

研究与应用

# 木材阻燃剂 FRW 与聚磷酸铵复配的 阻燃协同效应研究

王石进, 王奉强, 王清文, 郭垂根

(东北林业大学理学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

**摘要:** 为开发阻燃效率高、成本低的阻燃剂,将木材阻燃剂 FRW 与水溶性聚磷酸铵(APP)复配,进行樟子松木材处理和试样热重分析,及热释放速率、总热释放量、有效燃烧热、质量损失和烟气浓度检测。结果表明,与 FRW 和 APP 单独处理试样相比,FRW 和 APP 之间具有阻燃协同效应,复配制剂处理试样的成炭率提高,阻燃性能明显提高。

**关键词:** 木材阻燃剂 FRW; 聚磷酸铵; 阻燃性能; 协同作用; 复配

中图分类号: S782.39; TU545; TS67 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2014)03-0017-05

## Synergistic Effect of Flame Retardant FRW Mixed with Ammonium Polyphosphate

WANG Shi-jin, WANG Feng-qiang, WANG Qing-wen, GUO Chui-gen

(College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

**Abstract:** Fire resistance of wood samples treated with a mixture of flame retardant FRW and ammonium polyphosphate (APP) was tested by a cone calorimeter. Testing results indicated that there was a synergistic effect between the flame retardant FRW and APP. The heat release rate, total heat release, effective heat of combustion, mass loss and smoke concentration of the samples all decreased considerably.

**Key words:** wood fire retardant FRW; ammonium polyphosphate (APP); fire retardation; synergistic effect; mixture

木材阻燃剂 FRW 是东北林业大学研制的一种新型磷-氮-硼类阻燃剂<sup>[1-3]</sup>,其防腐、防虫效果优异,且环保、阻燃效率高,可应用在实木、人造板等材料的阻燃处理,目前已在国内外推广应用,用户反映效果良好,但由于成本较高,多局限于对阻燃性要求较高的木制品<sup>[4-7]</sup>。

低聚合度聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)因具有优异的水溶性和阻燃性能,在木材阻燃处理中亦有广泛的应用<sup>[8-11]</sup>。樟子松木材的材质紧密、纹理直、耐腐蚀性优,在建筑装修用材中占有很大比例。鉴于此,笔者试图在阻燃剂 FRW 中加入 APP,制成复配阻燃剂,用于处理樟子松木材,以考察阻燃剂 FRW 和 APP 之间的阻燃协同效应,旨在改善阻燃剂 FRW 的常温溶解速率,同时探索降低木材阻燃处理成本的新途径。

收稿日期: 2013-06-18; 修改日期: 2014-03-30

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”(201204704-1)。

作者简介: 王石进(1987—),男,东北林业大学硕士研究生。

责任作者: 郭垂根,男,东北林业大学副教授。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1) 阻燃剂 FRW, 东北林业大学中试产品, 白色粉末, 配制成质量分数 10% 的水溶液, pH 值 4.5~5.0;

2) 水溶性聚磷酸铵 (APP), 外购, 白色粒状, 聚合度  $n \leq 20$ , 配制为质量分数 10% 的水溶液, pH 值 6.5~8.5;

3) 樟子松 (*Pinus sylvestris*) 心材, 采自东北林业大学凉水实验林场, 规格 (长×宽×厚) 4 000 mm×250 mm×50 mm, 含水率约 6%。樟子松木材含松脂较多, 且边材少、心材多, 在相同的阻燃处理工艺下, 边材的阻燃性能更优, 因此在心材中制取试样。

### 1.2 试验装置

Pyris 1 型热重分析仪; FTT Standard 型锥形量热仪; 真空加压浸注处理装置等。

### 1.3 试验设计与方法

依据前期试验结果, 选择 3 种处理剂: ① 阻燃剂 FRW, 质量分数 10%; ② APP, 质量分数 10%; ③ 将上述 FRW 与 APP 按照质量比为 4:1 进行复配。

樟子松的松脂含量较高<sup>[12]</sup>, 水处理亦会影响其燃烧性能, 因此, 以水处理材作为对照试样。共 4 组试样, 每组 10 块, 均按照如下工艺进行处理:

将试材加工成规格 (长×宽×厚) 为 100 mm×100 mm×10 mm 的试样, 在 50 °C 下烘至恒重 (间隔 5 h 的 2 次质量测量误差  $\leq 0.01$  g) 后取出, 备用。

依据前期研究结果, 且考虑到樟子松较难浸渍处理<sup>[13-14]</sup>, 为获得较高的载药率, 采用真空加压浸渍处理法。将试样浸没于液面以下, 并移至真空罐中。前真空度 0.1 MPa, 保持 15 min; 加压至 0.3 MPa, 保持 30 min; 恢复至常压, 取出试样, 在 50 °C 下烘至恒重。

### 1.4 性能测试

1) 载药率 按照公式(1)进行计算:

$$\text{载药率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $m_1$ —处理前试样质量, g;  $m_2$ —处理后试样质量, g。

2) 热重分析 在高纯氮气流 20 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 40~800 °C 下进行。4 组试样, 每组 2 个, 试样规格 3~5 mg。

3) 阻燃性能 参照标准 ISO 5660-1:2002《对火反应试验 热释放、产烟量及质量损失速率 第 1 部

分: 热释放速率 (锥形量热仪法)》, 检测试样的热释放速率、总热释放量、有效燃烧热和烟气浓度等。辐射热流量 50 kW/m<sup>2</sup>。4 组试样, 每组 2 个, 试样规格 (长×宽×厚) 100 mm×100 mm×10 mm。

## 2 结果与分析

### 2.1 热重分析

处理材的热重曲线见图 1, 成炭率见表 1。

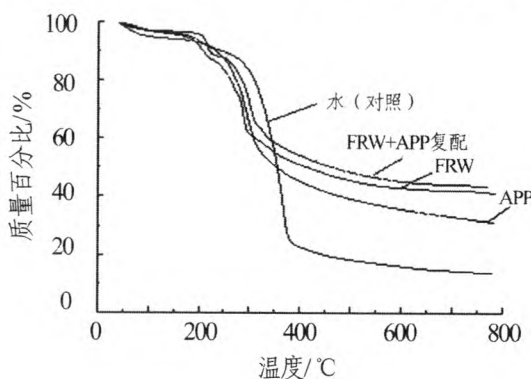


图 1 4 组处理试样的热重曲线

Fig. 1 Thermo gravimetric analysis curves of four groups of selected samples

表 1 4 组处理试样的成炭率

Tab. 1 Char yield of four groups of selected samples

| 检测指标  | 处理材类型 |       |       |            |
|-------|-------|-------|-------|------------|
|       | 水(对照) | FRW   | APP   | FRW+APP 复配 |
| 成炭率/% | 13.64 | 41.20 | 31.27 | 43.67      |

FRW 处理材、APP 处理材和复配制剂处理材的载药率, 分别为 16.42%、13.67%、16.39%。热重分析 (Thermogravimetric, TG) 是研究升温条件下, 试样质量与温度变化的关系; DTG (Derivative thermogravimetric) 是 TG 的一次微分曲线, 表示质量百分比在升温条件下的变化速率。利用 TG 和 DTG 全面分析材料的热效应。

从图 1 看出, 水处理对照试样在 350 °C 后, 迅速失重, 而阻燃处理试样的失重速率减慢, 木材失重主要发生在有焰燃烧阶段。如表 1 所示, 3 种阻燃处理材的成炭率明显增加, 复配制剂处理材的成炭率高于 FRW 处理材, 说明 APP 加入到阻燃剂 FRW 中, 增加了处理材的成炭率。

分析原因, FRW 溶液中加入 APP, 使其在水中的溶解速率提高。另外, APP 在 200 °C 开始分解转

化成多磷酸,促进木材脱水炭化;而 FRW 中的主要成分脒基脒磷酸盐,在 380 ℃开始转化成多聚磷酸,亦促进木材炭化,提高了试样的成炭率<sup>[2,7,15]</sup>。

4 种处理材的 DTG 曲线,见图 2。

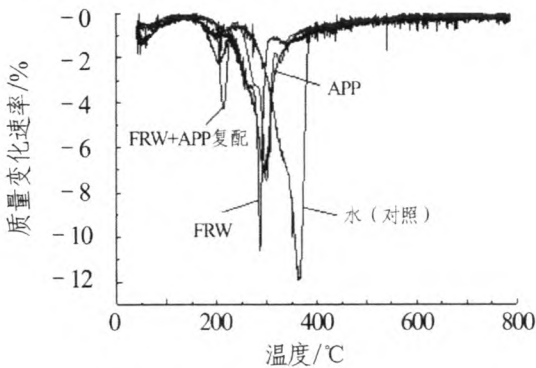


图 2 4 组处理材试样的 DTG 曲线

Fig. 2 Derivative thermogravimetric analysis curves of four groups of selected samples

图 2 显示,水处理对照试样的 DTG 曲线仅有一个峰,峰值温度较高,峰面积较大,说明试材热解失重较集中;阻燃处理试样产生 2 个峰,峰值温度下降。

相比 FRW 处理材,复配制剂处理试样的 DTG 曲线峰值温度降低,热释放较缓慢,说明 FRW 和 APP 之间具有阻燃协效作用,APP 在 200 ℃转化成的多磷酸,及 FRW 中的硼酸转化成的  $B_2O_3$  抑制了试样的燃烧;而 FRW 中的脒基脒磷酸盐在升温过程中转化成磷酸脒、多聚磷酸等,使木材剧烈燃烧的程度降低。

2.2 热释放速率

热释放速率(Heat release rate, HRR)是试样单位面积燃烧热量释放的速率, HRR 越大,火灾危险性越大。处理试样的 HRR 见图 3。

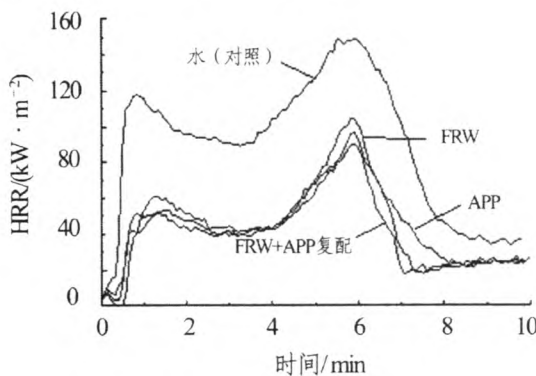


图 3 4 组处理材试样的 HRR 曲线

Fig. 3 Heat release rate of four groups of selected samples

木材燃烧热解分为:1) 加热阶段(100~150 ℃),主要释放自由水、甲酸、乙酸等;2) 低温热解阶段(200 ℃),开始脱水,继续释放乙二醛、乙酸等不燃性气体;3) 高温热解阶段(280 ℃),木材发生热降解,生成可燃性物质,支持燃烧;4) 炭化阶段(320 ℃),燃烧逐渐终止。

图 3 所示,阻燃处理试样 HRR 峰值较对照材明显降低;而复配制剂处理材 HRR 的峰值比单一 FRW 和 APP 处理试样的峰值进一步降低。原因分析与热重分析机理相同。

处理试样的热释放速率峰值及其比对照材峰值降幅,列于表 2。

表 2 4 组处理材试样的 HRR 峰值

Tab. 2 Peak value of HRR of four groups of selected samples

| HRR 峰值及变化                  | 处理材类型 |     |     |         |
|----------------------------|-------|-----|-----|---------|
|                            | WATER | FRW | APP | FRW+APP |
| 低温峰值/(kW·m <sup>-2</sup> ) | 118   | 53  | 61  | 52      |
| 降幅/%                       | 0     | 55  | 48  | 56      |
| 高温峰值/(kW·m <sup>-2</sup> ) | 149   | 104 | 97  | 91      |
| 降幅/%                       | 0     | 30  | 35  | 39      |

如果 FRW 和 APP 两种阻燃剂仅有加合作用,则相对于对照材,复配制剂处理试样的 HRR 低温、高温峰值降幅预测值( $\Delta_1$ 预测、 $\Delta_2$ 预测)<sup>[1]</sup>:

$$\Delta_1\text{预测} = [55 \times (16.39 \times 80\%) / 16.42 + 48 \times (16.39 \times 20\%) / 13.67] \% = 55.43\%$$

$$\Delta_2\text{预测} = [30 \times (16.39 \times 80\%) / 16.42 + 35 \times (16.39 \times 20\%) / 13.67] \% = 32.35\%$$

而表 2 显示,复配制剂处理试样的峰值实测降幅,均高于预测值,说明阻燃剂 FRW 与 APP 之间有阻燃协效作用,且高温峰值的降幅更明显。

2.3 总热释放量

总热释放量(Total heat release, THR)是试样单位面积燃烧过程所释放的热量总和, THR 越大,火灾危险性越大。各种处理试样的 THR 变化趋势见图 4。

图 4 中阻燃处理的试样 THR 明显降低,其中 FRW 阻燃效果略优于 APP,而复配试剂处理材的 THR 最低。热释放主要集中在有焰燃烧阶段,但在 FRW 与 APP 的阻燃协效作用下,热释放主要集中在无焰燃烧阶段,二者在高温条件下均可生成多磷酸,促进纤维炭化,从而降低了试样的 THR。

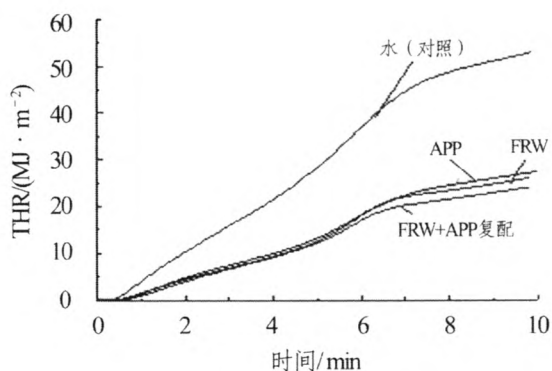


图4 4组处理材试样的THR

Fig. 4 Total heat release of four groups of selected samples

## 2.4 有效燃烧热

有效燃烧热 (Effective heat of combustion, EHC) 是试样单位质量减少所释放的热量, 亦是材料热解气化生成物燃烧性和燃烧程度的度量 (图 5)。

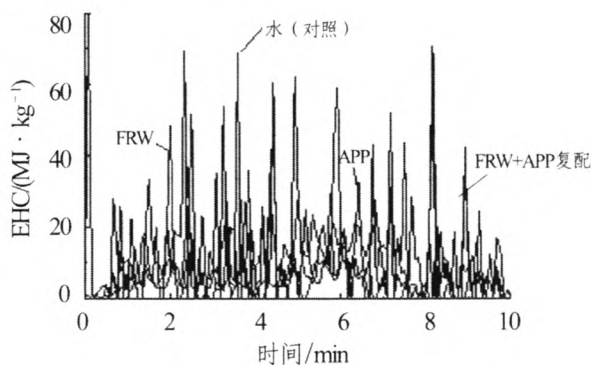


图5 4组处理材试样的EHC曲线

Fig. 5 Effective heat of combustion of four groups of selected samples

图 5 显示, 在燃烧中, 对照试样的 EHC 呈波动性变化, 且波动峰值较大, 而经过 FRW、APP 处理后, EHC 曲线波动峰值明显降低。复配制剂处理材的 EHC 低于单一 FRW 和 APP 处理试样。FRW 和 APP 催化木材成炭, 降低木材的燃烧性, 减缓了木材的热释放, 使试样在燃烧中的剧烈变化减缓。

## 2.5 质量变化

图 6 为试样的质量变化曲线。燃烧至 4 min 左右时, 试样质量损失明显增加, 此阶段为有焰燃烧阶段, 处理试样成炭率大幅提高, 质量损失低于对照材。

## 2.6 烟气浓度

处理试样的 CO、CO<sub>2</sub> 体积分数曲线见图 7。

如图 7a 所示, CO 的释放主要集中在阴燃阶段。

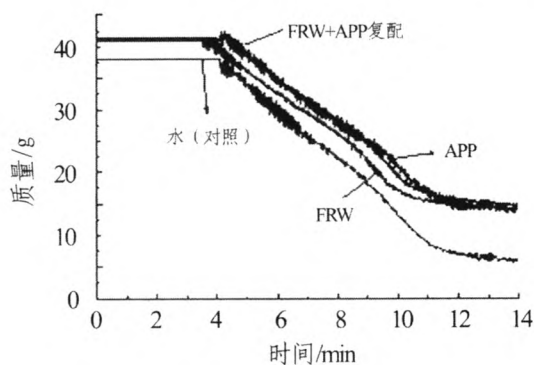
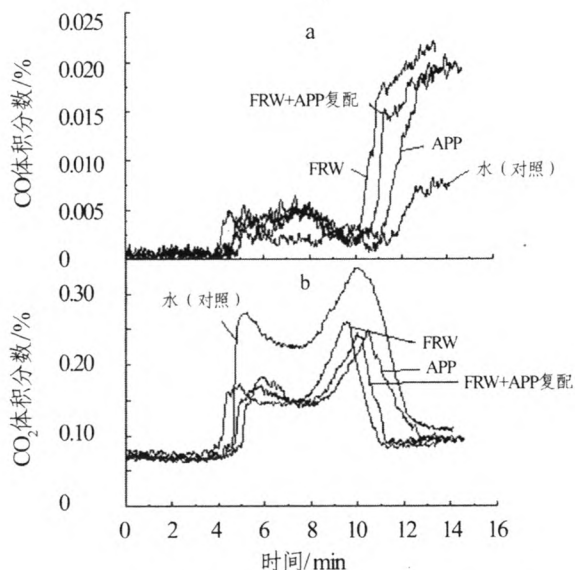


图6 4组处理材试样的质量变化

Fig. 6 Mass change of four groups of selected samples

图7 4组处理试样的CO和CO<sub>2</sub>体积分数变化Fig. 7 CO and CO<sub>2</sub> concentration change curves of four groups of selected samples

阻燃处理试样的 CO 释放量高于对照材; 复配制剂处理试样较单一 FRW 处理试样的 CO 体积分数低, 说明 FRW 与 APP 复配制剂在促进木材成炭的同时, 也降低了 CO 的浓度, 减少了烟气毒害。

CO<sub>2</sub> 的释放主要集中在有焰燃烧阶段, 会产生大量的热。图 7b 显示, 阻燃处理试样的 CO<sub>2</sub> 体积分数明显降低, 复配制剂处理试样的 CO<sub>2</sub> 体积分数, 相比于单一 FRW 和 APP 处理试样, 在 2 个峰处均有降低。

FRW 热解生成的多磷酸, 促进木材炭化, 降低碳元素的燃烧, CO<sub>2</sub> 释放量降低。FRW 中的硼酸遇高温脱水成熔融态, 脲基脲磷酸盐熔融分解并释放气体, 覆盖在木材表面, 隔绝氧气, 从而减缓木材燃烧。

## 2.7 效益分析

木材阻燃剂 FRW 的成本约 2 万/t, APP 约 8 000 元/t, 本研究中, 将木材阻燃剂 FRW 和水溶性聚磷酸铵 APP 按照 4 : 1 进行复配, 通过计算, 复配制剂的生产成本相比 FRW 降幅达 12% 左右。

## 3 结论

1) 复配制剂处理的樟子松试样的成炭率较高, 阻燃剂 FRW 和 APP 具有阻燃协效作用。

2) 与单一阻燃剂 FRW 相比, 复配阻燃剂处理试样的热释放速率、总热释放量、有效燃烧热、质量损失和 CO、CO<sub>2</sub> 释放量均有不同程度的降低。

3) FRW 与 APP 复配, 制剂成本比单一 FRW 可降低 12% 左右。今后将进行 FRW 与其他阻燃剂的复配研究, 使其兼具较优的经济效益和阻燃性能。

### 参考文献:

- [1] 王清文. 木材阻燃工艺学原理[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2000.
- [2] 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.
- [3] Wang Q W, Li J, Winandy J E. Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood[J]. Wood Science and Technology, 2000, 38(5): 375-389.

(上接第 16 页)

## 3 结论

1) 采用 Na-MMT 与 DDAC 两步法对木纤维进行改性后, 纤维的吸湿率下降, 接触角增加。经过 XRD、FTIR、SEM-EDXA 和 XPS 分析可知, Na-MMT 与 DDAC 在木纤维内部反应生成了 OMMT, 并进入细胞壁中和吸附于细胞表面。

2) 在适宜的处理液质量分数下(0.5%~1%), 纤维表面的吸湿性明显得到改善。

3) 今后有待进行改善蒙脱土对木纤维细胞壁的渗透性、提高蒙脱土片层在纤维中的有效插层量等研究。针对改性纤维的吸湿性, 确定适宜的热压工艺, 获得尺寸稳定性和力学性能均较优的纤维板产品。

### 参考文献:

- [1] 欧阳靓, 曹金珍, 朱愿. 中密度纤维板的尺寸稳定性改良技术[J]. 林产工业, 2013, 40(4): 12-16.
- [2] Alamri H, Low I M. Effect of water absorption on the mechanical

- [4] 王奉强, 王清文, 张志军, 等. 锥形量热仪法研究 FRW 系列阻燃剂的抑烟性能[J]. 木材工业, 2011, 25(3): 11-14.
- [5] 王清文, 李坚. 用 CONE 法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(2): 29-34.
- [6] LI J, WANG QW. The role of boric acid in the pyrolysis and fire retardation of wood//Proceedings of 5th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium[C]. Australia, 2000, 693-698.
- [7] 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): 37-41.
- [8] 夏燎原, 胡云楚, 吴义强, 等. 层状磷酸铝/聚磷酸铵复合阻燃剂对木材的阻燃抑烟性能研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 32-36.
- [9] 胡云楚. 磷酸铝和聚磷酸铵在木材阻燃中的成炭作用和抑烟作用[D]. 中南林业科技大学, 2006.
- [10] 夏燎原, 胡云楚, 吴义强, 等. 介孔 SiO<sub>2</sub>-APP 复合阻燃剂的制备及其对木材的阻燃抑烟作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 9-13.
- [11] 刘燕吉, 李玉栋, 崔润华. 三种以聚磷酸铵为主剂的木材阻燃浸渍剂的试验研究(一)阻燃性能的测定[J]. 木材工业, 1988(2): 7-14.
- [12] 胡云楚, 刘元, 吴志平, 等. 木材的化学组成与阻燃技术的发展方向[J]. 木材工业, 2004, 18(4): 28-31.
- [13] 李晓东. ZR-M-301 阻燃剂浸渍处理木材方法研究[D]. 天津大学, 2005.
- [14] 嘎力巴, 王鲁英, 刑云, 等. 磷酸铝对樟子松的阻燃影响[J]. 化工科技, 2012(3): 40-42.
- [15] Ming Gao, Shousheng Yang, Rongjie Yang. Flame retardant Synergism of GUP and boric acid by cone calorimetry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6): 5522-5527.

(责任编辑 张一萍)

properties of nanoclay lled recycled cellulose bre reinforced epoxy hybrid nanocomposites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 44: 23-31.

- [3] 李娜, 马建中, 鲍艳. 纳米有机蒙脱土改善人工速生材性能的初步研究[J]. 化学研究, 2009, 20(1): 98-103.
- [4] 吕文华, 赵广杰. 杉木木材/蒙脱土纳米复合材料的结构和表征[J]. 北京林业大学学报, 2007, 29(1): 131-135.
- [5] 薛凤莲, 赵广杰. 杉木/钙基蒙脱土插层复合材的结构表征[J]. 林产工业, 2009, 36(3): 26-28.
- [6] 姜御宏. 微化蒙脱土悬浮液的制备及其处理材的性能和表征[D]. 北京: 北京林业大学, 2010.
- [7] 汪亮, 曹金珍, 姜御宏, 等. 蒙脱土-DDAC 复合防腐剂处理杨木的性能及表征[J]. 北京林业大学学报, 2010, 32(4): 242-246.
- [8] Ashori A, Nourbakhsh A. Effects of nanoclay as a reinforcement filler on the physical and mechanical properties of wood-based composite[J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43(18): 1869-1875.
- [9] Salari A, Tabarsa T, Khazaeian A, et al. Effect of nanoclay on some applied properties of oriented strand board (OSB) made from underutilized low quality paulownia (Paulownia fortunei) wood[J]. Journal of Wood Science, 2012, 58(6): 513-524.

(责任编辑 张一萍)