

应用技术

# 氮磷硼阻燃剂处理杨木的工艺及阻燃性能评价

潘景, 吴赵旭, 王凤玫, 母军

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

**摘要:** 为了探索杨木阻燃处理工艺对其阻燃效果的影响,采用氮磷硼系阻燃剂,进行了4种杨木浸渍处理工艺试验,并检测其氧指数、载药量、浸渍深度、释热速率和释热总量等指标。结果表明:采用微波和超声波联合浸渍工艺处理杨木的阻燃性能较优;就木材自身而言,边材的阻燃性能略优于心材。

**关键词:** 氮磷硼阻燃剂; 杨木; 处理工艺; 阻燃性能

中图分类号: S782.33; S792.11; TS65 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2013)03-0047-04

## Fire Resistance of Poplar Samples Treated with Nitrogen-Phosphorus-Boron Fire Retardant

PAN Jing, WU Zhao-xu, WANG Feng-mei, MU Jun

(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to develop the optimized fire retarding treatment process, the authors used nitrogen-phosphorus-boron fire retardant to treat poplar with different impregnation methods. Fire resistances of samples were evaluated through the limiting oxygen index (LOI), drug loading, impregnation depth, heat release rate, and total heat release. Results showed that the optimized process was microwave heating samples for 2 minutes, impregnating the samples under ultrasonic waves for 30 minutes under a temperature of 40 °C. Under the same treatment, fire resistance of sapwood samples was slightly better than that of heartwood samples.

**Key words:** nitrogen-phosphorus-boron fire retardant; poplar; treatment process; fire resistance

杨木是我国主要人工林树种之一,如何充分、高地利用杨木,提高其附加值,已成为重要课题。由于木材的易燃性,使其在建筑、装修等领域应用时,需进行阻燃处理。木材阻燃处理通常采用浸渍处理工艺:1) 常压浸渍法,成本低,但仅适用于处理较薄单板及渗透性较好的原料;2) 加压浸渍法,处理材载药量较高,浸渍深度增加,但撤去压力后,会有处理液析

出,影响后期加工,且设备复杂,投资高<sup>[1]</sup>。

已有研究发现,微波处理可明显改善木材的渗透性,提高载药量;加压浸渍法与超声波震荡处理相结合,可使阻燃剂的浸渍深度和载药量大大增加,处理材中的药剂分布亦更均匀<sup>[2-3]</sup>。

氮磷硼系 BL 阻燃剂,由磷酸和尿素通过催化制备而成,配方毒性小、成本仅为国内同类产品的1/3~1/2,具有优异的加速脱水和催化成炭作用<sup>[4-5]</sup>,适用于生产阻燃实木和阻燃人造板等,已在多家人造板企业推广应用。但是近年来,随着有机阻燃剂研究的增多,对 BL 阻燃剂的关注逐渐减少,且鲜见采用微波和超声波联合浸渍处理的工艺。

收稿日期: 2012-09-28; 修改日期: 2013-04-02

基金项目: 国家林业公益性科研项目“低成本无烟高效阻燃木质材料制造关键技术研究”(201204704);北京市教育委员会共建项目专项资助—速生材高效利用技术。

作者简介: 潘景(1988—),女,北京林业大学硕士研究生。

通讯作者: 母军,女,北京林业大学副教授。

鉴于此,本研究采用 BL 阻燃剂,选择 4 种浸渍工艺,对杨木进行阻燃处理,旨在优化 BL 阻燃剂处理杨木的工艺,拓展杨木的应用领域,促进 BL 阻燃剂的推广和应用。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1) 杨木 (*Populus beijingensis*),购于北京某木材市场,含水率约 10%。取无裂纹、无节疤的心材、边材试样,分别制成如下 3 种规格(长×宽×厚,mm)的试件:

① I 型试件,30 个,规格 100×100×10,15 个用于释热速率和释热总量的检测,15 个用于浸渍深度的测定;

② II 型试件,75 个,规格 100×6×3,用于氧指数的检测;

③ III 型试件,15 个,规格 20×20×10,用于吸湿率的测定。

心、边材试件均分成 5 组备用,所有处理试件均进行载药量的计算。在浸渍处理之前,将试件置于(103±2)℃、相对湿度(50±5)%的恒温鼓风干燥箱中,烘至绝干。

2) BL 阻燃剂,北京盛大华源科技有限公司提供,主要成分为磷酸、尿素和少量催化剂,粉末状,工业级,配制成质量分数 15%的溶液,pH 值 5.6。

### 1.2 试验装置

微波炉,超声波清洗机,自动氧指数测定仪,锥形量热仪,真空加压设备等。

### 1.3 处理工艺

根据已有研究结果,及生产中阻燃剂的应用情况<sup>[6-9]</sup>,固定液料比,即  $V(\text{阻燃剂}):V(\text{杨木})=10:1$ ,选择以下 4 种浸渍处理工艺:

① 常压高温浸渍:将试件浸没于盛有阻燃剂的烧杯中,置于(85±2)℃水浴锅中处理 3 h。

② 真空加压浸渍:将试件置于真空加压设备中,抽真空 0.9 MPa,室温下保持 30 min,注入阻燃剂后,加压至 1.4 MPa,保持 150 min。

③ 微波处理+常温常压浸渍:将试件放于微波炉内,850 W 下处理 2 min;迅速取出置于阻燃剂中,在常温常压下浸渍 24 h。

④ 微波处理+超声波浸渍:将试件放于微波炉中,850 W 下处理 2 min;迅速取出,置于盛有阻燃剂的超声波清洗机中,在 500 W、40℃下浸渍 30 min。

浸渍处理后,为避免处理试件内部发生变化,采用温和的干燥工艺:先在室温下放置 7 d;然后置于(60±2)℃、相对湿度(50±5)%干燥箱中 24 h;再在(103±2)℃、相对湿度(50±5)%条件下干燥至绝干。

### 1.4 处理效果评价

1) 载药量:按公式(1)计算试件的载药量。

$$y=(m_1-m_0)\times C/V \quad (1)$$

式中: $y$ —载药量,kg/m<sup>3</sup>; $m_0$ —干燥后未处理试件的质量,g; $m_1$ —处理试件干燥后的质量,g; $C$ —阻燃剂质量分数,%; $V$ —试件体积,m<sup>3</sup>。

2) 浸渍深度:根据磷的显色反应,来测定试件中阻燃剂的浸渍深度。

在试件宽度中间,沿长度方向将其锯切开;将钼酸铵溶液滴加到处理试件的锯切面上,放置至少 3 min;再滴加氯化亚锡溶液,含阻燃剂的区域变为深蓝色,测量深蓝色部分的高度,即阻燃剂的浸渍深度。

3) 吸湿率:根据 ASTM D 3201-1994《防火木材及木制品吸湿特性的标准试验方法》进行测试。

### 1.5 阻燃性能测试

根据 GB/T 2406.2-2009《塑料 用氧指数法测定燃烧行为》,检测处理材的氧指数(Limiting oxygen index,LOI);根据 ISO 5660-1:2002《对火的反应试验 热释放速率、发烟率和质量损失速率 第 1 部分:热释放(锥形量热计法)》,检测处理材的释热速率(HRR)和释热总量(THR),辐射功率为 50 kW/m<sup>2</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 处理效果

4 种工艺处理试件的载药量、浸渍深度、吸湿率和氧指数的检测结果,列于表 1。

#### 2.1.1 载药量

美国 ASTM E 84《Surface Burning Characteristics of Building Materials》规定,木材阻燃剂的载药量≥50 kg/m<sup>3</sup>;我国没有相关标准,但通常要求载药量≥30 kg/m<sup>3</sup>。依据表 1 所列结果,不同工艺处理试样的载药量存在差距。

表 1 不同处理材的载药量、浸渍深度、吸湿率和氧指数

Tab. 1 Retardant dosage, impregnating depth, adsorption rate and limiting oxygen index of treated samples

| 工艺<br>编号 | 处理工艺          | 取材<br>部位 | 载药量/<br>( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) | 浸渍<br>深度/mm | 吸湿率/<br>% | LOI /<br>% |
|----------|---------------|----------|-------------------------------------------|-------------|-----------|------------|
| ①        | 常压高温浸渍        | 边材       | 11                                        | 1.3         | 17.5      | 55.6       |
|          |               | 心材       | 12                                        | 1.5         | 17.0      | 58.8       |
| ②        | 真空加压浸渍        | 边材       | 47                                        | 5.2         | 18.2      | 55.9       |
|          |               | 心材       | 39                                        | 4.9         | 18.0      | 52.1       |
| ③        | 微波+常温<br>常压浸渍 | 边材       | 23                                        | 2.8         | 30.9      | 60.2       |
|          |               | 心材       | 50                                        | 5.5         | 28.7      | 55.3       |
| ④        | 微波+超声<br>波浸渍  | 边材       | 94                                        | 10.0        | 34.2      | 68.4       |
|          |               | 心材       | 76                                        | 9.7         | 32.6      | 66.8       |
| 对照材      | 未处理           | 边材       | 0                                         | 0           | 14.3      | 20.9       |
|          |               | 心材       | 0                                         | 0           | 14.2      | 20.9       |

工艺①,虽然处理设备简单,但处理材载药量较低,未达到相关要求。

工艺②,撤去压力后,阻燃剂从处理材表面析出,载药量降低,且污染木材表面。

工艺③,虽然处理材具有较高的载药量,但处理时间过长,不利于工业化生产和应用。

工艺④,处理时间最短,且处理材载药量较高。

分析原因,载药量与木材的渗透性密切相关<sup>[10]</sup>。工艺④处理过程中,微波辐射瞬间产生较高的蒸汽压,能够冲破部分射线薄壁细胞和厚壁细胞的纹孔<sup>[11]</sup>,同时形成细微裂隙,疏通水汽传导的途径,提高木材的渗透性<sup>[12]</sup>。而超声波作用于溶液时会发生空化效应,产生大量的微小气泡,这些气泡迅速闭合,产生微激波,使得局部压强增大,从而实现在木材表面加压的效果<sup>[3]</sup>。

工艺①和③处理的试件,心材载药量超过边材。主要是由于边材木质部较心材木质部更为成熟且密实;并且,经过加热蒸煮或微波辐射后,心材的抽提物大量析出,使其渗透性稍高于边材。

工艺②和④处理的试件,则边材载药量大于心材。是因为边材自身的渗透压使液体较易进入其内部,且边材中的开口纹孔比例较高,使液体通过纹孔时阻力减小<sup>[10]</sup>。

### 2.1.2 浸渍深度

各处理材中阻燃剂浸渍深度的变化趋势与载药量变化趋势一致,工艺④处理材的浸渍深度,远大于其他 3 种处理工艺。可归因于微波处理使杨木试材的渗透性大幅度提高<sup>[13-14]</sup>;其次是超声波的空化效

应,增强了阻燃剂的浸渍效果。

### 2.1.3 吸湿率

阻燃处理材的吸湿率高于未处理素材;且随着载药量的增加,吸湿率呈上升的趋势。因为微波处理提高了木材的渗透性,在增加载药量的同时,吸收的水分亦有所增加。阻燃处理的边材吸湿率>心材,因为心材具有内含物,阻碍其对水分的吸收。

## 2.2 阻燃性能

### 2.2.1 氧指数(LOI)

从表 1 可以看出,4 种处理工艺试件的氧指数均大于 50%,即使在载药量较低时,处理材仍然具有较高的氧指数。

这是因为 BL 阻燃剂具有强烈的催化成炭作用,在受热过程中能够缩聚产生强酸,使木材迅速脱水炭化<sup>[5]</sup>,大大减缓木材的燃烧。除工艺①外,工艺②~④处理试件的边材氧指数均大于心材。

### 2.2.2 释热速率(HRR)和释热总量(THR)

未处理与处理试件 HRR 和 THR 的检测结果,见图 1。

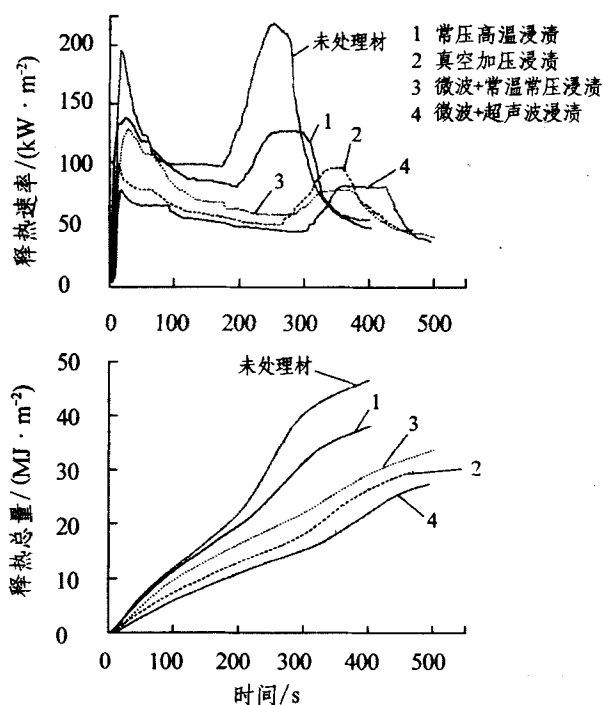


图 1 5 类试件的释热速率和释热总量曲线

Fig. 1 Heat release rates and total heat releases of samples under different treated methods

HRR 指单位面积试件释放热量的速率,是表征材料阻燃性能的重要参数<sup>[15]</sup>。从图 1 看出,相比素

材,4种阻燃处理试件的最大释热速率均大幅降低,燃烧时间也明显延长;处理材的第二放热峰明显推迟,释热曲线较为平缓,且以微波和超声波联合处理材的HRR降幅最大。原因是阻燃剂在受热过程中缩聚生成的聚磷酸铵,加速了木材的脱水和炭化<sup>[5]</sup>,减缓阻燃试件的燃烧。

THR是指从试件开始燃烧到结束,热释放速率对时间的积分<sup>[15]</sup>。4种处理材的THR较素材有不同程度的降低。常压高温浸渍处理试件因其载药量较低,燃烧时间与素材相近,且有明显的拐点,显示此时释热速率变化明显。其他处理试件的燃烧时间有所延长,曲线趋于平缓,观察到较多的残炭;微波处理后经超声波浸渍处理材的THR最小。原因是阻燃剂在杨木内部迅速形成保护性炭层。

### 2.3 成本分析

#### 1) 原料成本

BL阻燃剂成本为5200元/t,为国内市场上同类阻燃剂价格的1/3~1/2,为进口阻燃剂价格的1/20~1/10<sup>[4]</sup>。按照我国的阻燃剂载药量要求(30 kg/m<sup>3</sup>)计,使用该阻燃剂处理1 m<sup>3</sup>杨木的成本仅156元。

在本试验中,采用微波联合超声波浸渍工艺时,处理杨木的载药量高达94 kg/m<sup>3</sup>。实际生产中,可依据阻燃处理材产品的应用场合,设定适宜的载药量。阻燃剂可循环使用。

#### 2) 设备成本

真空加压法所需圆筒形钢罐,需配备加热管道、防浮装置、真空装置等,压力容器设备复杂,操作难度较大,总投资约30万元。微波处理设备,国内多家企业可以提供,约5万元;超声波处理设备需自行设计,约8万元;且可以实现连续化生产。此外,微波处理设备还可以用于阻燃木材的干燥。

### 3 结论

1) 微波处理联合超声波浸渍工艺,可大大缩短杨木阻燃处理时间。在阻燃剂质量分数15%条件下,较优的工艺为:微波功率850 W下处理2 min,再经超声波功率500 W、40℃下浸渍30 min,处理杨木的氧指数达65%以上,HRR和THR均比素材明显降低。根据GB 8624-2006《建筑材料及制品燃烧性

能分级》,该阻燃处理杨木试材达到B<sub>1</sub>级难燃级别。

2) 杨木的边材阻燃性能略优于心材,建议在生产中,优选杨木边材用于阻燃杨木实木的生产。

3) BL阻燃剂成本低且可循环使用,微波和超声波处理设备投资较小,能够实现连续化生产。

4) 微波和超声波联合处理杨木的吸湿率有所升高,今后有待于进一步研究开发具较优阻燃性能和较低吸湿率的阻燃剂与阻燃工艺。

致谢:特别感谢中国林科院木材工业研究所吴玉章研究员给予指导和帮助!

### 参考文献:

- [1] 崔会旺,杜官本. 木材阻燃研究进展[J]. 世界林业研究,2008,21(3):43-48.
- [2] 朱长庆,张建,庄期应,等. 工艺条件对杉木微波处理后渗透性能影响的研究[J]. 林业机械与木工设备,2009,37(11):18-21.
- [3] 李晓东,郝万新,齐向阳. 超声波技术在木材阻燃浸渍处理过程中的应用[J]. 福建林业科技,2006,33(1):64-66.
- [4] 李光沛,余丽萍,刘毅. BL-环保阻燃剂[J]. 精细与专用化学品,2006,14(18):9-10.
- [5] 余丽萍,李光沛,张璐. BL环保阻燃剂处理云杉的工艺研究[J]. 中国人造板,2006(8):14-16.
- [6] 陈玉,陈永强. 杉木阻燃浸渍处理工艺的研究[J]. 中国农学通报,2010,26(22):121-125.
- [7] 姚春花,卿彦,吴义强. 磷-氮-硼复合木材阻燃剂配方优化及处理工艺[J]. 林业科技开发,2010,24(5):91-93.
- [8] 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.
- [9] 谭惠芬,郭红霞,杜万里,等. 有机/无机复合浸渍液对杨木的改性处理[J]. 木材工业,2009,23(4):40-42.
- [10] 杨文斌. 木材阻燃过程中的渗透性及阻燃机理[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2001,25(2):33-34.
- [11] 张耀丽,苗平,庄寿增,等. 微波、冷冻预处理对改善尾巨桉木材干燥性能的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2011,35(2):61-64.
- [12] 江涛,周志芳,王清文. 高强度微波辐射对落叶松木材渗透性的影响[J]. 林业科学,2006,42(11):87-92.
- [13] P Rousset, P Perré, P Girard. Modification of mass transfer properties in Poplar wood (P. robusta) by a thermal treatment at high temperature[J]. European Journal of Wood and Wood Products,2004,62(2):113-119.
- [14] 王喜明,薛振华,石丽慧,等. 微波改性木材的初步研究[J]. 木材工业,2002,16(6):16-19.
- [15] Gao M, Sun C Y, Zhu K. Thermal degradation of wood treated with guanidine compounds in air: flammability study[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2004,75(1):221-232.

(责任编辑 张一萍、姜征)