

讨论与探讨

氮磷硼阻燃剂及制备阻燃胶合板的性能评价

马林榕, 张世锋, 高强, 李婧婧, 李建章, 李黎

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 为优化氮磷系阻燃剂的合成工艺并降低其成本,以硼酸/硼砂、磷酸和尿素为主要原料,制成氮磷硼系阻燃剂,并制备阻燃胶合板,检测其胶合强度和阻燃性能。结果表明,阻燃胶合板的胶合强度满足 GB/T 9846-2004 中 II 类胶合板要求,阻燃性能明显提高。

关键词: 氮磷硼阻燃剂; 胶合板; 胶合强度; 阻燃性能

中图分类号: S782.39; TU545; TS563.3

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2014)03-0030-04

Fire Retardancy of Plywood Treated with a Nitrogen-Phosphorus-Boron Fire Retardant

MA Lin-rong, ZHANG Shi-feng, GAO Qiang, LI Jing-jing, LI Jian-zhang, LI Li

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

Abstract: In order to optimize performance of nitrogen-phosphorus fire retardant and to reduce cost, borax/boric acid, phosphoric acid and urea were used as the main ingredients for five newly-synthesized nitrogen-phosphorus-boron fire retardants. Plywood samples treated with the five fire retardants were tested to evaluate bonding strength and fire retardance. The results showed that bonding strength of the plywood could the National Standard GB/T 9846-2004 II requirement and the plywood fire retardance performance showed considerable improvement.

Key words: nitrogen-phosphorus-boron fire retardant; plywood; bond strength; fire retardance

我国是人造板及家具生产与消费大国,2012年我国人造板产量达2.86亿 m^3 ,其中胶合板1.42亿 m^3 ,同比增长18.3%^[1]。人造板主要用于室内装饰、家具及建筑等行业,属于易燃材料,一旦发生火灾,将严重威胁人们的生命财产安全,因此阻燃人造板的研究备受关注。

目前,阻燃剂常用无机硼系阻燃剂与氮磷系阻燃剂复配制成,硼酸盐可形成玻璃态膨胀层,促进木材

成炭,阻碍挥发性可燃物逸出,在高温下催化脱水,因而具有吸热、发泡及稀释可燃物的作用^[2]。研究表明,采用复配工艺可以提高阻燃剂的阻燃效果,且化学合成复配阻燃剂的阻燃性能和消烟性能,均优于物理复配阻燃剂^[3]。

复配阻燃剂的研究主要集中在:以三聚氰胺、磷酸、硼酸等为原料,合成三聚氰胺磷酸盐和三聚氰胺硼酸盐中间体,以及三聚氰胺磷酸硼酸盐膨胀型阻燃剂^[3];以双氰胺、磷酸、硼酸为主要原料,制备磷氮硼复合阻燃剂^[4]。但是这些复配阻燃剂的合成工艺复杂且成本较高。

本研究选用廉价的尿素代替三聚氰胺、双氰胺等作为氮源,以硼酸/硼砂、尿素和磷酸为主要原料,合

收稿日期: 2013-07-17; 修改日期: 2014-04-02

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项“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“木质材料高效加工利用技术”。

作者简介: 马林榕(1988—),女,北京林业大学硕士研究生。

责任作者: 李黎,男,北京林业大学教授。

成5种氮磷硼阻燃剂,并检测其对胶合板胶合强度和阻燃性能的影响,旨在为优化阻燃剂合成工艺,降低阻燃剂产品成本提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试剂 尿素,工业级;磷酸、硼酸、硼砂,均为分析纯,外购。

2) 试材 杨木(*Populus spp.*)单板,采自河北文安县,长200 mm,宽200 mm,厚度1.4~1.5 mm,含水率8%~10%。

3) 胶黏剂 大豆蛋白胶,自制,pH值6.6,固体含量25%。

1.2 试验装置

自动氧指数测定仪;锥形量热仪;木材万能试验机;傅里叶变换红外光谱仪;热重分析仪。

1.3 试验方法

1.3.1 阻燃剂制备工艺

本试验分别采用化学合成与物理混合两种方法复配阻燃剂。化学合成复配操作过程如下:

1) 在三口烧瓶中加入磷酸,搅拌加热到45℃,加入尿素,继续加热搅拌;

2) 温度达90℃时,加入1.2 g 催化剂(氯化锡、硫酸铜、氯化钠等按一定比例混合)、硼酸或硼砂,继续搅拌;

3) 持续升温至135℃,保温反应10 min后停止加热,得到复配阻燃剂^[5]。

根据预试验结果,进行3种不同原料的质量配比的阻燃剂A、B和C的化学合成,合成产物的主要组分是聚磷酸铵、磷酸铵、焦磷酸铵和游离尿素等。

物理复配是以阻燃剂A为主体,分别添加硼酸、硼砂物理混合得到阻燃剂D、E。

配置5种阻燃剂的主要成分配比列于表1。

表1 5种阻燃剂主要原料质量配比
Tab.1 Mass ratio of five kinds of fire retardant

复配方式	阻燃剂	磷酸/g	尿素/g	硼砂/g	硼酸/g
化学合成	A	288	152	0	0
	B	288	152	0	4.4
	C	288	152	4.4	0
物理混合	D	288	152	0	4.4
	E	288	152	4.4	0

1.3.2 胶合板制备工艺

1) 单板阻燃:将5种阻燃剂分别配制成质量分数为15%的水溶液。为使阻燃剂充分浸入,先将单板在(105±2)℃下烘至绝干,浸入阻燃剂2 h。浸渍后在(105±2)℃下再次烘至绝干。

2) 制备三层胶合板:根据预试验结果,设定施胶量375 g/m²(双面),热压温度130℃,压力1.1 MPa,时间6 min,以未经阻燃处理的胶合板作为对照组。每种处理方式制备3张胶合板,规格(长×宽×厚)200 mm×200 mm×4.5 mm。

1.4 性能检测

1) 胶合性能 参照GB/T 9846-2004《胶合板通用标准》中II类胶合板的规定进行,每张胶合板制取6个试件。

2) 阻燃性能 参照GB/T 2406-1993《塑料燃烧性试验方法氧指数法》测定试样的氧指数(LOI),每张胶合板制取10个试件;参照GB/T 16172-2007《建筑材料热释放速率试验方法》检测试样的热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)和点燃时间(TTI),辐射功率50 kW/m²。

3) 红外光谱分析 将阻燃剂研磨成粉末后,与溴化钾混合均匀后压片,进行红外光谱分析。

4) 热重分析 分别将阻燃剂处理的单板及对照试样研磨成粉末,在氮气中从室温加热到750℃,升温速率20℃/min,氮气流量20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 胶合强度

图1为阻燃剂处理胶合板的胶合强度。

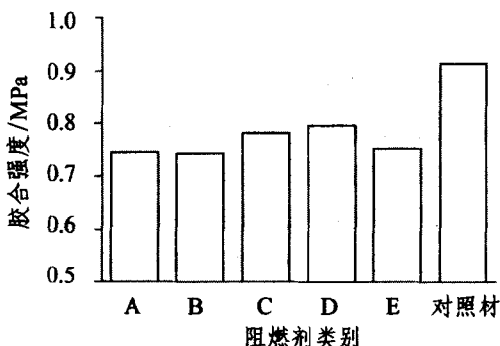


图1 5种阻燃剂处理胶合板的胶合强度

Fig.1 Bonding strength of plywood samples treated with five kinds of fire retardant

从图 1 看出,经阻燃处理后,试样的胶合强度有不同程度的降低,但均能达到 GB/T 9846-2004 中Ⅱ类胶合板要求(≥ 0.7 MPa)。分析原因,浸渍处理使部分阻燃剂浸入木材,在制备胶合板时,影响胶钉的形成^[6];此外,氮磷阻燃剂具有较强的吸湿性,阻燃处理单板会吸收空气中的水分,其表面润湿性增强,使胶液更易铺展、渗透,导致胶合界面上胶量不足^[7-8]。

2.2 阻燃性能

阻燃剂处理胶合板的阻燃性能指标见表 2。

表 2 5 种阻燃剂处理胶合板的主要阻燃性能参数

Tab. 2 Fire retardant parameters of plywood samples treated with five kinds of fire retardant

阻燃剂 类型	LOI/ %	LOI* / %	HRR/(kW·m ⁻²)		THR/ (MJ·m ⁻²)	TTI/ s
			第 1 峰值	第 2 峰值		
A	37.3	1.22	63.66	142.94	12.22	14
B	41.3	1.50	57.72	127.36	12.33	9
C	36.7	1.18	61.33	122.32	11.14	10
D	37.0	1.26	—	—	—	—
E	35.0	1.09	—	—	—	—
对照组	25.0	—	165.44	253.16	23.16	24

注:LOI* 为单位增重率下增加的 LOI。

2.2.1 氧指数

氧指数(LOI)测试法主要用在阻燃剂的配方筛选、材料燃烧性能的判定等^[9]。如表 2 所示,单板经不同阻燃剂处理后,制备的胶合板的氧指数与对照材相比,均有大幅提高。采用阻燃剂 A、B、C 进行处理后,胶合板的氧指数整体优于阻燃剂 D、E,可能是因为阻燃剂 B、C 是经化学合成的,将硼元素引入氮磷阻燃剂体系中,更利于硼化物发挥阻燃功效。

表 2 亦显示,化学合成复配阻燃剂的单位增重率下的 LOI,高于物理混合复配阻燃剂。原因是阻燃剂不同,浸渍单板的增重率亦不同。

2.2.2 热释放速率和总热释放量

通过氧指数分析可知,化学合成阻燃剂 A、B、C 的阻燃性能优于物理复配阻燃剂 D、E,因此,筛选阻燃剂 A、B、C 处理的胶合板试样,进行 HRR 和 THR 检测,结果见表 2,图 2 为试样的 HRR 曲线。

从图 2 看出,对照材的 HRR 曲线有两个峰:第一个放热峰为试样有焰燃烧释放的可燃气体遇到高温热源,形成气相燃烧放出大量热而形成^[10];第二个峰对应于木炭的燃烧。表明对照胶合板出现两次剧烈燃烧的放热过程^[11]。

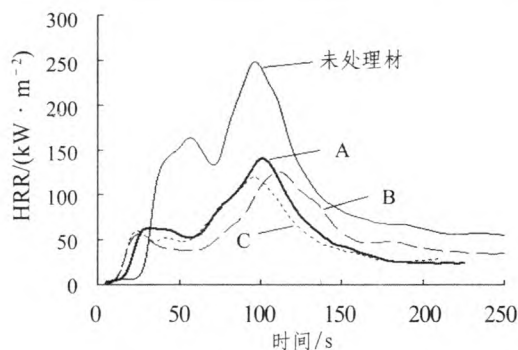


图 2 阻燃剂 A、B 和 C 处理胶合板的热释放速率

Fig. 2 Heat release rates of plywood samples treated with fire retardants A, B and C

阻燃处理后,试样的 HRR 曲线第一放热峰提前,且峰值大幅降低,原因是阻燃剂催化木材热解,使反应提前;阻燃剂 B 处理的胶合板,第二个放热峰出现时间滞后,说明对木炭燃烧放热的抑制作用较强,可能与硼酸熔融形成玻璃覆盖体有关。

表 2 中的数据证明,阻燃处理后,相应时间内胶合板试样的 THR 降低,且 3 种阻燃胶合板的 HRR 曲线下面积均降低,机理与 HRR 相同。

2.2.3 点燃时间

如表 2 所示,阻燃处理后胶合板的点燃时间(TTI)明显缩短,说明阻燃剂催化木材热解,使胶合板在较低温度下迅速燃烧成炭,抑制后续燃烧过程。阻燃剂 B、C 处理胶合板的点燃时间较短,是因为硼化物的存在可有效催化木材在低温下热解。

2.3 红外光谱分析

为了研究阻燃剂的阻燃机理,分别对阻燃剂 A、B、C 进行红外光谱分析,见图 3。

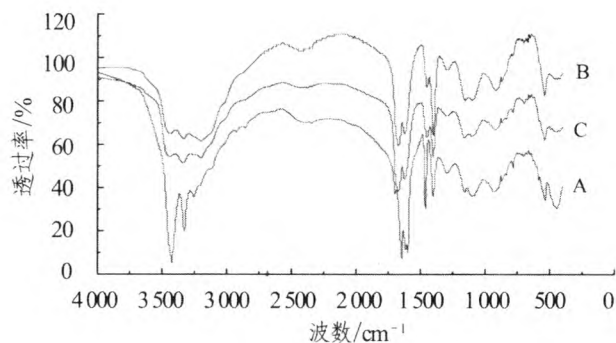


图 3 三种阻燃剂的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectrum of fire retardant A, B and C

图3显示,阻燃剂A,在 3420 cm^{-1} 和 3330 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ (伯氨基)的伸缩振动峰, 1640 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 剪式振动吸收峰, 1620 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ (羰基)吸收峰, 1460 cm^{-1} 处为 NH_4^+ 的振动吸收峰, 1403 cm^{-1} 为酰胺基中 $\text{C}-\text{N}$ 及骨架振动吸收峰, 532 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键的吸收峰^[8,12]。

在阻燃剂B和C的红外光谱中, 3420 cm^{-1} 和 3330 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰几乎消失,原因是阻燃剂合成时,加入的硼酸、硼砂与 $-\text{NH}_2$ 发生反应,形成 $\text{B}-\text{N}$ 配位键,从而将B元素引入阻燃剂中,增强了阻燃效果^[13]。

2.4 热重分析

阻燃剂A、B、C处理单板的热重分析(TG)结果,见图4。

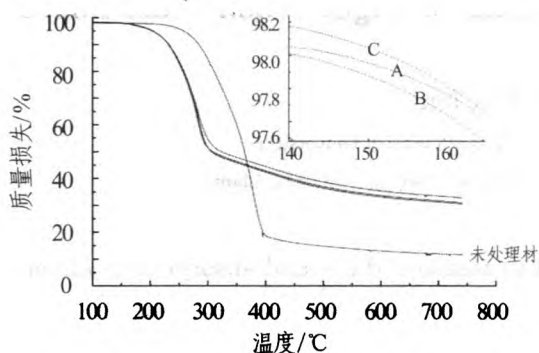


图4 不同阻燃剂浸渍试样的热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curve of plywood samples treated with fire retardants A, B and C

图4显示出,对照材的热解分为:第一阶段,发生在 $100\sim 235^\circ\text{C}$,失重率为 3.1% ,主要是由木材中水分及小分子有机物的挥发造成的;第二阶段,在 $235\sim 400^\circ\text{C}$,木粉发生剧烈的有焰燃烧,迅速热解,质量显著下降;第三阶段,为 400°C 以后,是炭化阶段,主要有机物已完全分解,失重减缓,到 600°C 时,热解基本结束^[14]。

经阻燃剂处理后,在热解初期,阻燃剂先于木材分解,生成聚磷酸,使木材中的聚合物脱水,失重提前,阻燃处理木材的快速热解阶段提前约 80°C ^[15]。阻燃剂受热分解出大量的 N_2 、 NH_3 等,稀释了木材表面可燃气体的浓度,同时生成的非挥发性氧化物覆盖在木材表面,隔绝热量,抑制了木材的进一步热解^[16]。 300°C 以后为炭化阶段,阻燃处理材热解的炭化阶段变长,与对照材相比,产炭量增加。 500°C

左右时,阻燃处理材的热解基本结束。

3 结论

1) 本研究开发的氮磷硼阻燃剂合成过程中无需合成中间体,简化了合成工艺。

2) 阻燃剂处理胶合板的胶合强度符合国家标准要求;处理试样的氧指数增加,热释放速率和总热释放量降低,成炭量增加,阻燃性能良好。其中以阻燃剂B的阻燃性能较优。

3) 三聚氰胺、双氰胺成本约 $0.7\sim 1.5$ 万元/t,而尿素仅 2000 元/t,用尿素代替三聚氰胺、双氰胺等作为氮源,可以大幅降低阻燃剂的成本。

4) 今后有待进一步探究硼化物与氮磷阻燃剂反应生成的化合物,及氮磷硼阻燃剂的反应机理。

参考文献:

- [1] 中国木材流通协会. 2012年我国人造板产量及流通情况[Z].
- [2] 张月琴,叶旭初. 硼系阻燃剂的发展及现状[J]. 塑料科技, 2007,35(9):110-113.
- [3] 董廷茂,张祥,赵丹,等. 硼-磷-氮协效膨胀型阻燃剂的合成与性能研究[J]. 塑料助剂, 2010,38(1): 87-91.
- [4] 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.
- [5] 宋斐. 环保阻燃胶合板制备及性能研究[D]. 北京林业大学, 2010.
- [6] 郝慧玲. 阻燃杨木单板与胶合板的吸湿性研究[D]. 北京林业大学, 2011.
- [7] 胡拉,陈志林,詹满军. 阻燃桉树胶合板的初步研究[J]. 桉树科技, 2011,28(2):10-15.
- [8] 陈凌云. 应用BL阻燃剂制备阻燃单板的工艺研究[D]. 北京林业大学, 2010.
- [9] 杨勇林. 阻燃豆胶胶合板的制备与性能研究[D]. 北京林业大学, 2012.
- [10] WANG Q W, LI J, Jerrold E Winandy. Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood [J]. Wood Science Technology, 2004,38: 375-389.
- [11] 胡云楚. 硼酸锌和聚磷酸铵在木材阻燃剂中的成炭作用和抑烟作用[D]. 中南林业科技大学, 2006.
- [12] 李坚. 木材波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2003:66-120.
- [13] 赵博,赵晓云,邹璐,等. 我国硼系阻燃剂的研究现状及发展趋势[J]. 塑料助剂, 2010(3): 6-8.
- [14] 潘景,吴赵旭,王风玫,等. MTH/ATH和BL阻燃剂对杨木的阻燃协同性能研究[J]. 木材加工机械, 2013(2):26-31.
- [15] 王清文,李坚. 木材阻燃剂FRW的阻燃机理[J]. 林业科学, 2005,41(5):123-126.
- [16] 江进学. 氮磷基阻燃剂处理木材的特性研究[D]. 北京林业大学, 2011.

(责任编辑 张一萍)