

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

刘燕吉 李玉栋 崔润华

(中国林科院木材工业研究所)

摘 要

选用以聚磷酸铵为主剂的三种阻燃浸渍剂进行了椴木单板浸渍量与未燃面积的关系、马尾松处理材的氧指数、发烟等级、炭化长度以及模拟木板房屋点燃等阻燃性能的测定。每立方米马尾松木材对配方一、二、三的吸收量分别为32、30、25公斤时,可达JIS D1201-77难燃一级和JIS D1322-75抗燃一级标准、三个配方的阻燃效果按配方一、二、三的顺序提高。用配方一、二、三处理的木材可在室内常规温度、湿度条件下使用。

A Preliminary Study on Wood Properties of *Pinus tropicalis*, *P. echinata*, *P. elliottii*, *P. latteri* grown in Guangdong Province

Chen Jianchao et al.

Wang Guanming et al.

(South China Agricultural University)

(Zhanjiang Institute of Forestry
Guangdong Province)

ABSTRACT

Pinus tropicalis, *P. echinata*, *P. elliottii* and *P. latteri* are fast-growing pine trees in the tropical and subtropical regions. They are introduced and growing well in Zhanjiang Prefecture, Guangdong Province. A comparison is made among the wood anatomical-mechanical properties of 20-year-old *P. tropicalis*, *P. elliottii*, *P. latteri* and 10-year-old *P. echinata* grown on the same site. The results of this study show that they all belong to the hard pine group and the properties of the former 20-year-old pines are better than that of the latter 10-year-old one (*P. echinata*). These four pine species can be used for paper making before 15 years old and the mature trees can be used just like the hard pines native to China. Besides, they can be considered as resin-tapping trees suitable to develop in South China.

一、前言

木材是易燃物。据不完全统计1979年北京由木材引起的火灾有28起,损失84万元,11人伤亡,1985年全国特大火灾*88起,烧毁砖木结构房屋造成的损失3770万元;1986年全国重大火灾*1188起,烧毁砖木结构房屋造成的损失4396万元;我国古代木结构建筑是国家和民族的瑰宝,但1950—1982年的32年中每年都发生数起古建筑火灾,其损失是难以用金钱估算的。国外亦然。如美国有21%的火灾由木材、纸张等纤维物质引起^[4],多数火灾发生在住宅,其中70%是木结构住宅^[8]。由此可见研究木材特别是建筑用木材阻燃课题的重要性。

目前发达国家中木材阻燃剂的研究及应用发展较快,达到商品化、系列化、标准化。常用的阻燃剂大致分成以磷酸铵盐为主的磷-氮(P-N)系列,以硼化物为主的硼系列,含卤素化合物的卤素系列,镁、铝等金属氧化物或氢氧化物等几大类,70年代后在P-N系列中新发展一种聚磷酸铵被认为是较好的木材阻燃剂。今我国及美国、日本、西德等国都有批量生产。

本研究用三种以聚磷酸铵(以下简称APP)为主剂的木材阻燃浸渍剂对建筑用木材进行阻燃性及应用性能的试验。

二、阻燃浸渍剂及阻燃机理的探讨

APP $[(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ 为白色粉末,聚合度小于20时在水中溶解度小于11克/20℃。有效成分五氧化二磷在65%以上,含氮量在12%以上。APP的制备方法很多,本试验所用APP为磷酸与尿素热聚的产物。三种浸渍剂配方为:

配方一:1升水中加入120克水溶性APP,连续搅拌半小时,静置一小时后过

滤,滤液即阻燃浸渍液,是无色、无味的透明状液体。用pH51型袖珍酸度仪(以下同)测定溶液 $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5 (15 - 20^\circ\text{C})$ 。

配方二:取配方一药液1升,边搅拌边加入附加成分 $\text{S} \cdot \text{A}_1 3-4$ 克,呈无色、无味、半透明状乳液, $\text{pH} = 7.0 \sim 7.2 (15^\circ\text{C})$ 。

配方三:取配方一药液1升,边搅拌边加入附加成分 $\text{S} \cdot \text{A}_2$ 2克,待完全溶解后再边搅拌边加入附加成分 $\text{S} \cdot \text{A}_1 3-4$ 克,呈无色、无味、半透明状乳液, $\text{pH} = 7.6 \sim 7.7 (15^\circ\text{C})$ 。

木材燃烧及阻燃机理的探讨:木材在100-150℃之间以蒸发水分吸热反应为主,热分解极其微弱,150-200℃时热分解开始加快,如遇持续的外火源有可能被点燃。随着温度的升高分解加剧,由吸热转变成放热。225-290℃是木材的燃点范围^[9],热分解放出的可燃气体足以与氧气剧烈反应形成木材的气相燃烧。同时木材表面在足够的温度下也可与氧气反应形成固相燃烧,燃烧放出大量的热又加速热分解,如此循环往复使火越烧越旺,直至烧尽。

根据木材燃烧过程,可知阻燃途径有三:1)抑制热传递;2)抑制高温下的热分解;3)抑制气相及固相的氧化反应。

APP的阻燃机理为200℃时开始分解放出氨气生成多磷酸。氨气可冲淡木材周围的氧气,从而抑制氧化反应。多磷酸与木材中的羟基作用生成磷酸和水,使木材迅速脱水炭化,其炭化层可抑制热传递;磷化物可降低木材等高分子材料的热稳定性,促使其在较低的温度下热分解,并生成炭化层^[6]而大大抑制木材高温下热分解;在高温下呈玻璃状液体的多磷酸也起到隔热、隔氧的复盖作用而抑制木材的固相燃烧。此外,APP在一定的温度范围内为吸热分解反应可起到降低木材温度,减少热解的作用。两种附加成分可增加药液对木材的渗透性或固着性以提高阻燃效果。

*特大火灾指满足下列一个条件者:损失三十万元以上;受灾50户以上;死10人以上。重大火灾指满足下列一个条件者:损失一万元以上;受灾30户;死伤10人以上

三、试材与试验项目

1. 单板未燃面积的测定：选用厚薄均匀、无瑕疵的极木单板做试样，浸渍前抽样测定含水率为 $4 \pm 1\%$ 。经常压浸渍**处理的单板试样用酒精灯点燃（见右图1），待火熄灭后刮掉炭化部分，计算未燃面积： $S_2/S_1 \times 100\%$ ，式中： S_1 为单板原面积， S_2 为燃烧后剩余面积。

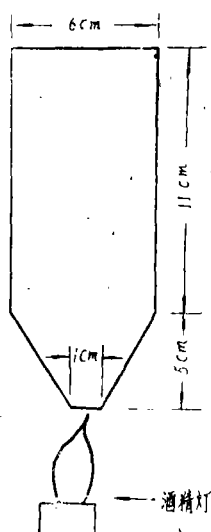


图 1

2. 氧指数、发烟等级的测定：选用无瑕疵的马尾松边材做试样，尺寸为 $0.3 \times 0.5 \times 15$ 厘米。浸渍前抽样测定含水率为 $8 \pm 2\%$ 。依据JIS D1201-77⁽⁶⁾标准方法采用ON-ID型燃烧试验仪进行试验。

3. 老化试验：采用日本WF-SON型全自动万能老化试验器，试验条件为温度： $45 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相对湿度： $78 \pm 5\%$ ，共试验216小时，相当日本东京自然气候一年。老化试验后再次测定氧指数及发烟等级。

4. 炭化长度及延燃时间的测定：本试验基本依据JIS A1322-75⁽⁷⁾标准方法进行，采用国产 45° 角斜面燃烧试验仪。试材选用无瑕疵的马尾松边材，尺寸为 $1 \times 20 \times 30$ 厘米，浸渍处理前抽样测定含水率为 $8 \pm 2\%$ 。

5. 小型模拟木板房屋燃烧试验：选用1厘米厚无瑕疵马尾松边材木板，浸渍前含水率为 $8 \pm 2\%$ 。浸渍后装钉成小屋，（图2）（见封3）内放15毫升酒精，点燃

酒精后记录以下时间：冒烟、发明火、明火熄灭、阴燃时间，房屋烧毁。

四、结果与分析

1. 单板吸药量与未燃面积的关系

由表1看出吸药量小于某极限值时不能抑制热分解，未燃面积为零。配方一、二、三的极限值分别为6.2%、5.93%、4.97%，此值越低阻燃效果越好，吸药量大于此极限值后，未燃面积随吸药量的增加而提高，提高的速度由快到慢最后趋于零。依此规律选用指数方程 $y = A + B \cdot e^{cx}$ 进行回归分析。

配方一： $y = 79.47 - 30133.19 \cdot e^{1.08x}$
相关系数：0.86

配方二： $y = 104.67 - 222.67 \cdot e^{0.35x}$
相关系数：0.97

配方三： $y = 90.47 - 622.76 \cdot e^{0.54x}$
相关系数：0.91

表1 单板吸药量与未燃面积***

吸药量 (%)(重量)	未燃面积(%)		
	配方一	配方二	配方三
小于4.97	0	0	0
5.93	0	0	68.00
6.20	0	61.11	大于68.00 小于70.10
7.23 7.29	69.87	71.66	79.98
8.47 8.58	68.97	78.75	87.91
9.41 9.63	78.19	84.11	85.92
10.40 10.62	78.35	87.77	89.15
11.33 11.70	79.91	87.03	87.43

*** 此表数据做了精简，每种配方原数据量都大于20对

** 本项研究所用试样均采用常压浸渍处理

表2 吸药量与未燃面积的理论值

X (%)	y (%)			$\Delta y/\Delta x$			X (%)	y (%)			$\Delta y/\Delta x$		
	配 方			配 方				配 方			配 方		
	一	二	三	一	二	三		一	二	三	一	二	三
5.00			49.09				8.60	76.22	79.07	84.07	9.57	6.95	3.77
5.60			60.50			19.16	9.20	73.75	82.70	86.23	6.05	3.60	2.72
6.20	37.89	57.50	68.89			13.83	9.80	78.56	85.81	87.41	5.18	1.97	1.97
6.80	57.44	64.18	74.88	32.58	11.13	9.98	10.40	78.99	88.08	88.26	3.78	1.42	1.41
7.40	67.85	69.92	79.21	17.35	9.57	7.22	11.00	79.22	88.77	88.88	1.15	1.03	1.03
8.00	73.33	74.84	82.34	9.13	8.20	5.22							

表中 $\Delta y/\Delta x = \frac{y_n - y_{n-1}}{x_n - x_{n-1}}$ 代表未燃面积随吸药量增加而提高的速度。 $x > 11$, 此值趋于零, 未燃面积达最大值不再增加。配方一、二、三的最大值分别为79.22%,

88.77%, 88.88%。此值越高阻燃效果越好。以上结果说明阻燃效果依配方一、二、三的顺序提高, 也说明以APP为主剂的木材阻燃浸渍剂只能抑制, 延缓木材燃烧, 不能使木材的阻燃性无限提高。

表3 马尾松木材吸药量与氧指数

配 方 一		配 方 二		配 方 三	
吸 药 量 (%)	氧 指 数 (%)	吸 药 量 (%)	氧 指 数 (%)	吸 药 量 (%)	氧 指 数 (%)
2.15	31.5	2.11	31.5	2.10	34.0
2.37	30.5	2.52	34.5	2.30	36.5
2.48	31.5	2.69	34.5	2.49	40.5
2.82	32.5	2.90	36.5	2.70	43.5
2.84	35.5	2.92	40.5	3.31	41.5
2.88	36.5	3.36	41.5	3.59	44.5
3.28	36.0	3.54	41.5	3.64	46.5
3.36	36.5	3.93	42.5	3.90	46.5
3.85	35.5	4.44	43.5	4.11	46.5
3.97	39.5	4.57	44.0	4.44	>50
4.32	39.0	4.67	44.5	4.57	>50
4.62	39.0	4.79	>50	4.89	>50
4.94	42.0				
0	20.5	0	20.5	0	20.5

2. 马尾松木材吸药量与氧指数的关系

由表3看出氧指数随吸药量增加而提高。用三个配方处理的马尾松木材吸药量达2.10%时,氧指数均为30%以上。可达JIS D1201-77难燃一级标准。

吸药量相同时氧指数越高、药剂阻燃效果越好,表4列出在6个不同的吸药量范围内相对应的氧指数范围。数据表明阻燃效果依配方一、二、三的顺序提高。

表4 不同吸药量范围内相对应的氧指数范围

吸药量范围 (%)	配 方 一		配 方 二		配 方 三	
	氧指数 (%)		氧指数 (%)		氧指数 (%)	
	范 围	平均	范 围	平均	范 围	平均
2.1—2.5	31.5—31.5	31.5	31.5—34.5	33.0	36.5—40.5	38.5
2.5—3.0	31.5—35.5	33.5	34.5—40.5	37.5	40.5—43.5	42.5
3.0—3.5	35.5—36.5	36.0	40.5—41.5	41.0	43.5—44.5	44.0
3.5—4.0	36.5—39.5	38.0	41.5—41.5	41.5	44.5—46.5	47.3
4.0—4.5	39.5—39.0	39.3	41.5—44.0	42.5	46.5—50.0	

经老化试验后氧指数有所下降,由表5看出三个配方抗老化的能力依配方二、一、

三的顺序提高,说明附加成分S·A₂具有提高APP在木材中固着性的能力。

表5 老化试验后氧指数下降百分率

吸药量范围 (%)	配 方 一			配 方 二			配 方 三		
	平均氧指数 (%)			平均氧指数 (%)			平均氧指的 (%)		
	老化前	老化后	下降(%)	老化前	老化后	下降(%)	老化前	老化后	下降(%)
2.5—3.0	34.5	30.5	11.9	37.5	30.5	18.6	42.0	39.3	5.9
3.0—3.5	36.5	32.5	10.9	41.5	32.5	21.7	43.0	40.0	6.9
3.5—4.0	38.0	35.5	6.6	42.0	35.5	15.6	45.5	43.5	4.4
4.0—4.5	39.5	36.5	7.6	43.5	36.5	16.0	48.5	46.0	5.1
4.5—5.0	40.5	/	/	47.0	40.8	13.2	>50	47.5	5

3. 老化试验前后发烟等级的测定

表6列出老化试验前后试样燃烧时的发烟等级。数据说明用三种配方处理的马尾松

木材老化试验前后的发烟等级均在1-2级之间,与对照试样差别不大。

表6 马尾松木材吸药量及发烟等级

老 化 试 验 前							老 化 试 验 后						
蒸馏水	配 方 一		配 方 二		配 方 三		蒸馏水	配 方 一		配 方 二		配 方 三	
发 烟 等 级	吸药量 (%)	发烟 等级	吸药量 (%)	发烟 等级	吸药量 (%)	发烟 等级	发烟 等级	吸药量 (%)	发烟 等级	吸药量 (%)	发烟 等级	吸药量 (%)	发烟 等级
2	2.37	2	1.47	2	1.38	2	2	1.96	1	2.47	2	2.30	1
	2.88	1	1.64	1	1.61	2		3.19	2	4.42	1	4.20	2
	3.02	1	2.36	2	2.14	2		3.58	1	4.51	2	4.50	2
	3.28	2	2.38	2	3.50	2							
	4.68	2	4.06	1	4.58	2							

表7 炭化长度、延燃时间及失重率

	蒸馏水	配方一	配方二	配方三
试样数 (个)	3	4	4	4
吸药量 (%)	0	5.22	4.42	3.47
炭化长度 (厘米)	烧光	5.0	3.9	4.3
延燃时间		0	0	0
失重率 (%)	100.00	0.80	0.61	0.57

4.炭化长度与延燃时间

失重率 = $\frac{\text{燃前试样重} - \text{燃后试样重}}{\text{燃前试样重}} \times 100\%$

由表7看出用配方一、二、三处理的试材吸药量分别为5%、4.5%、4%以上时，炭化长度均等于或小于5厘米，延燃时间等于0，可达JIS A1322-75抗燃一级标准。

5.小型模拟木板房屋直接点烧试验

表8 小型模拟木板房屋直接点烧后各阶段燃烧时间

药剂配方	平均吸药量 (%)	点火—发烟时间 (秒)	点火—出现明火时间	酒精烧完后延燃时间	明火熄灭后阴燃时间 (分)	点火到房屋烧毁时间及烧后情况
蒸 馏 水	0	5	55秒	6 分	8—10	6分钟后房屋烧毁，变成一堆灰 (图 3)
配 方 一	5.37	15	1 分 20 秒	15秒	0	被烧的一面屋顶炭化龟裂、其余均完好 (图 4) 图 3，4 均见封三
配 方 二	7.30	15	3 分	5 秒	0	
配 方 三	6.16	15	2 分 55 秒	5 秒	0	

五、结论

用配方一、二、三处理的马尾松木材吸药量分别达6.5%、6.0%、5.0%，即每米³木材吸收干药量分别为32、30、25公斤时一旦被外火源点着即可有效地阻滞、延缓燃

烧、脱离外火源可自熄，氧指数指标可超过JIS D1201-77难燃一级标准。炭化长度及延燃时间指标达JIS A1322-77抗燃一级标准，发烟等级达JIS D1201-77发烟二级标准与未做阻燃处理的对照试材相同。

经老化试验后氧指数下降、说明药剂的耐候性不够理想。用配方一、二、三处理的木材可在室内常规温度、湿度条件下使用。

六、附录

国内外几种磷—氮系列木材阻燃浸渍剂配方及阻燃效果。

1.我国木结构设计手册(1)中规定

浸渍剂	浸渍等级	浸渍量 (公斤/米 ³)
硫酸铵和	一级：保证木材无可燃性	80
磷酸铵的	二级：保证木材缓燃	48
混合物	三级：在露天火源作用下 能延迟燃烧起火	20

2.我国人造板手册(2)中提出用20%磷酸双氰铵溶液浸渍软质纤维板，浸渍量为10%，可达以下抗火指标：(未注明试验方法)

燃烧时间	明火	暗燃	碳化面积
1分40秒	0	30—50秒	50—70%

3.苏联标准TOCT9294—35(10)介绍阻燃成分：尿素：3~60份，防腐剂：10~30份，P-N系列阻燃剂：30~60份。浸渍量：58公斤/米³，燃烧失重3.6%。

4.日本《防火剂》(3)一文所述用磷酸和三羟甲基密胺处理木材在P/N之比为1~3时起到抑制木材燃烧作用(文章未说明具体

阻燃指标)所需最低的磷量为1~0.5%，(文章未说明此百分数是对什么而言，只能主观推断为占木材重量的百分数)。本研究报告中所用阻燃剂APP其P/N为2.2，就难燃指标氧指数来说配方一、二、三对马尾松木材的浸渍量为2.1%时氧指数为30以上达难燃一级标准。此时最低的磷量占木材重0.67%。如考虑综合阻燃指标，起到阻燃作用所需最低磷量分别为2.0%、1.9%、1.6%。

参考文献

(1) 木结构设计手册, 1981, 中国建筑工业出版社, 173.

(2) 江西木材工业研究所, 1971, 人造板生产手册, 农业出版社, 395.

(3) 石原茂久, 1983, 防火剂について, 木材保存, (4): 40-44.

(4) 降低人造板的可燃性, 1983, 森工文摘, (2): 85 (1983).

(5) 福井康夫, 1983, 木质材料の难燃化について, 木材保存 (4): 32.

(6) JIS D1201-77

(7) JIS A1322-75

(8) R. H. Kamrath, 1984, NEPH Annual Meeting Special Report.

(9) R. A. Yeung, 1982, Introduction to Forest Science, University of Wisconsin.

(10) TOCT 1982 9294 35

更正：本刊1987第一期第22页图12与图13位置对换。图题位置不变。

微型计算机在压机设计中的应用

秦 少 芳

(中国林科院木材工业研究所)

摘 要

压机是人造板设备中的一台主机。其主要力学设计有框架的刚度、强度计算；框板合理的纵向排列；上下垫板所受弯矩、压应力、拉应力计算；油缸布置位置对上垫板刚度的影响。

上述计算所涉及的因素诸多，步骤烦琐，容易出错，在几十个基本参数中，任何一个参数发生变化都会引起最后结果的改变。要在几个甚至十几个方案中选择一个最佳方案比较困难，只有利用计算机才能又快又准确地选定方案。

A Study on Three Kinds of Fire Retardants Impregnating Solutions Based on Ammonium Polyphosphate (APP) Used for Wood

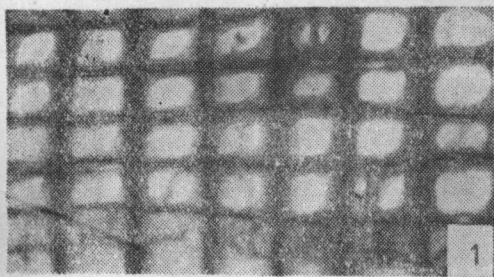
Part I Fire Retardancy of APP Treated Wood

Liu Yanji et al

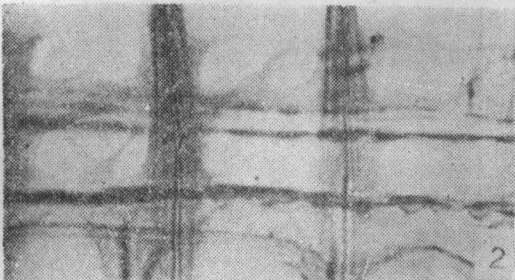
(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract

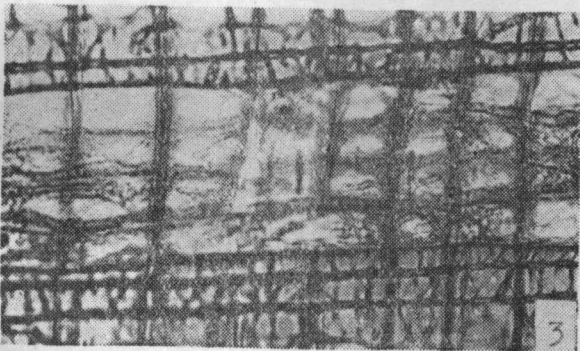
Oxygen Index, Smoke Density and Char Length of APP treated *Pinus massoniana* were measured before and after aging. The relation between impregnating level of fire retardant and non-combustion areas was described in this paper. Fire retardancy of APP treated wood meets Class I according to JIS D 1201-77 and JIS A 1322-75. Fire test of formulated small wood house was compared with untreated small wood house. The result showed that APP treated wood can be used for interior room.



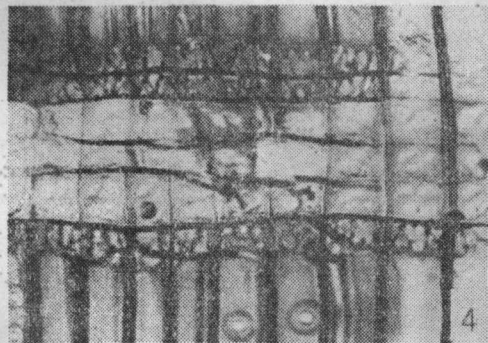
1. 热带松径切面×240。示交叉场纹孔式为窗格状和松木型；射线管胞内壁齿状加厚。



2. 南亚松径切面×480。示交叉场纹孔式为松木型和窗格状；射线管胞内壁浅齿状加厚，稀疏。



3. 湿地松径切面×240。示交叉场纹孔式为松木型；射线管胞内壁深齿状或网状加厚，十分明显。



4. 短叶松径切面×240。示交叉场纹孔式为松木型；射线管胞内壁深齿状或网状加厚明显。

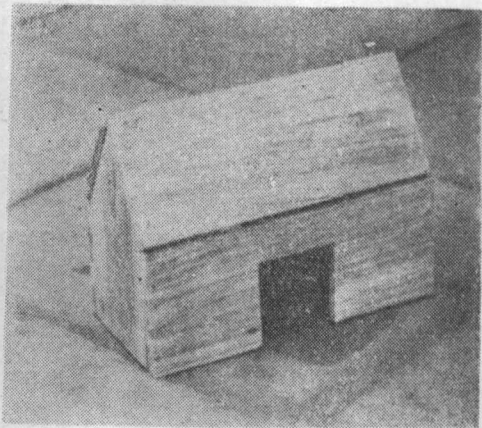


图2 模拟木板房屋点烧试验

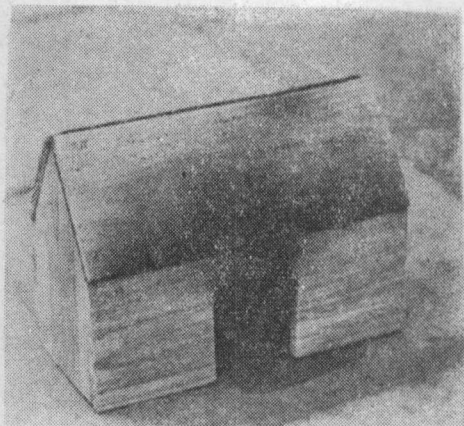


图3 用配方一、二、三处理的木板房屋被烧后情况



图4 用蒸馏水处理的木板房屋被烧后情况