

讲 座

木质材料的阻燃剂

木质材料的燃烧与阻燃系列讲座之三

刘燕吉 陈 荔

木材阻燃剂^[1]是一类能够改善或加强木材抗燃性能的化学药剂。早在公元一世纪,古罗马人就用明矾和醋溶液处理木材防止木船着火。我国古代也有用海水(含氯化钠和氯化镁)浸泡木板防火、防裂的传说。

1821年 Cay-Lussac 首先提出用磷酸铵、氯化铵及硼砂对纤维材料进行阻燃处理,开创了化学阻燃剂的历史。我国则从 50 年代末才开始研究木质材料阻燃剂及化学阻燃处理技术。

1 阻燃机理

如前文(本讲座之一)所述,点燃性、火焰传播性、燃烧释热性及发烟性综合代表材料的燃烧性能,也代表火灾的危险性。阻燃处理将在不同程度上改变上述性能。这些改变就构成了化学药剂的阻燃机理。

1.1 点燃性 阻燃处理后的木质材料需要更多的氧气或更高的温度才能点燃,如经磷-氮系为主的阻燃剂处理后其氧指数(材料被点燃并维持燃烧所需要的最低氧气浓度)由未处理时的 21%~28% 提高到 40%~60%。又如某些金属氧化物会使木材的点燃温度提高。但是更多的含磷阻燃剂会使点燃温度降低(见下文),什么类型的阻燃剂使木质材料点燃温度升高或降低及升降幅度等问题尚需进一步研究。

1.2 火焰的传播性 阻燃剂遇热分解过程为吸热反应,可降低材料周围的温度;分解后释放出二氧化碳、氨气、水蒸气等冲淡了材料周围的氧气,从而抑制火焰在材料表面的传播能力。具有阻燃性能的盐类都能受热分解,热稳定性越好的盐类其抗火性能越低。

阻燃剂受热缩聚产生强酸使木质材料迅速脱水碳化,碳的导热率大大低于木材,抑制了热传递及火焰的传播。因此,成碳量就成为衡量阻燃剂阻燃性能优劣的指标之一^[3]。另外,硼类化合物受热形成玻璃状的隔热、隔氧层也能抑制火焰传播。

阻燃处理材料的火传播指数(火焰沿材料表面传播速度与火焰沿某种不燃材料及某种可燃材料表面的传播速度之间的函数关系。该指数越低,阻燃效果越好)可由未处理时的 100 以上降低到 25 以下。

1.3 释热性 一些阻燃剂能够改变木质材料的热分解模式,使其在较低的温度下分解,以减少可燃气体的生成而抑制气相燃烧。另外含卤素阻燃剂可与气相反应中的自由基结合,切断燃烧链而抑制气相反应。如前

所述,木质材料的燃烧热大部分是气相反应阶段生成的,抑制气相反应即可大大减少燃烧生成的热量而引起阻燃作用。

1.4 发烟性 据统计,火灾中对人体构成威胁最大的是材料燃烧过程中所产生的毒性气体。木质材料燃烧产生的使人致命的产物是烟尘和一氧化碳,其毒性在建筑材料中属中等,比高分子合成材料小得多。经含磷-氮系、硼系阻燃剂处理的木质材料其发烟等级与未处理材基本相同并略有降低,一般都保持在 1~2 级之间(JISD 1201-77) 据资料介绍,含铝、锌等金属的阻燃剂有较好的消烟作用。

一种阻燃剂往往具有多种阻燃作用但又有自己的侧重。另外,两种元素之间往往存在相互补充、加强、相辅相成的协效作用,如磷与氮之间、磷与卤素之间、磷与硼之间、氯与锑之间等都存在这种协效作用。所以从历史上来看,木质材料阻燃剂配方从来就是少则两种、多则十几种药剂的复合物。

2 木质材料阻燃剂

含镁、钙、钡、铬、钛、锰、铜、锌、铝、锑等金属元素的氧化物或盐类及含硼、碳、硅、氮、磷、砷、硫、氟、氯、溴、碘等非金属元素组成的酸、盐及部分有机化合物均具有阻燃性能。其中适用于木质材料的镁、钙、钡、锌、铝、硼、硅、碳、氮、磷、硫、氯等元素组成的阻燃剂可分成下列几类:

磷-氮系 磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵及聚磷酸铵等被公认为木质材料最好的阻燃剂。聚磷酸铵 $[(NH_4)_m-2P_nO_{3n+1}]$ 是 70 年代发展起来的新型阻燃剂,它具有高效、抗流失等优点而被广泛采用。聚磷酸铵的聚合度 $n < 20$ 时,溶于水用作浸渍剂, $n > 20$ 时难溶于水,可用于阻燃涂料、阻燃胶粘剂或直接添加于纤维、刨花中生产阻燃纤维板、阻燃刨花板。

目前美、日、德、俄、中国等国家都有较大批量生产聚磷酸铵的工厂。

卤系 包括氟、氯、溴、碘的盐类。阻燃效果按此顺序递增。氟化物离解所需能量高,阻燃效果不佳;碘化物又太不稳定;溴化物价高、毒性大,只有含氯阻燃剂适用于木质材料。但是,由于氯有破坏臭氧层的作用,近年来少用,不用含氯阻燃剂的呼声日高。

氯化物中氯化钙、氯化镁、氯化锌、氯化钡等无机盐用于配制浸渍剂,氯化石蜡($C_{25}H_{51}Cl$)及氯化橡胶

刘燕吉:中国林科院木材工业研究所研究员 北京 100091;
陈荔:广州中美林木有限公司工程师,广州

$(\text{—}\text{C}(\text{CH}_3)\text{—}\text{C}(\text{H})\text{—})_n$ 过氯乙烯 $(\text{CHCl}=\text{CHCl})_n$
|
Cl
等含氯难燃树脂用于阻燃涂料。

硼系 含硼化合物因阻燃效果好、对人毒性低、对木质材料物理力学性能影响小并兼有防腐、防虫功能而备受欢迎。木质材料阻燃剂配方中常用的硼系化合物有硼酸、硼砂、硼酸铵、硼酸锌等。近年来国内外都在积极研究和开发硼酸酯等有机硼化物。据悉新西兰研究硼酸三甲酯 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}]$ 高温气化处理技术卓有成效。集干燥、防腐、阻燃于一体，但因投资较大推广应用尚需一定时间。

金属氧化物 氧化镁、三氧化二铝、氧化钛等金属氧化物主要用于防火涂料。也可直接与纤维、刨花混合生产阻燃人造板。

胍系 硫酸胍 $[(\text{CH}_3\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4]$ 磷酸胍 $[(\text{CH}_3\text{N}_3)_3\text{H}_3\text{PO}_4]$ 氨基磺酸胍 $[\text{CH}_3\text{N}_3\text{—HSO}_3\text{—NH}_2]$ 等胍盐是继聚磷酸铵后发展起来的新型木材阻燃剂，用于配制浸渍剂、涂料及阻燃板材。

多元醇 季戊四醇 $[\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4]$ 、二、三季戊四醇等用于防火涂料。

双氰胺、三聚氰胺等有机胺类用于合成难燃树脂，阻燃胶粘剂及阻燃人造板。

3 木质材料阻燃剂配方

两种以上化学药剂组成的阻燃体系称配方。配方中药剂之间相互补充、加强、促进阻燃效果又各司其职分别承担主剂、溶剂、助剂等作用。

3.1 防火涂料 兼具装饰性与难燃或不燃性的涂料。按装饰性能有透明和非透明之分；按阻燃性能有难燃和不燃之分；按溶剂类型有水溶性和有机溶剂型之分，按遇火后涂层体积变化有膨胀和非膨胀型之分，后者是应用较广泛的分类方法。

防火涂料由以下主要成分构成：

基料 涂料的成膜物质一般占配方的 10% ~ 20%。水溶性胶粘剂、水玻璃、难燃性合成树脂如氯化橡胶、过氯乙烯、氨基树脂、丙烯酸树脂、聚醋酸乙烯树脂等都可作基料。

溶剂 水或有机溶剂，一般占配方的 15% ~ 30%。

阻燃成分 能与基料及溶剂相容，在膨胀型防火涂料中还应发泡、助发泡或提供成炭结构的作用，一般占配方 20% ~ 40%。

颜、填料 具有装饰性能同时可改进涂层耐磨、耐候等物理、机械性能。一般占配方的 5% ~ 10%。

助剂 只占配方的 1% ~ 5%，其功能是使涂层增塑，增加柔韧性、附着力及弹力。

3.1.1 非膨胀型防火涂料 受热后涂层体积不变，依靠涂层主要成分的不燃性隔氧、隔火，保护木质基材。但薄薄的涂层受火时间稍长就可能破裂而失去防火作用，

因此，有逐渐被膨胀型防火涂料代替的趋势。非膨胀型防火涂料的基料有水玻璃及含氯难燃树脂等。阻燃成分一般采用石棉、云母粉、珍珠岩等不燃性无机物。

3.1.2 膨胀型防火涂料 受热时形成均匀、致密的炭质泡沫层，其厚度比原涂层厚数十倍，能较长时间地保护木质基材不受火的侵袭。

基料 氨基树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、氯化橡胶、过氯乙烯树脂等都是适合的基料，但各有所长。四川消防研究所钟川人先生提出采用复合基料如氯化橡胶、过氯乙烯树脂复合，起到取长补短、加强涂层物理和机械性能的作用。

溶剂 一般采用轻质溶剂油。

阻燃剂 由催化剂，如磷-氮系药剂；碳化剂，如季戊四醇；发泡剂，如三聚氰胺、氯化石蜡等组成。

颜、填料 钛白粉、钛白粉及有机钛青系颜料均可。

助剂 磷酸酯类做增塑剂，还可根据需要加入少量抗紫外光剂、防腐、防霉剂等。

3.1.3 防火涂料配方实例

涂料类型	组成	药剂名称	所占重量比 (%)
水溶膨胀型防火涂料 ^①	基料	聚醋酸乙烯树脂	5
	溶剂	水	60
	阻燃成分	磷酸氢二铵	22
		尿素	6
		硼砂	5
		双氰胺	1
		二季戊四醇	0.5
	助剂	润湿剂	0.5
水溶膨胀型防火涂料 ^②	基料	聚醋酸乙烯乳胶漆 (60%)	17.7
	溶剂	三聚氰胺甲醛树脂	1.9
		水	28.9
		聚磷酸铵	22.9
		二季戊四醇	3.8
	阻燃成分	三聚氰胺	7.7
		氯化石蜡	4.6
		三聚磷酸钾	1.0
		表面活性剂	0.5
		二甘醇单乙基醚醋酸酯	2.0
	助剂	羧甲基纤维素 (2%)	2.2
		苯二甲酸二辛酯	0.9
有机溶剂型膨胀防火涂料 ^③	基料	氯化橡胶	6.5~7.5
	溶剂	甲苯、二甲苯混合物	25
	阻燃成分	磷酸铵	28.5~33
		三聚氰胺	14~15
		二或三季戊四醇	7~8
	助剂	氯化石蜡	1.3~3.5
		卵磷脂	0.25~0.35
		环氧氯丙烷	0.2~0.6
	颜填料	二氧化钛	4.4~6.5
有机溶剂型膨胀防火涂料 ^④	基料	三聚氰胺甲醛树脂	6
	溶剂	环氧树脂	23
		二甲苯	13
	阻燃成分	正丁醇	3
		多磷酸铵	23
		氰基胍	14
		三聚氰胺	5
		季戊四醇	10
	颜填料	二氧化钛	3

(续上表)

水溶性③ 透明防火 涂料	基料	三聚氰胺树脂	46
		3-(二甲基磷)丙酰胺 70% 水溶液	22
	溶剂	水	14. 9
		被环氧树脂微胶 囊化的聚磷酸铵	15
	阻燃成分	环氧乙烷和环氧丙烷聚合物	0. 8
		氟代烃渗透剂	1. 0
	助剂	对甲苯亚磺酸	0. 3

注:① 资料来自 EP 0570233 A, 1993;② 参考资料 [2];③ 日本公开特许,平 1-198685, 1989

3. 2 阻燃浸渍剂 按溶剂不同可分成水溶性、树脂型和溶剂型浸渍剂。目前常用前两种;按处理次数不同又分成一次处理浸渍剂和两次处理浸渍剂。后者中两次处理的药剂能相互反应生成沉淀。

浸渍剂配方由溶剂、阻燃剂主剂、阻燃协效成分、防腐、防霉剂、渗透剂等功能成分构成。

浸渍剂配方实例:			
浸渍剂类型	组 成	药 剂 名 称	所占重量比 (%)
水溶性浸渍剂① 处理后木材具有阻燃、防腐功能	溶剂	水	配成 10%~20% 溶液
	阻燃主剂	聚磷酸铵	64
		硼酸	13
		硼砂	13
	防腐成分	季铵盐	4
		pH调节剂 磷酸	6
树脂型浸渍剂② 处理材具有阻燃、防腐切能,并可用于室外	溶剂	水	69~ 79
	阻燃主剂	丙烯酸树脂	5~ 10
		聚磷酸水溶液	5~ 10
		硫代硫酸铵水溶液	5~ 10
	协效成分	硼酸	3~ 6
		硼砂	5~ 8
		氧化硼	10
		尿素	10
		氯化镁	2~ 4
	防腐成分	二乙胺	1
		硼酸、硼砂	
水溶性浸渍剂③ 处理材具有阻燃、防腐性能	溶剂	水	1717 g
	阻燃主剂	磷酸 尿素溶液 (磷酸 90 g、尿素 110 g、水 200 g)	400 g
		硼酸	51. 5 g
	协效成分及防腐成分	硼砂	51. 5 g
水溶性浸渍剂④ 处理木材及单板,具有优良的阻燃性能并抗流失	阻燃剂	羟甲基磷酸脒基脲	
二次处理浸渍剂⑤ 处理材具有阻燃、防腐防虫、尺寸稳定性并能抗流失	第一处理液	氯化钡	2摩尔 / 升水
	第二处理液	磷酸氢二铵	4摩尔 / 升水
		硼酸	4~ 6摩尔 / 升水

注:① CN 1060487 A, 1991;② US 5151127, 1992;③ US 5151225, 1992;④ 日本公开特许,特开平 6-803, 1994;⑤ 日本公开特许,平 82710, 1992

3. 3 人造板用阻燃剂配方 配方应保证一定的阻燃效果而又不影响板材物理力学性能,一般采用树脂型阻燃剂。中国林科院木材所研制成功的 WFR系列木质材料阻燃剂是以难燃树脂为溶剂与磷-氮系阻燃剂有机配合生产阻燃型胶合板、刨花板和中纤板均可达到难燃 B₁级并保证板材物理力学性能达一等板指标。

美国 1995年专利 (US 5434200)提出纤维板、刨花板用阻燃剂配方如下:

粉状组分		液状组分	
氧化镁 (Grade30)	45 kg	氯化镁溶液	145 L
氧化镁 (Grade40)	45 kg	消泡剂	0. 72 L
铝酸钙 (100目)	22. 7 kg	表面活性剂	1. 45 L
无定形硅	22. 7 kg	氯化锌溶液	1. 45 kg
二氧化钛	2. 25 kg	乳胶 (50%)	11. 6 L

中国 1995年专利 (CN 1098976 A)报导了阻燃胶合板生产方法及所用阻燃剂配方。

a.胶粘剂中加入阻燃剂,成分及配比如下: MD胶+ MN胶+ 阻燃剂 A,其重量比为 50~ 150: 0~ 200: 15~ 150 其中阻燃剂 A为磷-氮系化合物+ 磷酸+ 氯化铵,其重量比为 50~ 150: 5~ 30: 2~ 20 MD胶的成分为尿素、甲醛、双氰胺、三聚氰胺,其摩尔比为 1. 5~ 3. 6 : 0. 2~ 1. 0: 0. 2~ 1. 5: 4. 0~ 12. 0

b.处理单板用阻燃剂含有磷酸氢二铵,磷酸二氢铵,硼砂,卤化铵,其摩尔比为: 0. 5~ 1. 5: 0. 6~ 1. 4~ 0. 05~ 0. 4: 0. 05~ 3

4 木质材料阻燃剂配方发展方向

以水为溶剂、无机盐为主要成分的第一代阻燃剂配方得到广泛应用。但是随着阻燃技术的发展,人们逐渐认识到第一代阻燃剂配方的吸潮、易流失及降低处理材强度的缺点影响使用。从 70年代后期国外开始研究、开发第二代木质材料阻燃剂配方。其特点是:低吸潮、抗流失、长效性。并推出了树脂型阻燃剂配方。即采用难燃树脂与水共同做溶剂包覆无机盐类并随树脂固化而固定在木材中从而起到抗流失、减少对木材自身强度及胶合强度的影响,吸潮性也比第一代阻燃剂配方低得多,但并未根本解决,这是需要改进的重要课题之一。采用化学改性的方法,特别是使用反应型阻燃剂^[4],药剂注入木材后与羟基等基团发生反应,使木材酯化是解决吸潮问题的有效途径之一。

木质材料阻燃剂配方要兼具防腐、防虫、尺寸稳定等多种功能是另一发展方向。笔者查阅了近十年国内外有关专利也可以明显地看出一剂多效的发展趋势。

未来的世纪将是人类文明高度发展的社会。木质材料阻燃剂配方第三个发展方向是低毒、低污染。所谓低毒是指药剂本身毒性低,处理过程中不污染环境;处理材燃烧时烟少、烟气毒性低;阻燃人造板甲醛释放量低。

(下转第 41页)

度有了提高外,零部件及整机寿命都有所延长,整机性能和可靠性也有很大提高,单机产量几乎提高了 3 倍,生产成本也有所降低。

1995 年全世界连续平压热压机的保有量共 150 多台,1996 年还将有 20 多台投入运行。目前全世界的连续平压热压机,均由德国四大机械制造公司提供,其中以 Siempelkamp 公司所占份额最高为 47%,其余 Kusters 占 29%,Dieffenbacher 占 20%,Bison 所占份额最小已被逐步挤出市场,而由前三大公司所垄断。

早期的连续平压热压机主要用于刨花板生产,近期则多为中密度纤维板和定向刨花板生产线配套。单机年产量一般为 5~30 万 m^3 ,以 10~20 万 m^3 居多,平均年产量 15 万 m^3 ,最高产量达到 45 万 m^3 (刨花板)。目前北美、欧洲及亚洲国家如日、韩、泰、印尼、马来西亚等大型人造板生产线 85% 以上采用连续平压热压机配套。因此采用连续平压热压机,成为人造板企业先进性的重要标志。

我国首先采用连续平压热压机的是福建邵武贮木场刨花板生产线。近期福建福州、永安、江苏丹阳、四川乐山以及北京等地新建的大型中密度纤维板厂也都采用了连续平压热压机。一些筹建年产量 10 万 m^3 的中密度纤维板厂,在引进设备的谈判中,除美国 WIW 工厂仍以传统的多层压机报价外,其他如瑞典、德国、奥地利等国无不以连续平压热压机配套。很明显连续平压热压机已占据了大型人造板生产线配套压机的绝大部分市场,并将继续保持这种态势。这一格局的形成,主要在于连续平压热压机具有一系列优势。

1.3 连续平压热压机的特点

1.3.1 生产连续化 连续平压热压机的采用,消除了人造板生产线上连续化的唯一障碍,使整个生产线全部实现了流水式的连续化生产。

1.3.2 产品质量好 板材表面平整、质地细密,断面密度梯度分布合理,接近理想状态。所压制的板材比强度高,在板材密度减少 4% 时,仍具有与间歇式热压机所压板材有相同的强度。

1.3.3 板材厚度精确 由于连续平压热压机不仅在纵向各区段可自动调节压力,而且沿热压板横向压力也可自动精密微调。因而板材厚度尺寸精确,一般厚度公差小于 $\pm 0.1 \text{ mm}$ 。

1.3.4 原材料消耗率低 原材料消耗率为间歇式压机的 90%。由于受热与受压同步,板材预固化层极薄,

因而可不砂光或少砂光,一般中密度纤维板砂光量仅 0.2 mm (单面),无横向裁边损失,一座年产 10 万 m^3 的中密度纤维板厂,可减少砂光损失和横向裁边损失 9 800 m^3 。

1.3.5 板材规格多 首先是板材幅面大,宽度可达 3 000 mm,长度几乎不限。板材厚度可在 2~38 mm 的大范围内任选,且“经济板厚”区间宽,即对由于板材厚度不同而引起的生产率波动不甚敏感。

1.3.6 生产率高 热压过程中,不存在压机闭合、开启、装板和卸板等辅助时间,因而生产率高。生产率为相同幅面单层热压机的 1.5 倍,多层热压机的 2 3 倍。

1.3.7 节电、省热 在整个热压过程中,钢带始终接触板坯,加压系统无空载与峰值压力的大幅度波动,系统压力近乎恒定,处于一种半静止状态。热压板不同区段的压力、温度和热量,按热压曲线高低不同区段设计,而不是象间歇式热压机那样按最高压力、最高温度和最大供热量设计,因而节电、省热,直接电耗仅为间歇式热压机的二分之一,热耗低 10%~15%。

1.3.8 简化了生产设备 采用连续平压热压机的人造板生产线,不需装板机、卸板机、加速运输及快速运输机等设备,从而缩短了生产线,降低了厂房造价。当产量相同时,连续平压热压机与多层热压机、单层热压机所占作业面积之比为 1:1.1~1.65。

1.3.9 材尽其用 连续平压热压机,可根据大小不同的压力区段,对主要受力件,按等强度设计,因而可以节约制造材料。多层热压机和单层热压机则是按最高压力设计,而最高压力只是短暂的一瞬。

1.3.10 由于不使用厚度规,因而变换生产板材的厚度时勿须停机,可以“在线”调节,只需几分钟即可转换不同厚度的板材生产。

1.3.11 设计、制造难度大,材料品种多,要求高,金属热处理工艺复杂。 零部件制造精度及安装都要求很高,保养、维修也比较困难。结构重量大,价格昂贵,与相同产量的单层热压机相比,约重 20%,价高 26%。

1.3.12 综合效益好 尽管连续平压热压机价格昂贵 (与单层热压机比,价格有减小趋势),但由于它产品质量好,生产效率高,节能、省原料等一系列优点。用于生产规模较大的人造板生产线,仍有明显优势,除了板材质量好外,人造板生产成本可降低 15% 左右,被公认为热压机首选机种。

(未完待续)

(上接第 39 页)

木质材料阻燃剂配方第四个发展方向是:降低成本,使价格合理。按当前国民经济水平估计,一立方米木质材料的处理费用降至 400 元以下可以被接受。

总之,评估一个配方优劣需从多方面考查,要达到完全满意的效果尚需付出一定的努力。

朱家琪副研究员提供部分资料,特此致谢。

5 参考文献

- 1 中国农业百科全书,森林工业卷.农业出版社,1993,3,236~237
- 2 薛思钰等.阻燃科学及应用.国防工业出版社,1988,247
- 3 Susna Le van. Choosing and Applying Fire-Retardant Theated Plywood and Lumber Roof Designs. Forest Products Laboratory, Madison Wisconsin, 1992
- 4 石原茂久. Combution of Wood and Its Control. 木材学会志,1989,35(9): 775~785