

应用技术

硼系复合处理剂的阻燃和防腐性能评价

孙瑾, 林燕, 王晓波, 王飞, 王晓静

(华南农业大学林学院, 广东广州 510642)

摘要: 为了满足木结构用材对阻燃与耐腐等性能的要求,采用硫酸镁、硼系处理剂与防水剂,复配制得复合处理剂(DBM),并将其用于处理南方松木材。检测结果表明,处理材达到强耐腐等级,抗流失性提高;处理材的有焰燃烧时间显著缩短,燃烧烟密度降低;处理材体积干缩率和吸水率降低;顺纹抗压强度略有增加,静曲强度和弹性模量变化不大。

关键词: 硼系复合处理剂; 阻燃性能; 防腐性能; 木结构

中图分类号: S782.33; S782.39; TU759

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2013)03-0042-05

Fire Resistance and Decay Resistance of Boron-Based Wood Preservative

SUN Jin, LIN Yan, WANG Xiao-bo, WANG Fei, WANG Xiao-jing

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

Abstract: In order to develop wood products with acceptable fire resistance and decay resistance, Southern Pine samples were treated with a boron-containing wood preservative (DBM) which was a mixture of disodium octoborate tetrahydrate, boric acid, magnesium sulfate and dipropylene glycol methyl ether. Results indicated that the boron-based preservative not only improved the fire resistance, decay resistance, and reduced its leachability, but also decreased the volume shrinkage and water absorption of treated samples.

Key words: boron-containing wood preservative (DBM); fire resistance; decay resistance; wood structure

近年来,在我国很多地区,尤其是沿海和旅游景区,木结构房屋的大量建设,使得木结构用材的需求量逐年增加。木结构用材不仅对阻燃性能有较高的要求,同时还需具有一定的防腐性。目前,大部分木结构用材依靠进口,特别是具有阻燃、防腐功能的结构用材。国内市场上的结构材,基本只具有阻燃或防腐的单一功能,鲜见兼具阻燃和防腐功能的结构材。开发一剂多效的复合处理剂,满足木结构用材同时对阻燃和防腐性能的需求,具有现实意义。

硼类化合物因具有低毒性和广谱抗菌性,被广泛用于生产木质材料用防腐剂,尤其是四水八硼酸二钠

(DOT)和硼酸(BA)。多位学者研究了DOT和BA处理材的防腐性、抗流失性及其尺寸稳定性^[1-5],但是鲜见对该处理材阻燃性能的报道^[6]。根据已有的阻燃剂研究,无机硼系阻燃剂的抑烟效果较差,有机硼系阻燃剂则因价格高等原因,推广应用受阻^[7],而镁化合物对木材具有良好的抑烟效果^[8]。

基于此,笔者采用硫酸镁与DOT和BA进行复配,同时针对DOT、BA和MgSO₄的抗流失性较差和其处理材吸湿性大的问题,在处理剂中加入了防水剂,得到硼系复合处理剂(DBM)。通过将其用于处理南方松锯材,测定处理材的防腐、阻燃等性能,以评价DBM复合处理剂的改性效果,旨在为防腐、阻燃性能兼具的木结构用材的开发和生产,提供技术支持。

收稿日期: 2013-03-07; 修改日期: 2013-04-12

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。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材

美国南方松(*Pinus spp.*), 购于广东某木材市场, 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。依据检测标准要求, 将试材加工成如下 6 种规格(弦×径×纵, mm):

① 25×25×10, 每组 6 块, 用于烟密度检测;

② 20×20×10, 每组 6 块, 用于耐腐蚀性和抗流失性检测;

③ 13×13×125, 每组 6 块, 用于余焰时间测定;

④ 20×20×20, 每组 15 块, 用于体积干缩率和吸水率检测;

⑤ 20×20×30, 每组 15 块, 用于顺纹抗压强度检测;

⑥ 20×20×300, 每组 60 块, 用于静曲强度(MOR)和抗弯弹性模量(MOE)检测。

2) 试剂

主剂: 四水八硼酸二钠(DOT), 工业级; 硼酸(BA), 分析纯; 硫酸镁(MgSO₄), 分析纯; 均为市售。

防水剂: 自制, 主要成分为二丙二醇甲醚[CH₃(OC₃H₆)₂OH], 综合考虑成本及其防水和防油效果, 配制成质量分数 3% 的水溶液^[5]。

3) 菌种

褐腐菌: 密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*); 白腐菌: 彩绒革盖菌(*Coriolous versicolor*); 均外购。

1.2 试验装置

SCY-1 型建筑材料烟密度测试仪; CZF-4 型阻燃木材水平垂直燃烧测试仪; OPTIMA 2000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪; 电子万能试验机。

1.3 试验设计

采用正交试验法 L₉(3³), 探讨各因素对处理材性能的影响, 因素及其水平设定见表 1。

表 1 试验因素和水平

Tab. 1 Experimental factors and levels

水平	质量分数/%		
	A. DOT	B. BA	C. MgSO ₄
1	1	0.5	0.5
2	2	1	1
3	3	1.5	1.5

1.4 试验方法

1) DBM 处理剂的配制

根据表 1, 称取相应质量分数的 DOT、BA 和 MgSO₄ 粉末, 放入烧杯内, 加入处理剂质量 3% 的防水剂溶液; 对照组加入相应质量分数的蒸馏水, 以水为溶剂配成质量分数 4% 的 DBM 处理剂, 搅拌至试剂完全溶解。

2) 处理工艺

预处理: 为了除去南方松木材中部分树脂和其他内含物, 提高其渗透性, 先用 90 °C 的蒸馏水浸泡试样 2 h, 然后用 70 °C 蒸馏水刷洗试样表面析出的物质, 再放入干燥箱中, 50 °C 下烘至含水率约 12%。

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, 将试样放入干燥箱内烘至绝干。

1.5 性能测试

1) 阻燃性能

参照 GB/T 8627-2007《建筑材料燃烧或分解的烟密度试验方法》, 测定烟密度; 参照 GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定 水平法和垂直法》, 测定试样燃烧的余焰时间。

2) 防腐性能

参照 GB/T 13942. 1-2009《木材耐久性能第一部分: 天然耐腐性实验室试验方法》, 检测试样的防腐性。

3) 抗流失性

参照 JIS K 1571-2004《木材防腐剂有效性测定的试验方法及其性能要求》, 将试样浸泡在 27 °C 的蒸馏水中, 水与试样的体积比为 10:1, 搅拌 8 h 后, 将试样取出, 放入 60 °C 干燥箱内干燥 16 h。上述过程重复 10 次后, 将试样干燥至恒重, 粉碎并用浓硝酸处理后, 测定试样中的硼元素含量, 并计算硼保持率。

4) 物理力学性能

参照 GB/T 1932-2009《木材干缩性测定方法》和 GB/T 1934. 1-2009《木材吸水性测定方法》, 测定试样的体积干缩率和吸湿率;

参照 GB/T 1935-2009《木材顺纹抗压强度试验方法》、GB/T 1936. 1-2009《木材抗弯强度试验方法》和 GB/T 1936. 2-2009《木材抗弯弹性模量测定方

法》,测定试样的顺纹抗压强度、静曲强度(MOR)和抗弯弹性模量(MOE)。

2 结果与分析

2.1 防腐性能和抗流失性

DBM 处理南方松的防腐性能和抗流失性检测结果,列于表 2。

表 2 处理材的防腐性能、抗流失性和烟密度

Tab. 2 Decay resistance, leachability and smoke density of treated sample

编号	DOT	BA	MgSO ₄	载药量/ (kg·m ⁻³)	烟密 度/%	质量损失率/%		硼保持率/%	
						白腐菌	褐腐菌	含防水剂	无防水剂
对照素材	0	0	0	0	20.32	42.53	48.47	0	0
1	1	1	1	26.15	6.01	4.34	5.18	84.32	11.64
2	1	2	3	25.56	5.01	3.06	4.55	81.68	16.88
3	1	3	2	23.35	5.53	3.04	4.49	83.96	14.08
4	2	1	3	24.88	4.96	2.35	3.08	86.12	14.28
5	2	2	2	24.64	5.35	2.70	2.95	82.45	15.31
6	2	3	1	27.66	5.36	1.28	2.30	84.95	11.39
7	3	1	2	20.71	5.22	1.19	2.12	83.14	14.77
8	3	2	1	27.21	5.57	0.92	1.93	82.05	17.12
9	3	3	3	23.05	4.68	0.53	1.59	85.63	20.69
K ₁	16.55	16.19	17.10						
K ₂	15.83	15.93	16.10						
K ₃	15.70	15.96	14.88						
T ₁	10.44	7.88	6.54						
T ₂	6.33	6.68	6.93						
T ₃	2.64	4.85	5.94						
M ₁	14.22	10.38	9.41						
M ₂	8.33	9.43	9.56						
M ₃	5.64	8.38	9.22						
R _{烟密度}	0.85	0.26	2.22						
R _{质量损失率}	7.80	3.03	0.99						
R _{抗流失性}	8.58	2.00	0.34						

注:K_i、T_i、M_i 分别表示处理材烟密度、质量损失率、处理剂抗流失性各水平的综合平均值。载药量、烟密度和质量损失率均为添加防水剂 DBM 处理材的检测结果。

1) 防腐性能

从表 2 可知,9 组处理材的载药量均在 20~28 kg/m³ 范围内,相差不大。对照素材对白腐菌为Ⅲ级稍耐腐,对褐腐菌为Ⅳ级不耐腐;而处理试样的质量损失率明显下降,防腐性均达到Ⅰ级强耐腐。

极差分析结果显示,DOT 对处理材防腐性的影响明显,BA 影响较明显,MgSO₄ 基本无影响。主要原因是,以白腐菌为例,其在木材中生长繁殖时,通过菌丝所分泌的酶,分解木材细胞壁中的木质素、纤维素和半纤维素,同时分解木材中的色素,使材色变白。而 DBM 处理剂中所含的硼酸盐类化合物,能对木腐菌细胞起到毒杀作用,同时能抑制菌丝分泌酶,降低

酶的活性^[9]。

处理南方松试样质量损失率的 T_i 值,随着 DOT 和 BA 质量分数增加而明显降低;但随着 MgSO₄ 添加量的增加, T_i 值变化幅度很小,说明复合处理剂中主要是 DOT 和 BA 起防腐作用,MgSO₄ 无明显防腐作用。

2) 抗流失性

添加防水剂 DBM 处理材的硼保持率,较未添加防水剂的对照材大大提高,主要是因为二丙二醇甲醚对木材细胞壁具有一定的增容作用,可抑制细胞壁对水分的吸附,使得处理剂具有良好的抗流失性^[5]。

2.2 阻燃性能

1) 烟密度

烟密度是衡量材料发烟性能的重要指标之一,通过测量材料在烟密度测试仪中的透光率来表征。数值越小,表明燃烧产生的烟气越少。表 2 显示,与素材相比,处理材的烟密度大幅下降,说明 DBM 处理剂具有良好抑烟效果。

极差分析结果显示,MgSO₄ 质量分数对烟密度影响最明显,DOT 和 BA 的影响较弱。SPSS 软件分析结果显示:Sig. (BA) = 0.422 (Sig. 为显著性水平); Sig. (DOT) = 0.176; Sig. (MgSO₄) =

0.05,故 MgSO₄ 质量分数对烟密度影响显著。这主要是因为 MgSO₄ 中的镁元素最外电子层容易被激发出电子,利用其对烃火焰正离子的中和作用可减少烟量,从而起到抑烟效果^[10]。

2) 余焰时间

余焰时间是指结束加热后,试样表面火焰持续时间,用来表示材料的自熄能力,<30 s 为合格。依据上述试验结果可知,DOT、BA、MgSO₄ 的质量比为 3:1.5:1.5 时,处理材的防腐性和抑烟性能均最佳。按照该较优配比,配制质量分数分别为 2%、4%、6%、8% 和 10% 的 DBM 处理剂(均添加防水

剂),对应的处理材载药率分别为:1.65%、4.61%、7.67%、9.72%和 11.87%。不同质量分数 DBM 处理材的余焰时间见图 1。

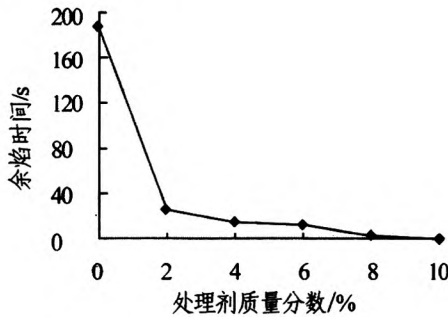


图 1 处理材垂直燃烧的余焰时间

Fig. 1 Burning time of remains flame of treated samples

从图 1 可见,未处理材在结束加热后火焰持续时间超过 180 s,且观察到余焰蔓延至试样夹具;而经不同质量分数 DBM 处理的南方松试样在结束加热后,火焰持续时间均少于 30 s。处理试样余焰时间随 DBM 处理剂质量分数的增加而缩短。当 DBM 处理剂质量分数增至 10% 时,处理材已无有焰燃烧,说明 DBM 处理剂对试样的有焰燃烧抑制效果明显。

原因是 DBM 处理剂在受热条件下,会脱水分解,释放结晶水,吸收大量热量,降低试样表面的温度;脱水分解所产生的水蒸气,降低了可燃性气体的浓度;生成玻璃态的 B_2O_3 和 MgO ,覆盖在试样表面,起到隔热和隔绝氧气的作用^[1,8]。

2.3 物理力学性能

通常,经阻燃、防腐等改性工艺处理的木材,其尺寸稳定性、力学性能等均有不同程度的降低,为了验证 DBM 处理材的物理力学性能是否受到影响,检测了其体积干缩率、吸水率、顺纹抗压强度、MOR 和 MOE 等指标。

1) 尺寸稳定性

处理材的体积干缩率和吸水率见图 2。随着处理剂质量分数的增加,处理材的体积干缩率逐渐降低。原因是在 DBM 复合处理剂中的防水剂,可渗透到木材细胞壁,进入纤维素无定型区内,抑制纤维素对水分的吸收^[5]。

处理材的吸水率较素材明显降低,但 DBM 处理剂质量分数对处理材吸水率的影响很小,主要是因为

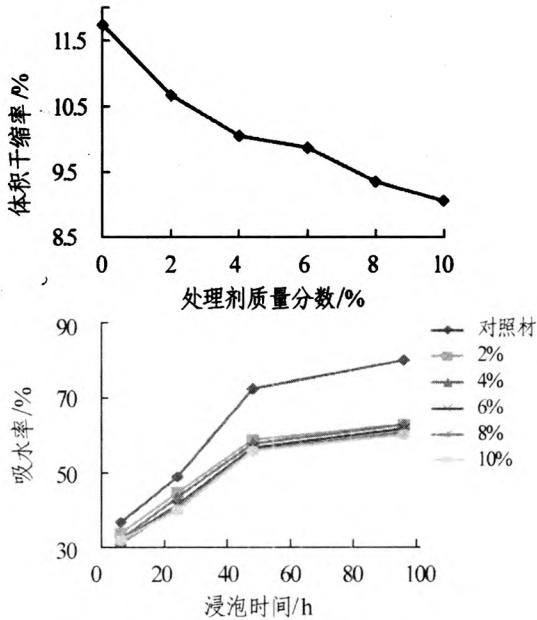


图 2 处理材的体积干缩率和吸水率

Fig. 2 Volume shrinkage and water absorption of treated samples

有效抑制处理材吸水的是防水剂,在不同质量分数的 DBM 处理剂中,防水剂的添加量相同。

2) 力学性能

不同质量分数 DBM 处理材的顺纹抗压强度、MOR 和 MOE 等力学性能检测结果,列于表 3。

表 3 处理材的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of treated samples

质量分数/%	顺纹抗压强度/MPa	MOR/MPa	MOE/GPa
素材	49.6	101.5	13.9
2	51.6	102.3	14.0
4	53.8	101.7	13.9
6	55.0	101.4	13.9
8	56.4	100.9	13.8
10	58.0	100.5	13.6

表 3 显示,与素材相比,处理材的顺纹抗压强度略有增加;MOR 和 MOE 与素材基本一致。可能是因为 DOT、BA、 $MgSO_4$ 和二丙二醇甲醚,沉积在处理材的细胞壁内,增加了木材细胞壁,从而提高了木材顺纹方向抵抗外界压力的能力。

3 结论

1) 为了满足木结构对木材阻燃与防腐性能兼具的需求,而研发的一剂多效的 DBM 复合处理剂,以其处理的南方松木材,可达到强耐腐级别,且在防水

剂的作用下具较好的抗流失性;处理材的烟密度下降明显,有焰燃烧被有效抑制。

2) 与素材相比,DBM 处理材的体积干缩率和吸水率降低,顺纹抗压强度略有增加,MOR 和 MOE 变化不明显。

3) 本试验范围内,DBM 处理剂中 DOT、BA、 $MgSO_4$ 较优的质量比为 3 : 1.5 : 1.5,DBM 处理剂较适宜的质量分数为 6%。

4) 该处理剂的阻燃机理及处理剂中各种药剂间的协同作用,有待采用热分析或锥形量热仪法进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 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,2000:7-11.
- [2] 蒋明亮. 国内外木材防腐新技术的开发与应用[J]. 木材工业,2006,20(2):23-25.
- [3] Myles, Timothy G. Use of disodium octaborate tetrahydrate to protect aspen waferboard form termites [J]. Forest Products

Journal, 1994,44(9):33-36.

- [4] Burley Joseph W. Surface mold prevention with chlorothalonil/disodium octaborate tetrahydrate system [J]. JCT Coatings Tech, 2008(2):28-33.
- [5] Coskun Köse, Even Terzi, S Nami Kartal, et al. Preliminary evaluation of boron release and biological resistance of wood treated with disodium octaborate tetrahydrate (DOT) and a water-repellent compound[J]. African Journal of Biotechnology, 2011(10): 1833-1839.
- [6] Ye Qingqing, Qian Xiaoqian, Lai Junying Research on fire retardant performance of Chinese fir with the compound of disodium octaborate tetrahydrate and SiO_2 gels [J]. Key Engineering Materials, 2011,477: 175-184.
- [7] 赵雪,朱平,张建波. 硼系阻燃剂的阻燃性研究及其发展动态[J]. 染整技术,2006(4):9-12.
- [8] 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(1):18-23.
- [9] 余丽萍. 抗流失硼基木材防腐剂配方遴选及优选配方处理材的性能[D]. 北京:北京林业大学,2009.
- [10] 李素峰,李殿卿,史翎,等. 硼酸根插层锌镁铝水滑石的制备及其阻燃抑烟性能研究[C]//2004 年中国阻燃学术年会论文集:87-91. (责任编辑 姜征、张一萍)

(上接第 28 页)

4 结语

在木材工业转型升级的重要时期,制定和完善适合本行业的低碳发展战略和政策体系,对促进产业的发展至关重要。建议政府和企业进一步加强低碳技术标准的评价研究,搭建企业快速发展与产业政策稳固实施相融合的产业支撑平台,引导企业实现可持续健康发展。加快木材工业技术革新和产业转型升级的步伐,实行低碳发展,积极应对国际贸易环境下“碳关税”和“低碳贸易壁垒”等严峻形势,不断提升我国木材产品的国际竞争力。

参考文献:

- [1] 中国人民大学气候变化与低碳经济研究所. 中国低碳经济年度发展报告(2011)[M]. 北京:石油工业出版社,2011.
- [2] 李士,方虹,刘春平. 中国低碳经济发展研究报告[M]. 北京:科学出版社,2011.
- [3] 张宜生,黄安民,叶克林,等. 低碳经济视角下的木材工业发展展望[J]. 木材工业,2010,24(2):17-20.

- [4] 国家林业局. 发展现代林业 促进绿色增长[M]. 北京:中国林业出版社,2011.
- [5] 国家林业局党组理论学习中心组. 努力把林业办成富民富国的大产业[N]. 中国绿色时报,2012-01-12(第 4 版).
- [6] 熊满珍,鲍甫成,段新芳. 循环经济与木材工业可持续发展[J]. 木材工业,2007,21(2):19-22.
- [7] 江泽慧. 我国林业生物产业发展战略[J]. 林业经济,2011,35(7):1-5.
- [8] 何玲莉,聂影,苏世伟. 机电产品包装节材代木科技成果转化探讨[J]. 木材加工机械,2012,24(1):75-79.
- [9] 高建民,伊松林,张璧光,等. 我国木材节能干燥技术进展[J]. 木材工业,2010,24(6):21-24.
- [10] 屈广义,丁峰,任南琪,等. 车载木材熏蒸污染物扩散污染[J]. 哈尔滨工业大学学报,2011,22(8):63-69.
- [11] 孙锋,周永东,贺志强. 我国单板干燥节能技术现状及发展趋势[J]. 木材工业,2012,26(6):35-38.
- [12] 唐良富,唐榆凯,龚庆,等. 气候变化视角下低碳经济:技术标准和市场准入新的战略制高点分析[J]. 标准科学,2010(6):47-50.
- [13] 马岩,刘尊文,曹磊,等. 借鉴国外经验建立与完善我国低碳产品认证制度[J]. 环境与可持续发展,2012,21(1):65-71.

(责任编辑 向琴)

启事: 2013 年本刊投稿邮箱变更为: mcgybjb@criwi.org.cn, 欢迎赐稿