasing rates of samples treated with different preservatives

所以DOT和MgSO₄ 对CO₂ 释放的抑制效果明显,BA的抑制效果最弱。D-B-M对CO₂ 的抑制效果并不是最优,具体原因有待进一步研究。

3 结论

1) 复配处理剂D-B-M中的DOT、BA及MgSO₄ 之间存在阻燃协同效应。

2) D-B-M处理剂在凝缩相中起阻燃作用,催化木材脱水反应,降低木材燃烧时的热量和CO₂ 释放,处理材具有良好的阻燃效果。

3) 今后有待对不同温度下,南方松处理材的燃烧性能进行研究,并继续深入探究硼系复合处理剂的阻燃机理。

参考文献:

- [1] 孙瑾,林燕,王晓波,等. 硼系复合处理剂的阻燃和防腐性能评价[J]. 木材工业, 2013, 27(3): 42-46.
- [2] Wojciech Lukasz, Grzeskowiak. Evaluation of the effectiveness of the fire retardant mixture containing potassium carbonate using a cone calorimeter[J]. Fire and Materials, 2012, 36(1): 75-83.
- [3] R Sonnier, L Ferry, C Longuet, et al. Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives[J]. Polym Adv Technol, 2011, 22(7): 1091-1099.
- [4] 房铁群,王清文,宋永明,等. 聚磷酸铵-淀粉对木粉/聚苯乙烯复合材料的阻燃作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(11): 83-86.
- [5] 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.
- [6] 王奉强,王清文,张志军,等. 锥形量热法研究FRW系列阻燃剂的抑烟性能[J]. 木材工业, 2011, 25(3): 11-14.
- [7] 姚春花,吴义强,胡云楚,等. 3种无机镁系化合物对木材的阻燃特性及作用机理[J]. 中国林业科技大学学报, 2012, 32(1): 18-23.

(责任编辑 张一萍、姜征)