

应用技术

有机膨胀型阻燃剂在桉树中纤板中的应用

葛浙东, 李 宁, 罗建举

(广西大学林学院, 广西南宁 530004)

摘要: 桉树人工林木材已成为我国南方中密度纤维板(MDF)生产的主要原料之一,为进一步拓宽桉树 MDF 的应用领域和利用价值,自行研发了一种有机型阻燃剂并用于阻燃桉树 MDF 的生产。通过对板材阻燃性能和主要力学强度指标的测试,结果表明,阻燃桉树 MDF 达到难燃材料的标准要求,主要力学强度指标达到国标 GB/T 11718-2009 的要求。

关键词: 有机阻燃剂; 氧指数; 桉树; 中密度纤维板

中图分类号: S792.39; TS653.6

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2013)02-0053-04

Properties of Eucalyptus Medium Density Fiberboard Treated with Organic Fire Retardant

GE Zhe-dong, LI Ning, LUO Jian-ju

(Forestry College of Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Eucalyptus plantations are the major raw material resource for the medium density fiberboard (MDF) industry in Southern China. To explore the new application of Eucalyptus MDF, the authors used a newly developed organic fire retardant to treat the Eucalyptus fiber. They investigated the effect of fire retardant usage, resin content, and hot pressing time on the fire retardant and mechanical properties of the MDF. Results showed that the main mechanical properties of the MDF samples met the requirements of the national standard GB/T 11718-2009, MDF samples is the flame retardant material.

Key words: organic fire retardant; oxygen index; eucalyptus; medium density fibreboard (MDF)

桉树是我国南方主要人工林树种之一,现有面积约 433 万 hm^2 ,活立木蓄积量超过 2 亿 m^3 ,已成为我国南方中密度纤维板(MDF)的主要原料之一。预计 2013 年,桉树 MDF 产量将达到 1 000 万 m^3 。

MDF 广泛应用于建筑、装饰领域,但其易燃性增加了火灾隐患,因此需进行阻燃处理^[1-2]。氢氧化物、无机磷系化合物、氧化锑等无机阻燃剂,具有分解温

度高、抑烟性好和毒性小等优点^[3-7],但亦存在阻燃剂影响胶黏剂的胶合,从而影响板材的力学性能的不足;且抗流失性较差,MDF 阻燃性难以持久;采用表面涂覆法,虽然在材料表面可以形成有效防火层,但不利于 MDF 的后期加工^[8-10]。

有机阻燃剂与有机木材物质之间具有较好的相容性,通过物理或化学的方式,能与胶黏剂和木材纤维之间形成牢固的结合,且不会溶解和挥发,因而具有较好的抗流失性。有机磷系阻燃剂就是重要的一类有机阻燃剂,其中磷酸酯类阻燃剂的阻燃性能好、热分解温度高、无色透明,且无毒性。

收稿日期: 2012-10-07; 修改日期: 2013-02-03

基金项目: 室内装饰与家具用阻燃中纤板研发与产业化(桂科攻 11107017-6)。

作者简介: 葛浙东(1986—),男,广西大学林学院硕士研究生。

通讯作者: 罗建举,男,广西大学林学院教授。

有机磷系阻燃剂的一个新的研究方向是膨胀型阻燃剂^[11-13],应用磷-氮协同、不燃气体发泡、多元醇和酯脱水炭化,形成阻燃碳化层,多种阻燃机理协同作用而起到阻燃效果。以磷酸铵为主要原料的膨胀型阻燃剂已成为研究热点^[14]。美国专利公开的 Dricon 阻燃剂、我国学者研发的 FRW(磷-氮-硼)阻燃剂,均属于利用有机磷与无机硼协同作用的复合型阻燃剂,使人造板具有良好的阻燃性能^[15-16]。

在此基础上,笔者研发了一种有机膨胀型阻燃剂,用于生产阻燃桉树 MDF,旨在进一步拓宽桉树 MDF 的应用领域,提高桉树木材的利用价值。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 纤维 桉树(*Eucalyptus* spp.)纤维,广西南宁高峰纤维板厂提供,含水率 8%~10%。

2) 胶黏剂 脲醛胶,自制,pH 值 7.3,黏度 20~22 s(涂 4 杯),固体含量 51.3%。

3) 试剂 双氰胺 $[\text{H}_2\text{NC}(\text{:NH})\text{NHCN}]$ 、磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 、氢氧化钠(NaOH)、甲酸(HCOOH),均为化学纯;甲醛(HCHO)、尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 和液态石蜡,均为工业纯。上述试剂均外购。

1.2 试验设备

化学反应器;搅拌器;热压机;远红外干燥箱;氧指数测定仪;万能力学试验机等。

1.3 试验设计

1.3.1 阻燃剂的制备

根据前期探索研究,确定有机阻燃剂的制备工艺:

先用 NaOH 将甲醛溶液调节至 pH 值=8.0,升温至 80℃;加入双氰胺与尿素的混合物(二者量比为 1:1),保温并搅拌使其完全溶解后,降温至 50~55℃。

加入磷酸氢二铵(磷酸氢二铵与尿素的量比为 1.6:1)和适量助剂。待完全溶解后,再保温 20 min,获得 pH 值 6.0、黏度 16 s、固体含量约 50%的液态有机型阻燃剂。

该阻燃剂的主要成分为磷酸酯类物质,遇火受热时会发生膨胀,产生均匀而致密的海绵状绝热阻火

层,从而起到阻燃作用。

1.3.2 阻燃 MDF 的制备

将纤维干燥至含水率<6%,采用喷雾方式按设定的添加量施加阻燃剂,再次干燥至其含水率<6%,施加胶黏剂后第 3 次干燥,至纤维含水率<8%。

将纤维手工铺装在有液态石蜡的垫板上,热压成型,制成规格 600 mm×600 mm×8 mm 的 MDF 试板,设计密度为 720 kg/m³。

设定热压温度 170℃、压力 2.5 MPa。根据经验,该厚度的板材通常需热压约 10 min;从成本角度考虑,在保证 MDF 力学性能、阻燃性能符合使用要求的前提下,胶黏剂和阻燃剂用量愈低、热压时间愈短愈好,故设置 3 个试验因素,各因素水平列于表 1。

按照 $L_9(3^4)$ 正交试验法压制试板。

表 1 试验因素与水平

Tab. 1 Experimental factors and levels

水平	A 阻燃剂添加量/%	B 施胶量/%	C 热压时间/min
1	0	0	8
2	8	6	10
3	16	12	12

1.4 性能测试

按照 GB/T 11718-2009《中密度纤维板》取样,并检测抗弯弹性模量(MOE)、静曲强度(MOR)和内结合强度(IB)。

根据 GB/T 5454-1997《纺织品 燃烧性能 氧指数法》,在每块 MDF 板材上随机裁取 5 块(长×宽×厚)70 mm×3 mm×6.5 mm 的试件。每个试验条件取 3 个试件,检测该板材的氧指数(OI),结果取平均值。

2 结果与分析

桉树 MDF 试样的阻燃性能和力学性能检测结果,见表 2。

表 2 显示,第 9 组试验中,阻燃剂、胶黏剂添加量分别为 16%、12%,热压时间 10 min 时,处理效果最优。MDF 的主要力学指标达到国标要求;氧指数达到 40%,达到了 GB 8624-1997《建筑材料燃烧性能分级方法》对难燃(B₁)级塑料材料的氧指数要求(OI≥32%)。

为研究各因素对 MDF 性能影响的显著性,分别

表 2 MDF 试样的阻燃性能与力学性能

Tab. 2 Fire retardant and mechanical properties of MDF samples

序 号	阻燃 剂	施胶 量	热压 时间	误差	密度/ (kg·m ⁻³)	OI/ %	MOE/ MPa	MOR/ MPa	IB/ MPa
1	1	1	1	1	680.30	10	734.90	5.90	0.1284
2	1	2	2	2	711.54	17	2 420.38	27.15	0.4288
3	1	3	3	3	736.08	22	2 927.69	29.48	0.7250
4	2	1	2	3	709.83	27	1 741.06	13.87	0.2891
5	2	2	3	1	735.64	30	2 450.70	23.82	0.5346
6	2	3	1	2	739.56	32	2 918.63	26.64	0.4693
7	3	1	3	2	741.12	35	2 601.41	23.31	0.4832
8	3	2	1	3	748.91	38	2 491.63	23.71	0.4268
9	3	3	2	1	762.43	40	3 233.27	35.92	0.6258
GB/T 11718-2009 要求							2 400.00	24.00	0.5000

对试样的阻燃性能和力学性能进行方差分析。

2.1 阻燃性能

氧指数是指在规定条件下,材料在氧氮混合气流中进行有焰燃烧所需的最低氧浓度,以氧气所占的体积分数来表示。氧指数<22%,属于易燃材料;氧指数在 22%~27%之间,为可燃材料;氧指数>27%,属难燃材料。三个因素对阻燃 MDF 氧指数的方差分析结果影响见表 3。

表 3 工艺因素与氧指数方差分析结果

Tab. 3 Variance of analysis of factors on oxygen index of MDF samples

方差 来源	平方和	自由 度	均方	F 值	临界值 F α=0.05 α=0.1 α=0.25	显著 性
阻燃剂 添加量	696.89	2	348.44	84.76	19	***
施胶量	81.56	2	40.78	9.92	9	**
热压时间	8.22	2	4.11	1.00	3	ns
误差	8.22	2	4.11			

注:*** 极显著,** 显著,* 较显著,ns 不显著,下表同。

由表 3 可知,阻燃剂添加量对 MDF 阻燃性能影响极显著,随着阻燃剂添加量的不断增加,纤维表面的阻燃剂增多,遇火受热时产生的海绵状阻火层更加均匀密实,阻燃效果增强;施胶量对阻燃性能影响显著,因为与木材纤维相比,胶黏剂亦是难燃物质,随着施胶量增大,试样阻燃性能有所提高;热压时间对 MDF 的阻燃性能几乎没有影响。

2.2 力学性能

2.2.1 弯曲性能

表 2 显示,试样实测密度与设计密度相比,变化幅度很小,可以忽略。对影响试样 MOE 和 MOR 的

因素进行方差分析,结果列于表 4。

表 4 工艺因素与弹性模量方差分析结果

Tab. 4 Variance of analysis of factors on MOR and MOE of MDF samples

指标	方差 来源	平方和	自由 度	均方	F 值	临界值 F α=0.1 α=0.25	显著 性
MOE	阻燃剂 添加量	840700	2	420350.03	2.18		ns
	施胶量	2687510	2	1343755.11	6.96	3	*
	热压时间	585478	2	292738.95	1.52		ns
	误差	385910	2	192954.87			
MOR	阻燃剂 添加量	85.13	2	42.56	3.27	3	*
	施胶量	410.78	2	205.39	15.79	9	**
	热压时间	93.63	2	46.82	3.60	3	*
	误差	26.02	2	13.01			

从表 4 可见,施胶量对试样的 MOE 有一定影响,对 MOR 有显著影响;阻燃剂添加量和热压时间对试样的 MOE 影响不显著,对 MOR 有比较显著的影响。MDF 中纤维之间的结合主要依靠胶黏剂的作用,因此施胶量对 MOE 和 MOR 的影响显著。胶黏剂需热压才能固化,热压时间较短,胶黏剂未完全固化,造成试样 MOR 偏低;若继续增加热压时间,可能引起胶黏剂过度固化而变脆,导致 MOR 不增反降。从表 2 可知,随着阻燃剂添加量的提高,试样的 MOR 和 MOE 均有改善,是因为该阻燃剂亦有一定的胶黏作用,可增强试样的 MOR 和 MOE。

2.2.2 内结合强度

阻燃桉树 MDF 试样 IB 的方差分析结果,如表 5 所示。

表 5 工艺因素与内结合强度方差分析结果

Tab. 5 Variance of analysis of factors on internal bond strength of MDF samples

方差 来源	平方和	自由 度	均方	F 值	临界值 F α=0.05 α=0.25	显著 性
阻燃剂添加量	0.01	2	0.01	3.50	3	*
施胶量	0.14	2	0.07	36.03	19	***
热压时间	0.09	2	0.04	22.05	19	***
误差	0	2	0			

表 5 显示,施胶量和热压时间对试样 IB 的影响极显著,阻燃剂添加量的影响相对较小。MDF 的 IB 取决于板材内部的胶合强度,而胶合强度受施胶量和胶黏剂固化程度的共同影响。施胶量决定能否在纤

维表面形成连续的胶层;热压时间是影响胶黏剂固化程度的重要因素。表 2 显示,随着阻燃剂添加量增加,试样的 IB 亦有所提高,说明该有机阻燃剂不会影响胶黏剂的胶合性能。

3 结论

1) 在热压温度 170 ℃,压力 2.5 MPa,阻燃剂添加量 16%,施胶量 12%,热压 10 min 的工艺条件下,阻燃桉树 MDF 的主要力学性能达到 GB/T 11718-2009 的要求;阻燃性能达难燃级别,可应用于对人造板有防火要求的建筑、装修等领域,如对阻燃性有更高的要求,可适当增加阻燃剂添加量。

2) 经初步成本估算,使用该有机阻燃剂生产 1 t 桉树 MDF 的成本约为 1 280 元,略高于市场上的无机阻燃剂处理的 MDF,但由于该有机阻燃剂亦具有一定的胶合作用,在保持产品力学强度不变的前提下,可以减少胶黏剂用量,降低生产成本。

3) 有机阻燃剂的阻燃机理和抑烟性能,及其与胶黏剂的协同胶合作用、施胶量参数优化等,有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 陈晔. 竹材阻燃浸注处理工艺的研究[J]. 建筑人造板, 2002 (1): 20-21.
- [2] 江进学, 李建章, 梅超群. 木质材料阻燃改性研究进展[J]. 应用化工, 2009, 8(38): 1203-1206.

- [3] 王元宏. 阻燃剂化学及其应用[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1988: 97-239.
- [4] Xingui Zhang, Fen Guo, Jianfeng Chen, et al. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87: 411-418.
- [5] 李学锋, 邱华, 陈绪煌. 不饱和聚酯塑料阻燃体系的优化[J]. 塑料科技, 1999(6): 28-30.
- [6] 李学锋, 陈绪煌. 氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用[J]. 中国塑料, 1999, 13(6): 80-85.
- [7] 欧育湘, 赵毅, 韩廷解. 含硫化合物阻燃聚碳酸酯及其阻燃机理[J]. 塑料科技, 2007, 35(10): 42-45.
- [8] 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.
- [9] 顾炼百. 木材加工工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2004: 416-450.
- [10] 薛恩钰, 曾敏修. 阻燃科学及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988: 209-295.
- [11] 郭卫红, 汪奎奎, 张德震, 等. 聚烯烃阻燃剂及膨胀型阻燃剂的研究进展与展望[J]. 材料导报, 2002, 16(3): 56-58.
- [12] H Demir, D Balkose, S Ulku. Influence of surface modification of fillers and polymer on flammability and tensile behaviour of polypropylene-composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 1079-1085.
- [13] H Demir, E Arkis, D Balkose, et al. Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(3): 478-483.
- [14] 许红英, 张俊杰, 李红霞. 阻燃剂的研究现状及发展前景[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 39-41.
- [15] Oberley, William J. Non-resinous, uncured fire retardant and products produced therewith[P]. 美国专利: US 4373010, 1983.
- [16] 王清文. 新型木材阻燃剂 FRW[J]. 精细与专用化学品, 2003 (2): 12-13. (责任编辑 张一萍、姜征)

行业简讯

2012 年我国家具行业运行情况

根据工业和信息化部发布的 2012 年我国家具行业运行形势分析的结果:我国家具业主要子行业的工业销售产值增幅较高,但主要产品产量、经济效益呈下降趋势。

1) 销售与出口 2012 年,家具行业主要子行业工业销售产值依然保持较高速度增长,但增速下降;与 2011 年同期相比,主要子行业出口交货值增幅数据见下表。

2) 产品产量 主要产品产量累计同比下降了 2.4%,较 2011 年同期增速减缓 0.2%。其中:木质家具同比下降 2.1%,金属家具同比下降 3.6%,软体

2012 年主要家具子行业的工业销售产值和出口交货值

家具类别	工业销售产值		出口交货值	
	同比增速/%	增速变化/%	同比增速/%	增速变化/%
木质	22.4	-9.1	8.8	-1.4
竹/藤	34.4	6.3	35.0	4.6
金属	9.1	-8.0	0.8	-5.9
塑料	23.6	-1.1	17.0	-4.5
其他	10.6	-6.2	7.0	2.6

家具同比增长 4.5%,均与 2011 年同期基本持平。

3) 经济效益 主营业务收入同比增长 13.8%,较 2011 年同期提高 14.9%;利润总额累计同比增长 19.4%,较 2011 年同期降低 25.7%。张一萍 摘编