

“木竹重组材高效利用技术”专题

聚磷酸铵处理竹基纤维复合材料的性能研究

刘姝君¹, 储富祥², 于文吉¹

(1. 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;

2. 中国林业科学研究院, 北京 100091)

摘要: 以聚磷酸铵(APP)为阻燃剂,浸渍处理竹基纤维复合材料基本单元,制备阻燃型竹基纤维复合材料,并对其力学性能、燃烧性能和热解行为进行测试与分析。结果表明:相对未处理试样,APP处理试样的力学性能略有降低,引燃时间延长,热释放速率、热释放总量、发烟总量均大幅度降低。APP处理材的热解反应朝着生成更多竹炭和水的方向变化;扫描电镜和能谱分析仪(SEM-EDS)观察可见,竹材中P、N元素明显增多,且渗入竹材组织中。

关键词: 聚磷酸铵; 竹基纤维复合材料; 力学性能; 燃烧性能

中图分类号: S795; TS653; S782.39

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2013)03-0005-04

Properties of Crushed Bamboo-Mat Composite Treated by Ammonium Polyphosphate

LIU Shu-jun¹, CHU Fu-xiang², YU Wen-ji¹

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

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

2. Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: The crushed bamboo mat was treated with the ammonium polyphosphate (APP) and was then used to make crushed bamboo-mat composite. The mechanical properties, fire performance, pyrolysis behavior of the composite were evaluated. The results showed that compared to untreated crushed bamboo-mat composite, mechanical properties of crushed bamboo-mat composite with APP treatment remained about the same, while the fire retardant performance was improved considerably, for the time to ignition(TTI) was extended, while the heat release rate (HRR), total heat release (THR) and total smoke production (TSP) were all reduced.

Key words: APP; crushed bamboo-mat composite; mechanical properties; fire performance

竹基纤维复合材料是在不去除竹青竹黄条件下,将竹材加工成纤维化单板,经过重组、复合等过程而制成的新材料,可广泛应用于风电桨叶、高铁枕轨、建筑结构、室内装修、集装箱底板等诸多特种材料领

域^[1],对于缓解目前木材资源匮乏、提高竹材的利用率提供了新途径。研究竹基纤维复合材料的工业化利用,是当前生物质材料研究领域重要方向之一,具有重大意义^[2]。

竹基纤维复合材料属于可燃材料,不经阻燃处理,很难达到防火规范要求,存在一定的火灾隐患。因此,对竹基纤维复合材料进行阻燃处理,研究其燃烧特性,是扩展竹基纤维复合材料使用范围,提高产品附加值的重要手段。

收稿日期: 2013-03-26; 修改日期: 2013-04-09

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项“大规格竹重组材制造关键技术、装备研发与示范”(201304503-03)之任务 3。

作者简介: 刘姝君(1985—),女,中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 于文吉,男,中国林科院木材工业研究所研究员,博士生导师。

聚磷酸铵 (Ammonium polyphosphate, APP) 是一种高效环保型的无机磷系阻燃剂, 含磷量高、含氮量大, 阻燃效果优越, 并且具有良好的热稳定性。因此, 笔者以聚磷酸铵为阻燃剂, 酚醛树脂为胶黏剂, 制备一种阻燃型竹基纤维复合材料, 并对阻燃处理与对照未处理竹基纤维复合材料的力学性能、燃烧性能和热解行为进行了测试对比分析, 观察材料中磷 (P)、氮 (N) 等元素的分布状态, 旨在为阻燃竹基纤维复合材料的工业化生产提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 毛竹 (*Phyllostachys pubescens*): 竹龄 4~5 年, 胸径 50~80 mm, 竹壁厚 5~10 mm, 含水率为 8%, 产自安徽广德。

2) 聚磷酸铵 (APP): 外购, 白色晶体, 平均聚合度 ≥ 20 , 易溶于水, 配制成质量分数为 25% 的溶液, pH 值为 7.1。

3) 酚醛树脂 (PF): 外购, 红褐色透明液体, 固体含量为 43%, pH 值为 9.98, 使用时调节固体含量至 15%。

1.2 设备

热压机; 微机控制人造板万能力学试验机; 扫描电镜; 锥形量热仪; 热重试验仪。

1.3 制备工艺

竹材 → 剖分 → 疏解 → 干燥 → 浸渍阻燃剂 → 干燥 → 涂胶 → 干燥 → 组坯 → 热压 → 冷却 → 锯解

1) 浸渍阻燃剂: 将竹材剖分, 经疏解机疏解成纤维化单板^[1], 干燥至含水率 8%~10%, 放入 APP 溶液中, 常温常压浸渍 3 h, 保持单板全部浸没于阻燃剂液面下 30 mm, 载药率为 19.29%, 浸渍后干燥至含水率 10% 左右。

纤维化单板载药率的计算公式:

$$R = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: R —载药率, %; m_2 —纤维化单板浸渍处理后质量, g; m_1 —纤维化单板浸渍处理前质量, g。

2) 涂胶: 对浸渍了阻燃剂的竹材纤维化单板, 为避免浸胶过程导致阻燃剂的流失, 采用涂刷方式施加胶黏剂。单板涂胶量 12%, 涂胶后陈放, 自然干燥含水率至 7%~8%。

3) 组坯: 设定板坯密度 1.1 g/cm³, 手工方式纵向对称铺装, 共铺装 7 层; 板坯尺寸为 300 mm × 170 mm × 15 mm (长 × 宽 × 厚), 送入模具中热压。

4) 热压: 温度 140 °C, 单位压力 3.5 MPa, 压板时间 1 min/mm, 每个条件平行压制 4 块板材。

5) 锯解: 压制的板材在自然环境中放置 1 天, 裁锯试样。

1.4 性能测试

1) 力学性能: 参照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》, 主要测试试样的静曲强度 (MOR)、弹性模量 (MOE) 和内结合强度 (IB)。每个指标重复测试 4 次, 结果取平均值。

2) 燃烧性能: 参照 ISO 5660-1: 2002 (E) “Reaction-to-fire tests—Heat release, smoke production and mass loss rate—Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)”, 采用锥形量热仪, 在热辐射强度为 50 kW/m², 时间为 1 200 s 的条件下, 测试试样的引燃时间 (Time to ignition, TTI)、热释放速率 (Heat release rate, HRR)、热释放总量 (Total heat release, THR) 和发烟总量 (Total smoke production, TSP)。

3) 热重分析: 试样在 50 °C 下烘至恒重, 研磨后筛选 60~80 目之间的粉末进行试验^[3]。试验条件: 高纯氮气流量 10 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 40~800 °C。

4) 微观观察: 采用扫描电镜和能谱分析仪 (SEM-EDS), 观察试样中 P、N 元素的分布状态及分布规律。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

阻燃处理与对照未处理竹基纤维复合材料试样的力学性能测试结果, 列于表 1。

表 1 竹基纤维复合材料材料试样的力学性能
Tab. 1 Mechanical properties of treated and untreated composite samples

试样类别	密度/ (g·cm ⁻³)	MOR/ MPa	MOE/ MPa	IB/ MPa
APP 处理	1.10	132.0	13 293	6.64
未处理	1.09	140.7	13 422	9.31

由表 1 可知,与未处理材相比,APP 阻燃处理试样的主要力学性能指标均有一定程度降低。原因在于,经阻燃处理后竹基纤维复合材料的脆性增大,韧性降低,宏观表现为 MOR 下降;另外,竹纤维化单板浸渍的 APP 阻燃剂对胶黏剂的固化有影响,使板材的 IB 有所降低。另一方面,APP 受热分解释放的气体,在板材内部形成压力,也是造成板材力学性能下降的原因之一^[4]。

2.2 燃烧性能

竹基纤维复合材料试样的燃烧性能测试结果,列于表 2。由于竹基纤维复合材料为多层结构,在燃烧过程中,板材的胶层发生开裂,使燃烧稍有加剧。

表 2 竹基纤维复合材料试样的燃烧性能

Tab. 2 Flammability of treated and untreated composite samples

试样类别	TTI/ s	HRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	TSP/ m ²
APP 处理	111	34.81	47.19	3.05
未处理	32	108.71	121.22	5.52

2.2.1 引燃时间(TTI)

通常条件下,引燃时间越长,表明材料越不易点燃,火灾危险性越小。从表 2 可以看出,经 APP 处理后,竹基纤维复合材料的引燃时间明显延长。原因是聚磷酸铵在受热分解时,产生的 NH₃、H₂O 等气体及形成的高分子聚合物保护层,将氧气隔绝;同时促进材料脱水成炭,减少热释放量^[4]。

2.2.2 释热释放速率(HRR)和热释放总量(THR)

热释放速率是评定材料火灾安全性能的重要参数。材料的热释放速率越大,其在火灾中的危险性就越大。

图 1a 显示:经 APP 处理的竹基纤维复合材料的热释放速率,明显低于未处理材;并且,其热释放速率曲线具有成炭材料特有的两个放热峰^[5]。其中,第一个释热峰出现时间,较未处理材料有所延后,说明阻燃剂提高了材料的耐热性能^[6],引燃时间延长;释热峰均较大幅降低,说明 APP 处理可显著降低竹基纤维复合材料发生火灾的危险性。

图 1b 显示:热释放总量与热释放速率的变化趋势相似。经 APP 处理试样的释热总量大幅降低,明显低于对照未处理试样,说明 APP 处理使竹基纤维复合材料具有较好的阻燃性能。

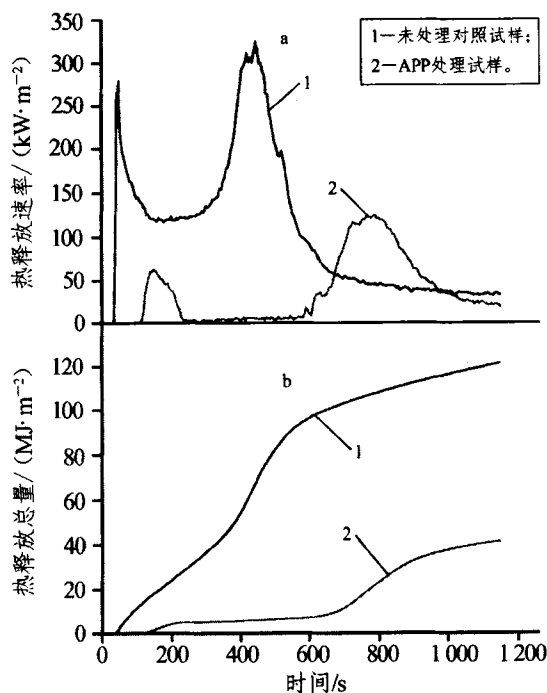


图 1 竹基纤维复合材料试样的释热情况

Fig. 1 Heat release of treated and untreated composite samples

2.2.3 发烟总量(TSP)

材料的发烟总量是评价材料燃烧性能等级的重要参数。在火灾中,燃烧产生的有毒烟雾是造成伤亡的主要原因。竹基纤维复合材料试样的发烟测试结果,如图 2 所示。

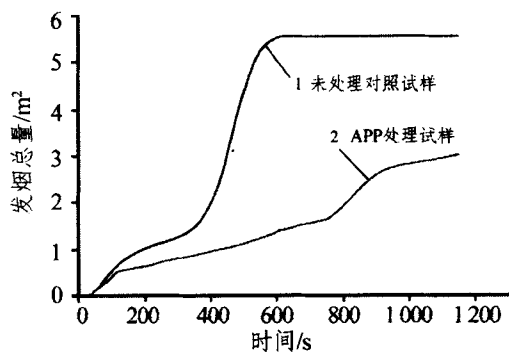


图 2 竹基纤维复合材料试样的发烟总量

Fig. 2 Total smoke production of treated and untreated composite samples

由图 2 可见,APP 处理试样的发烟总量,明显低于未处理对照试样。说明 APP 在受热分解过程中,可以快速促使板材炭化,缩短有焰燃烧时间,从而减少发烟总量^[7]。

2.3 热解曲线分析

热重分析结果由热重曲线(TG 曲线)表达,表示在某一温度下,残余物的质量占样品质量的百分比。经过 APP 处理与对照未处理竹基纤维复合材料粉末的 TG 曲线,如图 3 所示。

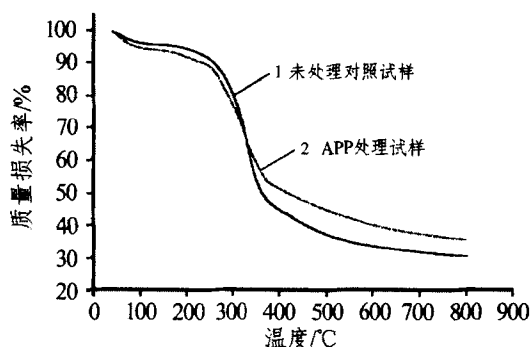


图3 竹基纤维复合材料粉末的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of treated and untreated composite samples

竹质材料的热解失重对应于水分的析出和主要可热解成分的分解反应。从图 3 可以看出,未处理的竹基纤维复合材料试样的热解过程主要包括四个阶段:第一阶段出现在 40~120 °C 范围内,为吸热过程,主要是水分的蒸发过程,失重率约为 5%;第二阶段出现在 210~300 °C 范围内,为放热过程,主要是半纤维素的热解;第三个阶段出现在 300~350 °C 范围内,也是一个放热的过程,主要是纤维素和木质素的热解;第四个阶段发生在 410 °C 左右,主要是竹炭的爆燃过程。

经过 APP 阻燃处理试样的 TG 曲线不同于未处理试样,主要是由于聚磷酸铵的凝聚相机理和气相机理两种阻燃机理所致^[8]。

2 种复合材料试样的 TG 曲线在 300 °C 左右交叉,表明阻燃剂 APP 参与并催化了竹基纤维复合材料的分解过程,使其分解过程提前,分解反应的起始温度降低;同时,APP 也改变了材料的分解反应历程和方向,使材料的热解反应朝着生成更多的竹炭和水的方向变化^[8]。因此,温度低于 300 °C 时,APP 处理试样的失重速度较快;300 °C 以后,APP 处理试样的残余竹炭剩余质量较大。

2.4 元素分布

采用 SEM-EDS 对 2 种材料试样的竹纤维断面进行观察,材料中主要元素含量分析结果列于表 3。

表 3 竹基纤维复合材料的元素含量

Tab. 3 Element content of treated and untreated composite samples

元素	对照未处理试样		APP 处理试样	
	质量 分数/%	原子数 比例/%	质量 分数/%	原子数 比例/%
C	66.80	73.00	53.33	61.96
O	32.73	26.69	30.87	26.92
N	0.23	0.22	7.33	7.31
P	0.24	0.10	8.47	3.82

SEM-EDS 观察结果表明,阻燃处理竹基纤维复合材料试样中的 P、N 元素含量明显增加,并渗透到竹材组织中。

3 结论

1) 经聚磷酸铵(APP)阻燃处理的竹基纤维复合材料,与对照材相比,力学性能略有降低,燃烧性能明显改善,表现在:引燃时间延长,热释放速率、热释放总量、发烟总量均大幅降低。

2) 未处理试样和 APP 处理试样的 TG 曲线不同,是由于聚磷酸铵的凝聚相机理和气相机理两种阻燃机理所致。

3) 采用 APP 对竹基纤维复合材料进行处理,P、N 阻燃元素可渗入竹材组织中。在实际生产中,应用 APP 对竹基纤维复合材料的基本单元进行处理,可以提高复合材料的阻燃性能。

参考文献:

- [1] 祝荣先,周月,任丁华,等. 制造工艺对竹基纤维复合材料性能的影响[J]. 木材工业,2011,25(3):1-3.
- [2] 于文吉. 我国高性能竹基纤维复合材料的研发进展[J]. 木材工业,2011,25(1):6-8.
- [3] 王清文,李坚. 用热分析法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. 林产化学与工业,2004,24(3):38-41.
- [4] 高黎,王正,任一萍. 阻燃处理竹蔑层积材的性能分析[J]. 木材工业,2009,23(2):7-9.
- [5] 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,2005,41(2):112-116.
- [6] 王清文,李淑君,崔永志,等. 新型木材阻燃剂 FRW 的阻燃性能[J]. 东北林业大学学报,1999,27(6):31-33.
- [7] 张莹,唐前伟,陈爱平. 木材和高聚物燃烧性能的锥形量热仪研究[J]. 消防科学与技术,2009,28(2):80-82.
- [8] 胡云楚. 磷酸盐和聚磷酸铵在木材阻燃中的成炭作用和抑烟作用[D]. 长沙:中南林业科技大学,2006.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)