

# 无机镁铝水滑石制备阻燃 MDF 的性能分析

张丽芳, 梁善庆, 张龙飞, 陈志林

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

**摘要:** 采用无机镁铝水滑石阻燃剂 (MgAl-LDH) 制备阻燃中纤板 (MDF), 探讨其用量对 MDF 阻燃及力学性能的影响, 并与三聚氰胺磷酸盐 (MP) 进行对比。结果表明: 随着 MgAl-LDH 添加量增加, 其阻燃抑烟作用更明显; 添加量为 15% 时, 其阻止热量释放效果达到 MP 添加量 10% 的效果, 但抑烟性更优。添加 MgAl-LDH, 可使 MDF 的力学强度降低, 但添加量为 10% 时, 阻燃 MDF 的力学性能仍满足 GB/T 11718-2009 普通型产品的要求。

**关键词:** 镁铝水滑石; 中密度纤维板; 阻燃性能; 抑烟性能

中图分类号: S781.73; TS653.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2016) 06-0009-05

## Properties of Fire-retardant Medium Density Fiberboard Made with Inorganic Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxide (MgAl-LDH)

ZHANG Li-fang, LIANG Shan-qing, ZHANG Long-fei, CHEN Zhi-lin

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

**Abstract:** Flame-retardant medium density fiberboard (MDF) was prepared by inorganic Magnesium-Aluminum layered double hydroxide (MgAl-LDH) as the flame retardant. The effects of MgAl-LDH on fire retardant and mechanical properties of the MDF were analyzed and compared with MDF made by melamine phosphate (MP) as the fire retardant. The results showed that the fire retardant and smoke suppression effects were more effective when the MgAl-LDH levels increased. When the MgAl-LDH level was 15%, the heat release effect was similar to MDF made with 10% MP but showed superior smoke prevention. The more MgAl-LDH that was used, the weaker became the mechanical properties of the MDF. However, when 10% MgAl-LDH was used, the mechanical properties of the MDF still met the GB/T 11718-2009 National Standard requirements for ordinary MDF products.

**Key words:** MgAl-LDH; medium density fiberboard; flame retardant; smoke suppression

木质材料广泛应用于家具、船舶、室内装修等领域, 但具有易燃性, GB 20286-2006《公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求和标识》要求, 用于装饰装修的纤维板必须进行阻燃处理<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2016-07-28; 修改日期: 2016-10-14

基金项目: 中国林科院林业新技术研究所基本科研业务费专项资金“镁铝水滑石与磷氮阻燃剂协同阻燃技术研究”(CAFINT2015C09)。

作者简介: 张丽芳 (1991—), 女, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 梁善庆, 男, 中国林科院木材工业研究助理研究员, 博士。

目前国内外用于纤维板阻燃处理的阻燃剂以磷、氮系等阻燃剂为主, 其中三聚氰胺磷酸盐 (Melamine phosphate, MP) 是一种高效的膨胀型阻燃剂, 具有良好的阻燃效果, 但也存在燃烧时增加烟气产量的弊端<sup>[2-3]</sup>。因此, 开发新型安全有效的木质材料阻燃剂意义重大。

镁铝水滑石 (MgAl-layered double hydroxide, MgAl-LDH) 是一种新型无机阻燃剂, 属于阴离子型层状化合物, 兼具  $Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  的优点, 同

时具有抑烟与阻燃作用<sup>[4-5]</sup>。目前 MgAl-LDH 的应用研究主要在塑料、电缆等材料<sup>[6-7]</sup>，在木质材料的应用研究鲜见<sup>[8-10]</sup>。鉴于此，笔者以 MgAl-LDH 为阻燃剂制备 MDF，探究 MgAl-LDH 对 MDF 阻燃性能及力学性能的影响，并与 MP 阻燃剂进行对比分析，旨在阻燃 MDF 的制备与应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 阻燃剂 两种，均外购。

① 镁铝水滑石 (MgAl-LDH)：白色粉末，难溶于水，平均粒径 260 nm，镁铝比 3：1，MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数分别为 33.1%、20.5%；

② 三聚氰胺磷酸盐 (MP)：白色粉末，分解温度≥250 ℃，密度 1.8~1.9 g/cm<sup>3</sup>。

2) 脲醛树脂胶 (UF) 乳白色液体，固体含量 52%，黏度 60 mPa·s (25 ℃)，pH 值 7.5，外购。

3) 木纤维 含水率 10%~12%，长度 1~4 mm，直径 100~800 μm，外购。

1.2 主要设备

鼓风干燥箱、搅拌机、热压机；氧指数测定仪、锥形量热仪、木材万能力学试验机、热重分析仪等。

1.3 MDF 制备工艺

阻燃 MDF 制备流程：木纤维→干燥→施胶→施加阻燃剂→组坯→热压→阻燃 MDF。

设计试板密度约 0.75 g/cm<sup>3</sup>，幅面为 360 mm×340 mm，厚度约 9 mm。依据实际生产工艺，设定制板工艺参数：UF 施胶量 16%，热压温度 180 ℃，热压压力 3 MPa，热压时间 6 min。

参照已有研究<sup>[11]</sup>，设定 MgAl-LDH 阻燃剂施加水平，列于表 1。其中阻燃剂添加量为阻燃剂与木纤维的质量比。

表 1 阻燃 MDF 的原料配比  
Tab.1 Raw material ratio for fire retardant MDF

| 试样<br>编号 | 阻燃剂      |      |      | 木纤维<br>质量/g | 施胶<br>量/g | 成板密度/<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) |
|----------|----------|------|------|-------------|-----------|--------------------------------|
|          | 类别       | 比例/% | 质量/g |             |           |                                |
| 对照样      | 无        | 0    | 0    | 820         | 250       | 0.75                           |
| 10LDH    | MgAl-LDH | 10   | 70   | 750         | 240       | 0.76                           |
| 15LDH    | MgAl-LDH | 15   | 105  | 710         | 230       | 0.74                           |
| 20LDH    | MgAl-LDH | 20   | 140  | 700         | 230       | 0.76                           |
| 10MP     | MP       | 10   | 70   | 750         | 240       | 0.76                           |

1.4 性能检测

1) 阻燃性能

依据 GB/T 2406-2009《塑料燃烧性能试验方法 氧指数法》和 ISO 5660-1-2002《对火的反应试验：热释放速率、发烟速率和质量损失率 第 1 部分：热释放率（锥形量热法）》，测试试样的极限氧指数 (LOI)、热释放速率 (Heat release rate, HRR)、总热释放量 (Total heat release, THR)、烟释放速率 (Smoke production rate, SPR)、烟释放总量 (Total smoke production, TSP) 等指标。

氧指数试件尺寸为 150 mm×10 mm，数量 15 根；锥形量热仪测试试件尺寸为 100 mm×100 mm，数量 3 块。

2) 力学性能

依据 GB/T 11718-2009《中密度纤维板》，测试静曲强度 (MOR)、弹性模量 (MOE) 和内结合强度 (IB)。

MOR 和 MOE 试件尺寸为 230 mm×50 mm，数量 12 块；IB 试件尺寸为 50 mm×50 mm，数量 8 块。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

MgAl-LDH 的阻燃机理在于其分子组成中含碳酸根离子和水分子，在燃烧过程中，可以吸收热量释放出 CO<sub>2</sub> 和水蒸气，起到降低材料表面温度的作用，还可冲淡可燃气体浓度，达到抑制燃烧的目的<sup>[9]</sup>。

图 1 为 MgAl-LDH 的热重曲线。

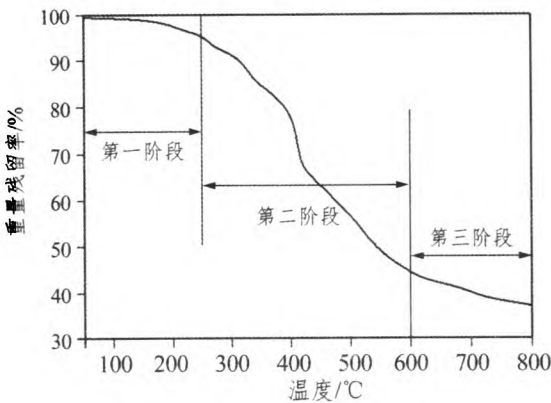


图 1 MgAl-LDH 的热重曲线  
Fig.1 TG curve for MgAl-LDH

由图 1 可知，MgAl-LDH 的热分解过程可分为三个阶段：

第一阶段：温度低于 250 ℃时，MgAl-LDH 失重约 5%，主要是其晶体中间层的结晶水受热释放出水蒸气；

第二阶段：温度 250~600 ℃，MgAl-LDH 基本层的结构水以水蒸气形式散失，同时碳酸根分解释放出 CO<sub>2</sub>，并生成双金属复合氧化物；

第三阶段：温度大于 600 ℃，MgAl-LDH 分解后形成的金属氧化物开始烧结，通常形成尖晶石 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MgO。

在不同 MgAl-LDH 添加量条件下，阻燃 MDF 试板的阻燃性能测试结果如下。

1) 氧指数 不同阻燃剂制备 MDF 试样的氧指数测试结果，列于表 2。

表 2 不同阻燃剂制备 MDF 的氧指数

Tab.2 Oxygen index for MDF samples made with different fire retardants

| 试样编号  | 阻燃剂类别 | 极限氧指数/% |
|-------|-------|---------|
| 对照样   | 无     | 23.2    |
| 10LDH | LDH   | 25.8    |
| 15LDH |       | 28.9    |
| 20LDH |       | 29.7    |
| 10MP  | MP    | 34.2    |

由表 2 结果可知，MgAl-LDH 的添加量从 10% 增到 20%时，阻燃 MDF 试板的 LOI 相比对照样分别提高约 11%、25%和 28%。表明 MgAl-LDH 对 MDF 的阻燃作用，随着其施加量的增加而提高。

在阻燃剂添加量均为 10%的条件下，制备的 MgAl-LDH 试板的 LOI 低于 MP 试板，原因主要是两种阻燃剂的阻燃机理不同。MgAl-LDH 的阻燃机理主要是依靠其热解释放水蒸气和 CO<sub>2</sub>，吸收热量、冲淡可燃气体和氧气浓度等<sup>[9]</sup>，小剂量时阻燃效果并不明显；而 MP 热解释放酸性物质，促进了基材脱水炭化，形成炭层隔绝热量的传递和氧气的供应，即使添加量较小，也能表现出良好的阻燃效果。

2) 热释放参数 依据 ISO 5660-1-2002 标准，对试样进行锥形量热仪测试，其 HRR 与 THR 随时间的变化情况，如图 2 所示。

图 2a 所示，所有 MDF 试样的 HRR 曲线均出现两个峰值，且随着 MgAl-LDH 的添加，试样热释放速率第一和第二放热峰均出现下降趋势。对应于 HRR 的两个峰值，试样的热释放参数列于表 3。

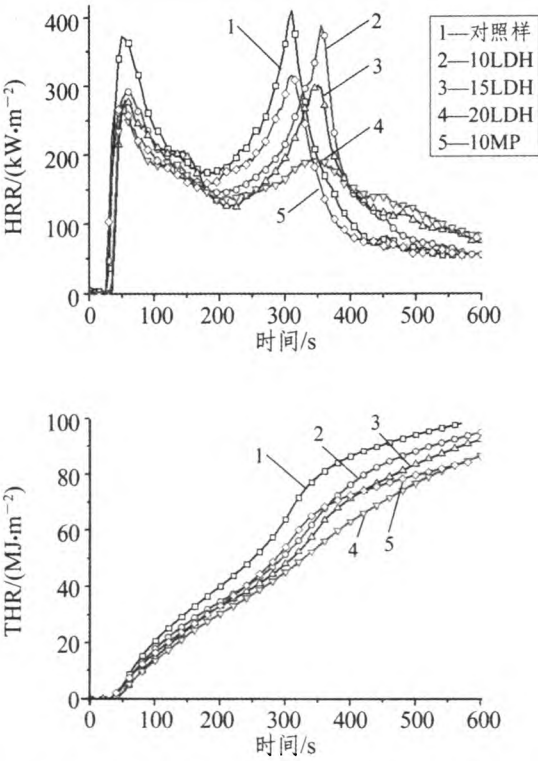


图 2 不同阻燃剂制备 MDF 的 HRR 与 THR 曲线

Fig.2 HRR and THR curves for MDF samples made with different fire retardants

表 3 不同阻燃剂制备 MDF 的释热参数

Tab.3 Heat release parameters under different treatments

| 试样<br>编号 | HRR 峰值 1                     |            | HRR 峰值 2                     |            | THR/ (MJ·m <sup>-2</sup> ) |       |       |
|----------|------------------------------|------------|------------------------------|------------|----------------------------|-------|-------|
|          | 峰值/<br>(kw·m <sup>-2</sup> ) | 出现<br>时间/s | 峰值/<br>(kw·m <sup>-2</sup> ) | 出现<br>时间/s | 180s                       | 300s  | 全周期   |
| 对照样      | 372.22                       | 50         | 409.45                       | 310        | 36.63                      | 63.93 | 98.14 |
| 10LDH    | 292.17                       | 60         | 387.57                       | 355        | 31.69                      | 51.58 | 95.62 |
| 15LDH    | 279.71                       | 55         | 301.27                       | 350        | 30.31                      | 48.02 | 92.67 |
| 20LDH    | 273.92                       | 55         | 193.05                       | 345        | 27.60                      | 45.08 | 86.41 |
| 10MP     | 271.64                       | 40         | 315.88                       | 310        | 30.06                      | 54.00 | 84.11 |

随着 MgAl-LDH 添加量的增加，第一放热峰变化较小，但是第二放热峰下降明显。10LDH、15LDH 和 20LDH 试样的 HRR 第二峰值与对照样相比，分别下降了约 5%、26%和 53%。这是因为 MgAl-LDH 的热分解主要发生在第二阶段（250~600 ℃），重量损失率从 5%增加到 55%，由于 MgAl-LDH 分解吸收了大量的热量，且释放出的水蒸气和 CO<sub>2</sub> 稀释了可燃气体浓度和氧气浓度，抑制了燃烧的进行。10LDH、15LDH 和 20LDH 试样的平均 HRR 分别约 146、145 和 132 kW/m<sup>2</sup>，与对照样相比分别降低约 22%、23%和 30%。

随着 MgAl-LDH 的添加, MDF 的总热释放量逐渐降低; 10LDH、15LDH 和 20LDH 在 600 s 时的 THR, 比对照样下降了约 3%、6%和 12%。表明 MgAl-LDH 的添加量越大, 其对纤维板燃烧过程中热释放抑制作用越明显。

3) 烟释放参数 火灾产生的浓烟是导致人员窒息死亡的主要原因, 材料燃烧时的烟气释放速率 SPR 和烟气产量 TSP, 是衡量阻燃效果的重要指标。

不同阻燃剂制备试样的 SPR 与 TSP 随时间的变化情况, 如图 3 所示。对应于 SPR 的两个峰值, 各试样的烟释放参数列于表 4。

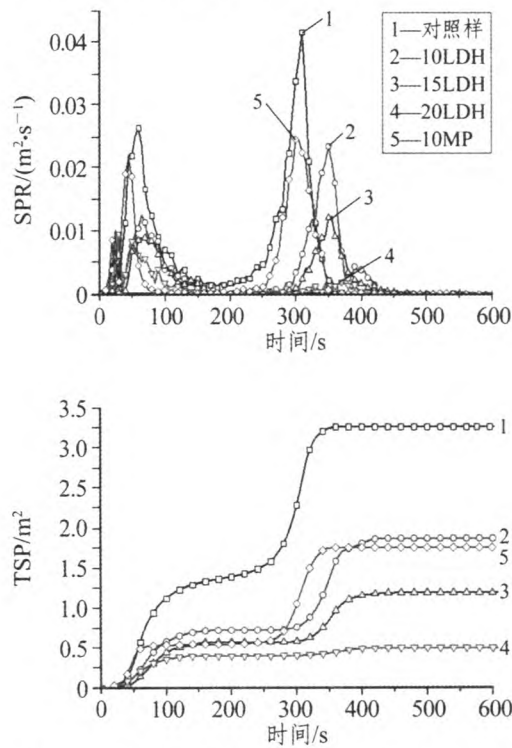


图3 不同阻燃剂制备 MDF 的 SPR 与 TSP 曲线  
Fig.3 SPR and TSP curves for MDF samples made with different fire retardants

表 4 不同阻燃剂制备 MDF 的烟释放参数  
Tab.4 Smoke release parameters for MDF samples made with different fire retardants

| 试样<br>编号 | SPR 峰值 1                                  |            | SPR 峰值 2                                  |            | TSP/m <sup>2</sup> |      |      |
|----------|-------------------------------------------|------------|-------------------------------------------|------------|--------------------|------|------|
|          | 峰值/<br>(m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 出现<br>时间/s | 峰值/<br>(m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 出现<br>时间/s | 180s               | 300s | 全周期  |
| 对照样      | 0.026                                     | 60         | 0.042                                     | 310        | 1.36               | 2.28 | 3.20 |
| 10LDH    | 0.012                                     | 65         | 0.024                                     | 350        | 0.72               | 0.76 | 1.81 |
| 15LDH    | 0.009                                     | 70         | 0.012                                     | 350        | 0.57               | 0.58 | 1.18 |
| 20LDH    | 0.008                                     | 50         | 0.002                                     | 370        | 0.39               | 0.41 | 0.49 |
| 10MP     | 0.022                                     | 45         | 0.025                                     | 300        | 0.55               | 1.05 | 1.72 |

由图 3 可见, 阻燃 MDF 的烟释放速率 SPR 明显低于对照样, MgAl-LDH 的加入, 降低了 SPR 第一和第二峰峰值, 且第二峰对应的时间比对照样延长了约 50 s, 表明 MgAl-LDH 阻燃剂有效地抑制并延缓了 MDF 燃烧过程中烟气的释放。

MgAl-LDH 的加入亦大幅降低了试样的 TSP。10LDH、15LDH 和 20LDH 试样的 TSP 比对照样分别下降了约 43%、63%和 85%。表明随着 MgAl-LDH 添加量的增加, 抑烟效果越明显。

通过 MP 与 MgAl-LDH 的对比可知, 10MP 的 HRR 曲线和 THR 曲线分别与 15LDH 的曲线相似, 说明施加 10%的 MP 与施加 15%的 MgAl-LDH 在阻止热量释放方面的效果比较接近; 但在烟释放方面, 250~450 °C温度段, 15LDH 的 SPR 明显低于 10MP, 且其烟释放速率第二峰峰值出现的时间比 10MP 延迟了 50 s, 表明其抑烟效果明显优于 10MP。

2.2 残炭分析

图 4 为不同阻燃 MDF 燃烧后的残炭图。

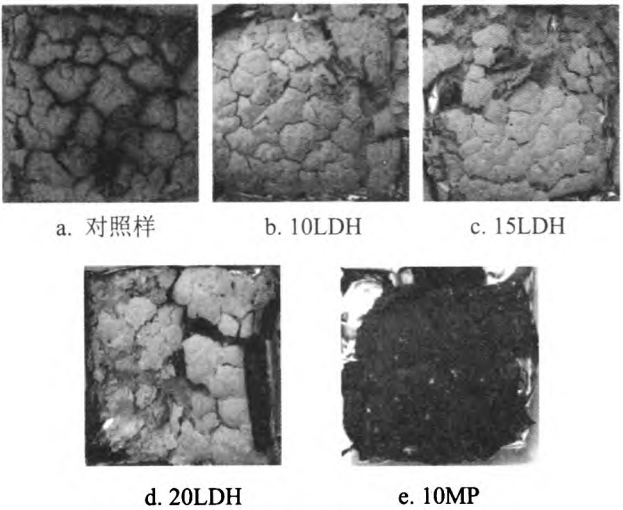


图 4 不同阻燃剂制备的 MDF 残炭  
Fig.4 Carbon residue pictures for MDF samples made with different fire retardants

炭层强度是板材在燃烧过程中形成炭层的强度, 在一定程度上反映了材料的阻燃性能, 炭层强度越高, 炭层越致密, 高温下热量越不容易传到材料内部。

从图 4 可以看出, 施加 MgAl-LDH 的残炭呈白色粉末状, 比对照样更为松散; 并且, 随着 MgAl-LDH 施加量的增加, 残炭的致密程度进一步降低, 表明 MgAl-LDH 在一定程度上破坏了 MDF 的炭层强度。

MP处理后的残炭呈黑色,质地细密,炭层较为完好,具有较好的力学强度,说明MP对MDF具有催化成炭作用。

从残炭率来看,对照样、10LDH和10MP试样的残炭率分别为25.1%、24.9%和28.2%,在阻燃剂添加量相同时,MP试板在燃烧过程中成炭效果更好,而MgAl-LDH的施加不能促进炭的形成。可以考虑将MgAl-LDH与MP进行复配,充分发挥各自的优势。

### 2.3 力学性能

图5所示为不同阻燃MDF试样的静曲强度、弹性模量和内结合强度测试结果。

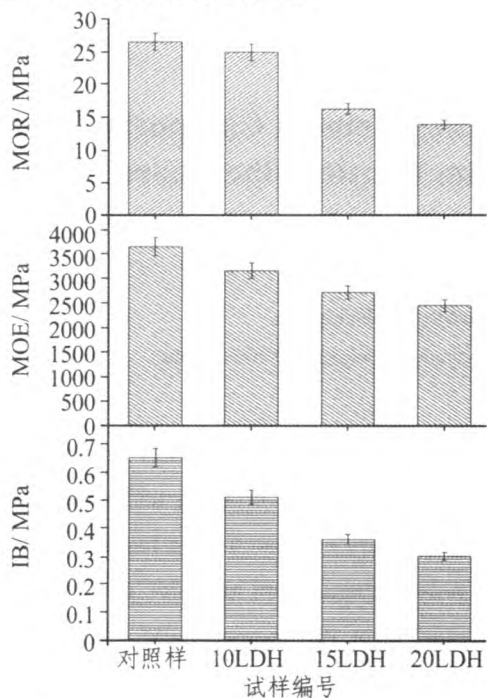


图5 不同阻燃剂制备MDF的力学性能

Fig.5 Mechanical properties for MDF samples made with different fire retardants

图5显示,阻燃MDF试板的3项力学强度指标均低于对照试板,且随着MgAl-LDH添加量的增加而进一步减小。

10LDH、15LDH、20LDH试板与对照样相比,MOR分别降低了6%、38%和47%,MOE分别降低了10%、22%和30%,IB分别降低了22%、45%和54%。表明MgAl-LDH对纤维板的力学强度影响较大,主要原因是MgAl-LDH为粉末,不溶于水,在MDF制备过程中可影响纤维粘合,从而降低了板材的力学强度。

当MgAl-LDH添加量为10%时,阻燃MDF的MOR、MOE和IB值分别为24.9、3163和0.51 MPa,均达到了GB/T 11718-2009《中密度纤维板》普通型产品的性能指标要求(MOR $\geq$ 24.0 MPa, MOE $\geq$ 2400 MPa, IB $\geq$ 0.5 MPa)。

### 3 结论

1) 在MDF的制备过程中添加MgAl-LDH,可起到阻燃、抑烟作用;随着其用量增加,MDF的极限氧指数增加,热释放速率与总热释放量减小,产烟速率和烟释放总量降低。

2) MgAl-LDH添加量为15%时,其阻止热量释放的效果与MP添加量10%接近,但其抑烟性更优。

3) MgAl-LDH会降低MDF的力学强度,尤其MOR和IB降低明显。在本试验条件下,以UF为胶黏剂制备阻燃MDF,当MgAl-LDH的添加量控制在10%时,板材的力学强度可以达到GB/T 11718-2009普通型产品的性能指标要求。

### 参考文献:

- [1] 陈志林, Cai Zhiyong, Winandy Jerrold E, 等. 美国阻燃人造板研究现状与应用[J]. 中国人造板, 2009, 16 (4): 6-10.
- [2] 纪磊, 陈志林, 傅峰. 磷酸三聚氰胺阻燃中密度纤维板燃烧性能[J]. 消防科学与技术, 2010, 29 (4): 279-281.
- [3] 陈志林, 纪磊, 傅峰, 等. 磷酸三聚氰胺复配硼酸锌阻燃中密度纤维板的燃烧性能[J]. 木材工业, 2011, 25 (5): 5-8.
- [4] 丁鹏, 唐圣福, 汪庆, 等. 阻燃聚合物/层状双氢氧化物复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25 (3): 40-44.
- [5] 高誉鹏, 王李波, 张瑞阳, 等. 表面改性MgAl-CO<sub>3</sub>-LDHs的制备及其阻燃性研究[J]. 塑料工业, 2012, 40 (11): 92-95.
- [6] Liping Gao, Guangyao Zheng, Yonghong Zhou, et al. Synergistic effect of expandable graphite, melamine polyphosphate and layered double hydroxide on improving the fire behavior of rosin-based rigid polyurethane foam[J]. Industrial Crops and Products, 2013,(50):638-647.
- [7] 周良芹, 付大友, 袁东. 水滑石类化合物的研究进展[J]. 四川理工学院学报, 2013, 26 (5): 1-6.
- [8] Chun Xia Zhao, Ya Liu, De-Yi Wang, et al. Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly (vinyl alcohol) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(7):1323-1331.
- [9] Zhidong Han, Alberto Fina, Giulio Malucelli. Thermal shielding performances of nano-structured intumescent coatings containing organo modified layered double hydroxides[J]. Progress in Organic Coatings, 2015,(78):504-510.
- [10] 王军正, 李旭光, 苏悄悄. 纳米镁铝水滑石阻燃人造板性能研究[J]. 科学与财富, 2014 (6): 101-103.

(责任编辑 向 琴)