

应用技术

磷氮硼复合阻燃剂处理桉树胶合板的性能评价

陈志林, 胡拉

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 依据美国标准 AWPA P50-2010 配制三种 FR-2 型阻燃剂, 用于桉树单板的浸渍处理, 制备阻燃胶合板。试验结果表明: 三种阻燃剂处理的胶合板, 均表现出较好的阻燃和抑烟效果, II 类胶合强度及吸湿性差异不显著。综合考虑各项性能, 由磷酸二氢铵、磷酸氢二铵及硼酸配制的阻燃剂, 较适用于桉树胶合板的阻燃处理。

关键词: 桉树胶合板; FR-2 型磷氮硼复合阻燃剂; 燃烧性能; 胶合性能; 吸湿性

中图分类号: TS653.3; S782.39 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2013)03-0038-04

Properties of *Eucalyptus* Plywood Treated with Phosphorus-Nitrogen-Boron Fire Retardants

CHEN Zhi-lin, HU La

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Three formulations of FR-2(phosphorus-nitrogen-boron) fire retardants were prepared according to the AWPA P50-2010 standard. The three retardants were then used to treat *Eucalyptus* veneers for plywood. The effects of the fire retardant treatment on fire performance, bonding strength, and hygroscopicity of the plywood samples were evaluated. The results indicated that both fire retardancy and reduced smoke from the plywood were significantly improved after the fire-retardant treatment. Bonding strength and hygroscopic behavior of the samples after the treatment remained the same. We also found that PNB-1 fire retardant, composed of Monoammonium phosphate, Diammonium phosphate and Boric acid was the most suitable for *Eucalyptus* plywood among the three retardants.

Key words: *Eucalyptus* plywood; FR-2 phosphorus-nitrogen-boron fire retardants; fire performance; bonding strength; hygroscopicity

至 2010 年底, 我国桉树人工林总面积已达 368 万 hm^2 ^[1], 桉树成为继杨树后我国又一重要的人造板工业原料。随着无卡旋切机的普及, 桉树胶合板产业得到了迅速发展, 但附加值普遍不高^[2], 处于发展的初级阶段。随着对公共场所等生活空间日益严格的

安全防火要求, 普通桉树胶合板在家具、室内装饰装修等领域的应用将日益受到限制。因此, 开展阻燃桉树胶合板的研究, 对提高其附加值, 扩大产品使用范围, 促进桉树胶合板产业的持续发展意义重大。

胶合板常用阻燃剂为水溶型阻燃剂, 主要为含有磷、氮、硼等元素的无机物或无机/有机混合物^[3-4]。其中, FR-2 型阻燃剂是美国木材保护协会标准 AWPA P50-2010《Standard for fire retardant FR-2》

收稿日期: 2012-10-22; 修改日期: 2013-01-22

基金项目: 林业公益性行业科研专项经费(201104003-02)。

作者简介: 陈志林(1964—), 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士。

中规定的一种室内用水基型木材阻燃剂^[6],具有价廉、效优、配制简单等优点。虽然标准中规定了阻燃剂中磷、氮、硼的化学配比,但并未指明具体组分。依此,笔者配制了三种不同的 FR-2 型阻燃剂,通过对比阻燃处理桉树胶合板的燃烧性能、胶合性能和吸湿性等指标,优选综合性能较佳的 FR-2 型阻燃剂,旨在为 FR-2 型阻燃剂及阻燃桉树胶合板的开发与应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 尾巨桉(*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*)单板:由广西某公司提供,名义厚度 2.3 mm,幅面 250 mm×250 mm,含水率 8%~12%。

2) 三聚氰胺改性脲醛树脂胶(MUF):外购,黏度 145 mPa·s(25℃),pH 值 8.44,固化时间 172 s,固体含量 57%。

3) FR-2 型阻燃剂:依据 AWPAP50-2010 对 FR-2 型阻燃剂中,磷酸盐、硼酸和氨的质量分数要求(表 1),取平均值,选择常用的阻燃剂:磷酸二氢铵(Monoammonium phosphate, MAP)、磷酸氢二铵(Diammonium phosphate, DAP)、聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)和硼酸(Boric acid, BA)为主要试剂,按一定比例配制而成(表 2)。

表 1 AWPAP50-2010 对 FR-2 型阻燃剂
主要成分质量分数要求

Tab. 1 Chemical composition for fire retardant formulation
required by AWPAP50-2010

阻燃剂成分	质量分数/%		
	最小	平均	最大
磷酸盐(按 P ₂ O ₅ 计)	54	57.8	61
硼酸(按 H ₃ BO ₃ 计)	15	18.3	21
氨(按 NH ₃ 计)	21	23.9	27

表 2 三种 FR-2 型阻燃剂的组分配比及 pH 值

Tab. 2 Composition and pH value of three FR-2 fire retardants

阻燃剂编号	组分配比	pH 值
PNB-1	$m(\text{MAP}) : m(\text{DAP}) : m(\text{BA}) =$	6.48
	1.42 : 4.25 : 1	
PNB-2	$m(\text{APP}) : m(\text{DAP}) : m(\text{BA}) =$	6.68
	1.52 : 4.24 : 1	
PNB-3	$m(\text{MAP}) : m(\text{APP}) : m(\text{DAP}) : m(\text{BA}) =$	6.59
	1 : 1 : 5.80 : 1.37	

各试剂均为工业级,外购。3 种配方阻燃剂均为无色澄清的液体,质量分数 20%,其 pH 值符合 AWPAP50-2010 的要求。

1.2 设备

热压机,万能力学试验机,恒温恒湿箱,FTT 锥形量热仪。

1.3 方法

1.3.1 阻燃处理

单板置于恒温恒湿箱调整含水率至 10%左右,称质量 m_1 。选取 4 组单板,每组 30 张。将其中 3 组分别置于三种阻燃剂中,垂直放置常温浸泡 12 h,取出自然晾干后调整含水率约为 10%,称质量 m_2 。根据公式 1 计算单板载药率 R 。

$$R = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \tag{1}$$

1.3.2 胶合板制备

各组单板经手工涂胶(单面涂胶量 200 g/m²)、组坯后,在单位压力 1.0 MPa 条件下预压 40 min;再在热压温度 115℃、压力 1.2 MPa、时间 1 mm/min 等条件下压制成板。每组条件分别压制 3 层胶合板 5 张(用于胶合性能测试)、5 层胶合板 3 张(用于燃烧性能和吸湿性测试)。

1.4 性能测试

1) 燃烧性能:依据 GB/T 16172-2007《建筑材料热释放速率试验方法》,用锥形量热仪,在辐射功率为 50 kW/m² 的条件下,对试样的质量变化、释热性能及抑烟性能进行测评。结果取 3 个有效试样的平均值。

2) 胶合性能:依据 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》测定Ⅱ类和Ⅲ类胶合强度,结果取 5 个有效试样的平均值。

3) 吸湿性:依据 ASTM D3201-2007《Standard test method for hygroscopic properties of fire-retardant wood and wood-based products》检测。沿横纹方向锯制 30 mm 宽度的试样,结果取 3 个有效试样的平均值。

2 结果与分析

2.1 燃烧性能

表 3 和图 1 显示了锥形量热仪的测试结果:与未处理桉树胶合板试样对比,三种阻燃剂处理后的桉树

表 3 阻燃处理后胶合板的燃烧性能

Tab. 3 Effects of FR-2 fire retardants on fire performance of plywood samples

阻燃剂	单板 载药 率/%	平均质量 损失率/ ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	热释放速率/($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)				引燃 时间/ s
			峰值	5 min 内均值	10 min 内均值	15 min 内均值	
未处理	0	9.33	282.29	118.29	122.55	89.77	22.33
PNB-1	7.25	8.63	132.22	61.20	74.22	62.89	14.67
PNB-2	7.12	8.44	177.74	63.93	76.00	63.04	15.67
PNB-3	8.66	8.45	178.31	63.01	74.23	63.37	14.00

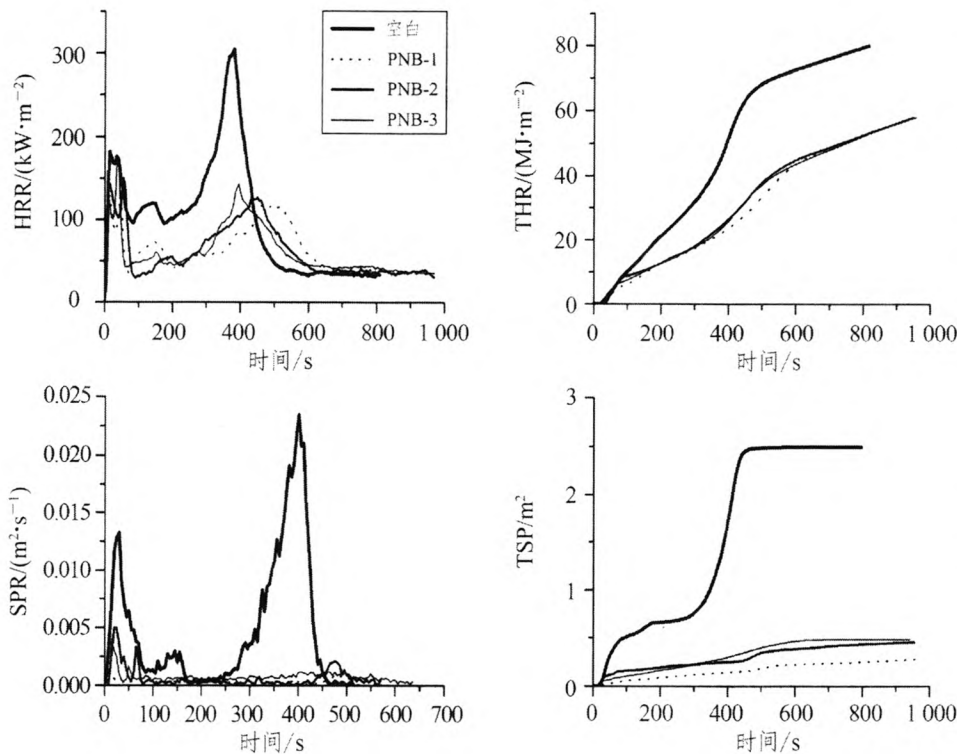


图 1 阻燃处理胶合板的释热、抑烟性能

Fig. 1 HRR, THR, SPR and TSP of samples treated with FR-2 fire retardants

胶合板试样的质量损失率均有所降低;热释放速率(Heat release rate, HRR)和总热释放量(Total heat release, THR),以及烟生成速率(Smoke produce rate, SPR)和烟生成总量(Total smoke production, TSP),均明显减少。说明配制的三种 FR-2 型阻燃剂对桉树胶合板表现出较好的阻燃、抑烟效果。然而,阻燃处理试样的引燃时间少于未处理试样,这可能与阻燃剂的种类及载药率相关^[6]。为减少胶合板被引燃的危险性,延长引燃时间,可考虑进一步提高单板载药率。

由结果可看出,三种 FR-2 型阻燃剂在阻燃、抑烟效果上存在一定差异。三种阻燃剂处理胶合板试

样的平均 HRR 基本一致,但 PNB-1 阻燃剂处理后的桉树胶合板显现出的热释放速率峰值更低;最高释热峰出现的延缓效果最佳;另外,亦表现出更好的抑烟性能,其 SPR 和 TSP 均低于经 PNB-2 和 PNB-3 阻燃剂处理的桉树胶合板。

2.2 胶合性能

阻燃处理胶合板的胶合强度和木破率检测结果,列于表 4。

未处理胶合板试样的Ⅱ类、Ⅲ类胶合强度,均达到 GB/T 9846-2004《胶合板》中胶合强度 ≥ 0.7 MPa 的要求。阻燃胶合板的Ⅲ类胶合强度均达到了标准要求;而Ⅱ类胶合强度仅 PNB-2 组试样达标。阻燃处理后胶合板试样的胶合强度和木破率普遍低于未处理试样,表明阻

燃处理给桉树胶合板的胶合性能带来不利影响。

木破率显著降低,是由于阻燃处理可改变单板表面的粗糙度^[7]、胶黏剂在单板表面的接触角^[8]以及单板的 pH 值^[9],从而影响胶黏剂的固化及胶接界面之间胶接力的形成。

美国标准 AWPA P50-2010 规定了 FR-2 型阻燃剂中磷、氮、硼的质量配比范围,以及阻燃剂溶液的 pH 范围(6.0~7.4)。因此,可以通过改变阻燃剂的成分或成分配比,获得多种阻燃剂配方;但是,阻燃剂配方对单板表面性能和 pH 值的影响,以及这些影响与阻燃胶合板胶合性能的关系,有待进一步研究。

与未处理胶合板试样相比,阻燃试样的等级降幅

表 4 阻燃胶合板的胶合性能

Tab. 4 Bonding strength of FR-2 fire-retardant-treated samples

阻燃剂	Ⅲ类胶合强度/MPa		Ⅱ类胶合强度/MPa		等级 降幅/%
	测试值	对照降幅/%	测试值	对照降幅/%	
未处理	1.11 (6.34)		0.90(24.31)		18.98
PNB-1	0.84(11.05)	24.39	0.57(18.51)	36.36	31.80
PNB-2	1.06 (4.23)	4.42	0.72(13.28)	20.03	32.22
PNB-3	0.95(14.55)	14.13	0.62(18.30)	30.97	34.87

阻燃剂	Ⅲ类木破率/%		Ⅱ类木破率/%		等级 降幅/%
	测试值	对照降幅/%	测试值	对照降幅/%	
未处理	83(14.97)		63(27.06)		24.34
PNB-1	46(46.60)	44.74	19(73.22)	70.22	59.23
PNB-2	66(15.91)	20.88	21(71.94)	65.92	67.41
PNB-3	49(42.78)	40.96	27(52.27)	57.32	45.31

注1:对照降幅=(未处理试样测试值-阻燃试样测试值)/未处理试样测试值×100, %。

注2:等级降幅=(Ⅲ类测试值-Ⅱ类测试值)/Ⅲ类测试值×100, %。

注3:括号内为变异系数(%),下表同。

值较大;且Ⅱ类胶合强度的降幅,明显大于Ⅲ类胶合强度,说明阻燃处理对试样Ⅱ类胶合强度影响较大。木破率呈现与胶合强度相似的变化趋势,阻燃试样木破率的等级降幅及对照降幅亦比较大。说明水溶性的阻燃剂在胶合强度试样浸泡处理过程中,进一步影响了胶接界面的胶接力。

三种阻燃胶合板中,以 PNB-2 处理试样的胶合强度最高,三种阻燃试样Ⅱ、Ⅲ类胶合强度的等级降幅相近,表明浸泡处理对三种阻燃胶合板胶合强度的影响基本一致。对Ⅱ类胶合强度的方差分析结果(略)亦表明:三种阻燃胶合板的Ⅱ类胶合强度差异不显著,其原因是:三种阻燃剂均由磷酸铵盐和硼酸复配而成,且 pH 值接近。

2.3 吸湿性

阻燃胶合板的吸湿性列于表 5。

表 5 阻燃胶合板的吸湿性

Tab. 5 Hygroscopicity of FR-2 fire-retardant-treated samples

阻燃剂	含水率/%		增幅/%
	处理前	处理后	
PNB-1	9.48(1.13)	23.09(2.87)	143.60
PNB-2	9.26(0.21)	22.01(3.37)	137.66
PNB-3	9.31(0.22)	22.54(6.71)	142.01
未处理对照组	8.91(0.45)	16.44(0.28)	84.45

经吸湿处理后,阻燃试样的含水率明显增加,其增幅大于未处理试样,主要是由于磷酸铵盐类阻燃剂具有较强的吸湿性。三种阻燃胶合板经吸湿处理后的含水率及其增幅接近,表明三种阻燃剂的吸湿性基

本一致。按照 AWWA U1-2011《User specification for treated wood》的评价,处理后含水率小于 28%的阻燃木质材料,可用作室内材料,本试验中制备的三种阻燃胶合板均满足要求。

3 结论

1) 三种配比的 FR-2 型阻燃剂处理的桉树胶合板,均表现出较好的阻燃、抑烟效果,其中由磷酸二氢铵、磷酸氢二铵及硼酸配制的 PNB-1 阻燃剂效果最佳。

2) 阻燃处理后胶合板的胶合强度和木破率,低于未处理对照胶合板;3 种配比的 FR-2 阻燃剂处理的胶合板,其Ⅱ类胶合强度差异不显著。

3) 三种阻燃胶合板的吸湿性基本一致,均大于未处理胶合板,但仍能满足标准 AWWA U1-2011 对室内用材的要求。

4) 综合考虑阻燃处理后胶合板的性能,PNB-1 阻燃剂更适用于桉树胶合板的阻燃处理。

参考文献:

[1] 杨民胜,谢耀坚,刘杰峰. 中国桉树研究三十年(1981—2010) [M]. 北京:中国林业出版社,2011:9.

[2] 余养伦,于文吉. 桉树单板高值化利用最新研究进展[J]. 中国人造板,2009(5):7-12.

[3] 刘博,罗文圣,于赫,等. 阻燃胶合板的研究现状[C]. 全国第一届阻燃环保人造板生产及应用论坛,2009.

[4] 王梅,胡云楚. 木材及木塑复合材料的阻燃性能研究进展[J]. 塑料科技,2010,38(3):104-109.

[5] AWWA P50-10,Standard for fire retardant FR-2(FR-2)[S].

[6] 吴玉章,原田寿郎. 磷酸铵盐处理人工林木材的燃烧性能[J]. 林业科学,2005(2):112-116.

[7] C Cremonini, A Pizzi, P Tekely. Improvement of PMUF adhesives performance for fireproof plywood [J]. European Journal of Wood and Wood Products,1996,54(1): 43-47.

[8] Nadir Ayrimis,Suleyman Korkut,Ercan Tanritanir,et al. Effect of various fire retardants on surface roughness of plywood [J]. Building and Environment,2006,41(7): 887-892.

[9] Rui-Xiang Cheng, Qing-Wen Wang. The influence of FRW-1 fire retardant treatment on the bonding of plywood[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2011,25(14): 1715-1724.

(责任编辑 向 琴、孟凡丹)