

应用技术

人工林柳杉改性材的阻燃性能评价

孙柏玲¹, 袁景丽², 刘君良¹

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 伊春职业学院, 黑龙江伊春 153000)

摘要: 为提高人工林柳杉木材阻燃性能, 采用三聚氰胺-脲醛(MUF)树脂及其与硼酸、硼砂复配的改性剂处理柳杉。结果表明: 分别经 MUF 树脂与复配改性剂处理的柳杉试样, 氧指数增加, HRR、THR 降低, 出峰时间延迟, CO₂ 和 CO 浓度明显降低, 点燃时间延长, 残余物质量分数增加, 具有较佳的阻燃效果。

关键词: 柳杉; 三聚氰胺-脲醛树脂; 硼酸; 硼砂; 阻燃性能

中图分类号: S791.31; S782.39 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2014)05-0044-04

Fire Retardancy of Modified *Cryptomeria Fortunei* Wood

SUN Bai-ling¹, YUAN Jing-li², LIU Jun-liang¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Yichun Vocational College, Yichun 153000, Heilongjiang, China)

Abstract: We evaluated the fire retardancy effect on *Cryptomeria Fortunei* wood treated with melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin mixed with boric acid and borax under different concentrations. The results showed that oxygen index, ignition time (TTI) and residue mass all increased and heat release rate (HRR), total heat release (THR), CO₂ and CO concentration all decreased. Therefore, we concluded that the fire retardancy of the treated samples was much improved.

Key words: *Cryptomeria Fortunei*; melamine-urea-formaldehyde resin; boric acid; borax; fire retardancy

柳杉(*Cryptomeria fortunei*)是我国南方地区重要的造林树种之一, 具有分布广、蓄积量大、生长速度快、产量高等特点, 但其密度低、材质软、尺寸稳定性差、易燃、不耐腐等, 限制了其应用范围。

近年来, 国内学者对柳杉木材进行了功能性改良研究, 采用不同质量分数的三聚氰胺-脲醛(MUF)树脂及其与硼酸、硼砂复配, 对柳杉进行真空加压浸渍改性, 结果表明, 改性柳杉木材的尺寸稳定性、密度、

抗弯强度等均提高, 并且具有一定的阻燃性能^[1-2]。

在前期研究的基础上, 笔者对处理剂配方进行改进, 进一步分析 MUF 及其与硼酸、硼砂复配处理柳杉木材的阻燃性能, 旨在为人工林柳杉木材的开发和应用提供技术依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1) 试材 柳杉, 采自四川洪雅县, 树龄 20~25 年, 气干密度 0.327 g/cm³, 气干材含水率 12%, 加工成规格(纵向×径向×弦向)300 mm×100 mm×10 mm的试件。

2) 树脂 三聚氰胺-脲醛(MUF)树脂, 自制, 三

收稿日期: 2013-11-07; 修改日期: 2014-07-31

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金“树脂型硅酸盐改性人工林杨木技术研究”(CAFINT2013K02)。

作者简介: 孙柏玲(1984—), 女, 中国林科院木材工业研究所助理研究员。

聚氰胺、尿素、甲醛、甲醇物质的量比为 1:1.6:4.3:3.48。无色透明,黏度 24 mPa·s,固体含量 52%,pH 值 10.5~11.0,水溶解倍数 ≥ 7 。

3) 阻燃剂 硼酸、硼砂,均为分析纯,外购。

1.2 试验装置

DTG-60 型热重-差热同步分析仪;JF-3 氧指数测定仪;Stanton Redcroft 锥形量热仪等。

1.3 试验设计

1) 在前期研究基础上^[1],综合考虑改性处理成本,及硼酸、硼砂与 MUF 树脂的阻燃效果,将 MUF 树脂分别调制成质量分数为 10% 和 20% 的溶液,用于柳杉试样改性处理。处理材标记为 S10、S20,对照素材记为 S0。

2) 在两种质量分数的 MUF 树脂中,均加入 1.5% 硼酸和 3% 硼砂,制成兼具改性与阻燃效果的复配改性剂,处理材分别记为 R10、R20,阻燃剂(硼酸与硼砂混合液)处理材记为 R0。

1.4 处理工艺

依据前期试验结果,本试验采用真空浸渍加压处理法。将试材置于密闭处理罐中,先抽真空至 -0.095 MPa,保持 30 min;将药液注入处理罐中,解除真空后,向罐内施加压力 0.6 MPa,2 h 后,将处理材卸压取出。

干燥工艺:40~60℃下,处理 3 d;然后将温度升到 70~80℃,处理 2 d;最后将温度升至 100℃,干燥至含水率为 8%。

经检测,S10、S20、R0、R10、R20 五种处理材的增重率,分别为 31.0%、60.1%、13.4%、42.8% 和 72.3%。

1.5 性能测试

1.5.1 热重-差热同步分析

称取质量 3~6 mg、40~60 目木粉作为检测试样,以速率 10℃/min 从 25℃升至 550℃,以空气作为介质。

1.5.2 阻燃性能

参照 GB/T 2406.2-2009《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分:室温试验》,检测氧指数。试件规格 150 mm×6 mm×3 mm(纵向×径向×弦向),每组试件 15 个。

按照 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(锥形量热法)》,检测热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、点燃时间(TTI)、残余物质量(Mass)等指标。热辐射功率 50 kW/m²,试件规格(纵向×径向×弦向)100 mm×100 mm×10 mm。

2 结果与分析

2.1 热重-差热同步分析

图 1 为 MUF 树脂及其与硼酸、硼砂复配改性剂处理材的热重-差热(TGA-DTA)曲线。

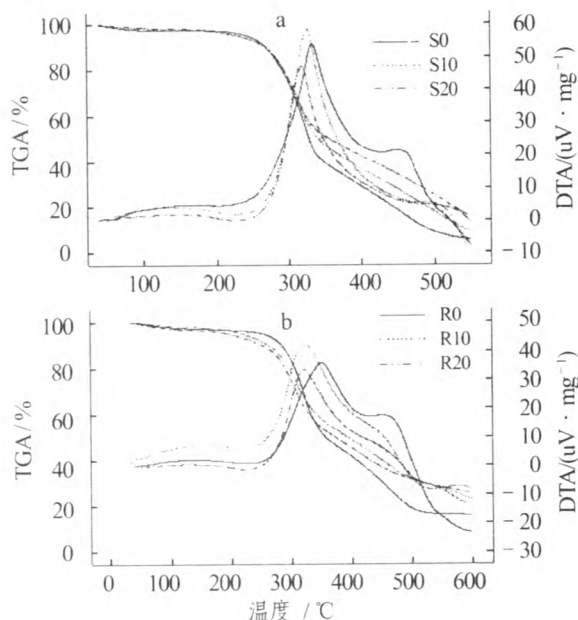


图 1 MUF 处理材与复配处理材的 TGA-DTA 曲线

Fig. 1 TGA-DTA spectra of samples treated by MUF mixed with boric acid and borax

由图 1a 中 TGA 曲线可见,MUF 处理材的起始热解温度低于素材约 9~15℃,并且随 MUF 质量分数增加,处理材失重率降低,成炭率增加,同时由 DTA 曲线可见,20% MUF 处理材最大放热峰出现时的温度和峰值明显低于素材。

与对照素材和 MUF 处理材相比,图 1b 中,阻燃剂处理材 R0 与复配处理材 R10、R20 的起始热解温度和失重率均明显降低,并且复配处理材的 TGA 曲线相对平缓;同时,DTA 曲线上最大放热峰出现时的温度和峰值,均随树脂质量分数的增加而降低,且放热峰面积逐渐减小,表明放热量逐渐降低。

分析原因,MUF 改性处理与复配改性剂处理均

对木材成炭有一定的促进作用,形成的炭层渗透性低、隔热、隔氧,延缓木材热分解,其中复配改性剂的延缓作用更加明显,说明硼酸、硼砂的加入,加强了处理剂的催化成炭作用。

2.2 阻燃性能

试样的阻燃性能检测结果列于表 1。

表 1 MUF 处理材及复配改性剂处理材的阻燃性能
Tab. 1 Fire retardancy of samples treated by MUF mixed boric acid and borax

试样类别	HRR/(kW·m ⁻²)		THR/(MJ·m ⁻²)	TTI/s	Mass/%
	HRR _{pk1}	HRR _{pk2}			
S0	109.6	162.0	32.1	12	21.0
S10	107.2	148.4	19.6	16	27.0
S20	103.9	110.9	16.2	23	27.6
R0	74.8	87.8	14.8	20	35.9
R10	79.6	119.6	13.5	28	37.6
R20	63.6	116.2	14.5	73	34.5

注: HRR_{pk} 为热释放速率峰值。

2.2.1 氧指数

图 2 为 MUF 处理材和复配改性剂处理材的氧指数检测结果。

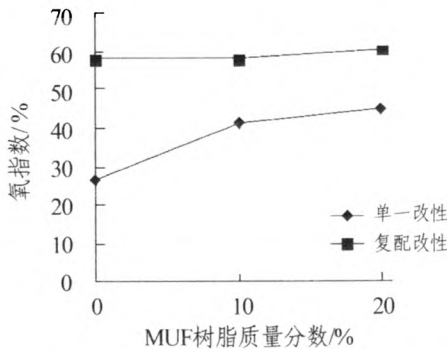


图 2 MUF 处理材和复配改性剂处理材的氧指数

Fig. 2 Oxygen index of samples before and after treatment

由图 2 可见,MUF 处理材的氧指数随树脂质量分数增加而增大;与素材和 MUF 处理材相比,复配处理材的氧指数较高。分析原因,MUF 树脂自身具有一定的阻燃性,当其与硼酸、硼砂复配后,其阻燃性能得到进一步提高。

2.2.2 热释放速率(HRR)

MUF 处理材与复配改性剂处理材的 HRR 曲线,见图 3。

从图 3 和表 1 可见,与素材相比,MUF 处理材的 HRR 曲线两个放热峰值均降低。其中,第二放热峰

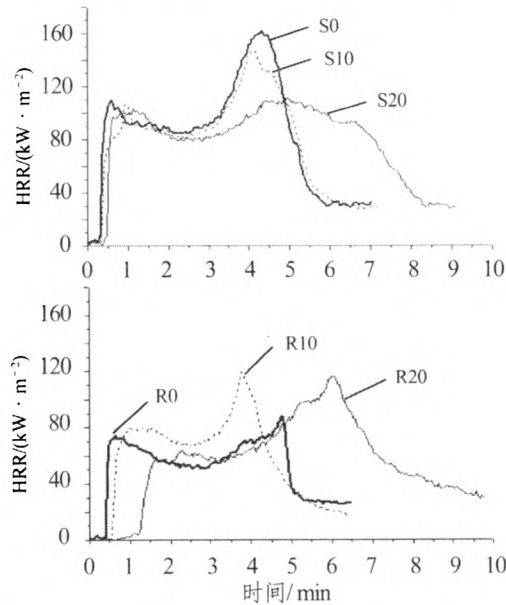


图 3 MUF 处理材与复配改性剂处理材的 HRR 曲线

Fig. 3 Heat release rate of samples treated by MUF mixed with boric acid and borax

值降幅较大,且放热峰出现时间明显延后。

与素材相比,阻燃剂处理材 R0 的 HRR 大幅降低,且峰值出现时间延后,这主要由于硼酸和硼砂增加了木材燃烧过程中的炭生成量,同时,硼砂可延迟火焰的传播^[3-4]。

复配改性剂处理材 R10 的两个 HRR 放热峰值,明显低于处理材 S10;与处理材 S20 相比,复配处理材 R20 的第一放热峰值大幅度降低,并且放热峰出现时间推迟。这主要由于 MUF 树脂中三聚氰胺、尿素均为氮系阻燃剂,受热后释放出 N₂、NO₂、NH₃ 等不燃气体;同时,硼酸、硼砂受热后形成玻璃状涂膜,起到了阻隔氧气的作用,也提高了柳杉木材的耐点燃性。

2.2.3 总热释放量(THR)

由表 1 可见,与对照素材相比,在燃烧过程中,MUF 处理材的 THR 随 MUF 树脂质量分数的增加而降低。

阻燃剂处理材 R0 与复配处理材 R10、R20 的 THR 均低于 MUF 处理材,原因是硼酸、硼砂对木材热释放具有一定的抑制作用。

2.2.4 点燃时间(TTI)

从表 1 可见,处理材的点燃时间均比素材延长,且随 MUF 树脂质量分数增加而延长。复配处理材

R20 的点燃时间最长,原因分析与热释放速率变化机理相同。

2.2.5 残余物质量分数(Mass)

表 1 显示,与素材相比,MUF 处理材的残余物质量分数略有提高,R0 与复配处理材 R10 和 R20 的残余物质量分数大幅提高。原因是硼酸、硼砂在木材阻燃方面起主要作用,提高了木材成炭率,该结果与热重-差热同步分析结果相一致。

2.2.6 CO₂ 和 CO 浓度

木质材料燃烧释放出大量的烟气,烟气毒性具有极大危害。图 4 和图 5 分别为 MUF 与复配处理材燃烧过程中 CO₂ 和 CO 的浓度曲线。

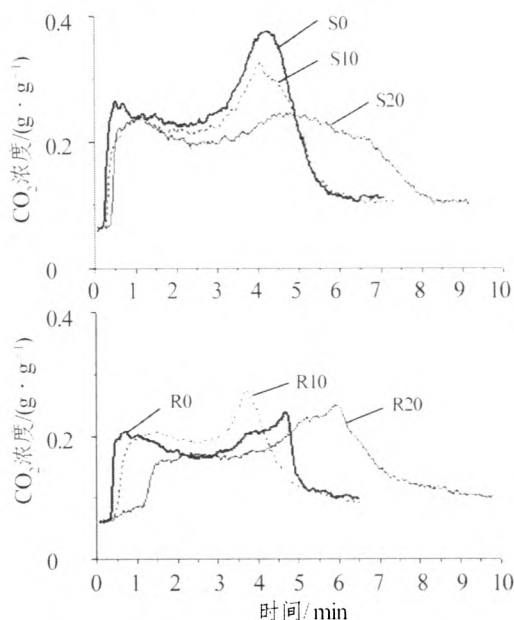


图 4 MUF 处理材与复配改性剂处理材的 CO₂ 浓度

Fig. 4 CO₂ concentrations of samples treated by MUF mixed with boric acid and borax

由图 4 可见,CO₂ 主要产生在有焰燃烧阶段,CO₂ 浓度曲线与 HRR 曲线变化趋势基本一致。5 种处理材的 CO₂ 浓度明显低于对照素材,说明 MUF 和阻燃剂均可有效降低木材燃烧过程中产生的 CO₂ 浓度。

CO 气体释放主要分布在有氧热解和残碳不完全氧化两个阶段^[5]。由图 5 可见,MUF 处理材与复配处理材有氧热解阶段的 CO 浓度曲线与素材的相近,因为 CO 释放主要发生在后一阶段。复配改性剂处理显著降低了第二阶段试样释放的 CO 浓度,表明 MUF 与硼砂、硼酸复配改性具有一定的抑烟性。

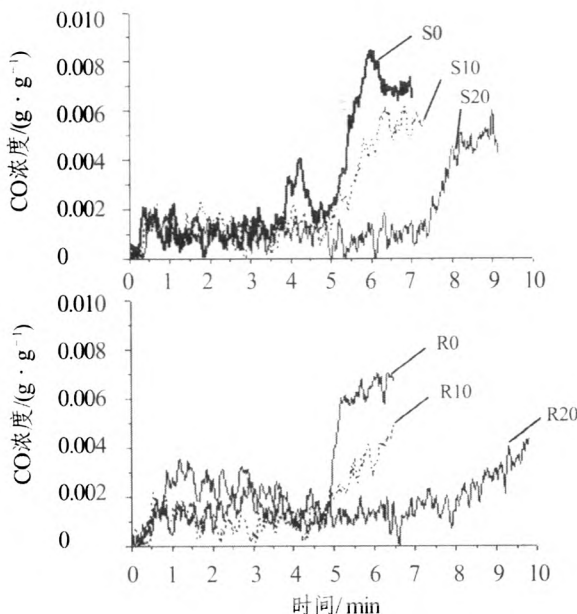


图 5 MUF 处理材与复配改性剂处理材的 CO 浓度

Fig. 5 CO concentrations of samples treated by MUF mixed with boric acid and borax

3 结论

1) 在木材热解过程中,同素材和 MUF 处理材相比,复配改性剂处理材的炭生成量明显增加,放热量降低。

2) 与素材相比,随树脂质量分数增加,MUF 处理材和复配处理材的 HRR、CO₂ 和 CO 浓度均降低,氧指数、点燃时间和残余物质量分数提高。

3) 在本试验范围内,MUF 与硼酸、硼砂复配改性剂处理材的阻燃效果较佳,建议采用质量分数为 20% 的 MUF 与 4.5% 的阻燃剂复配改性剂,进行柳杉木材的阻燃处理。

参考文献:

- [1] 王明,刘君良,柴宇博,等. 增强-阻燃处理改善柳杉木材的性能研究[J]. 木材工业. 2011, 25(4):15-17.
- [2] 柴宇博,刘君良,邢珍. MUF 复配硼系化合物处理柳杉木材的热分析[J]. 木材加工机械,2012(1):11-13.
- [3] 胡淑宜,张忠平. 木材无机硼系阻燃剂 DTA/TG 曲线解析[J]. 福建林学院学报, 1998, 18(2):163-166.
- [4] Ergun Baysal. Determination of oxygen index levels and thermal analysis of Scots Pine (*Pinus sylvestris*) impregnated with melamine formaldehyde-boron combinations[J]. Journal of Fire Science, 2002, 20: 373-389.
- [5] 张政伟,吕子安,彭华,等. 小尺寸火灾模型中 CO 释放特性实验[J]. 清华大学学报(自然科学版),2008,48(2):252-255.

(责任编辑 张一萍)