

橡胶木胶合板阻燃技术研究

IV. 橡胶木胶合板的燃烧性质及热性质

朱家琪* 刘燕吉 高超英

摘要 通过对橡胶木胶合板与水曲柳胶合板、杨木胶合板、椴木胶合板的点着性、燃烧释热性、火焰传播性、发烟性以及热重曲线的对比,了解橡胶木胶合板的燃烧性质和热性质,并进一步探讨 WFR作为橡胶木胶合板阻燃剂的处理效果。

关键词 阻燃;橡胶木胶合板;燃烧性质;热性质

Research on Flame-retardant Rubberwood Plywood Part IV. Burning Behavior and Thermal Properties of Flame-retardant Rubberwood Plywood

Zhu Jiaqi Liu Yanji Gao Chaoying

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

Abstract The paper compared the properties of fire ignition, flame-spread, calorific emission, smoke-generation and the curves of thermal analysis of plywood made from rubberwood, Manchurian ash, poplar and basswood. It also described the fire retardancy of rubberwood plywood treated with WFR developed by CRIWI.

Keywords Flame retardant(FR); Rubberwood plywood; Burning behavior; Thermal properties

材料的燃烧性质一般用点着性、火焰表面传播性、燃烧释热性和发烟性来衡量^[1]。评价这些性质可采用不同的方法。本文以点着温度和氧指数考察被测物的点着性;火焰传播比值衡量火焰表面传播性;燃烧热值反映燃烧释热性;烟密度表示燃烧发烟性。通过对橡胶木胶合板与杨木胶合板、水曲柳胶合板、椴木胶合板的点着温度、氧指数、火焰传播比值、燃烧热值、发烟等级、燃烧失重曲线的对比试验,以及用 WFR阻燃剂处理前后橡胶木胶合板上上述性质的变化情况,评估橡胶木胶合板的燃烧性质和热性质。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 胶合板 试验用四种树种 3 mm 厚的三合板均由脲醛胶压制而成。橡胶木胶合板为海南南茂胶合板厂生产,其余三种胶合板为市售产品。

1.1.2 阻燃剂 WFR阻燃剂,中国林科院制备。

1.2 试验方法

1.2.1 阻燃处理 将 200 mm×900 mm 的橡胶木胶合板进行真空—加压处理。真空度为 0.08 MPa,压力 0.06~0.08 MPa,真空和加压时间均为 30 min。

1.2.2 点着温度测定 将小块胶合板粉碎,取通过 12 目的碎粒,用 DW-1 型点着温度测定仪测试,测试方法详见文献 [2]。

1.2.3 氧指数测定 将胶合板锯成 150 mm×8~10 mm 试件;参照 GB/T 2406-93 规定的方法,采用 ON-1D 型燃烧性能试验仪测定。

1.2.4 隧道炉燃烧试验 从每种未处理的胶合板中锯取三个 160 mm×90 mm 的试件。从每个配方处理的橡胶木胶合板中选吸药率最接近的三块板,每块板上锯取两个 160 mm×90 mm 的试件,参照 GB/T 15442.3-1995 进行测定。测定结果用火焰传播比值 FSR 表示。火焰传播比值代表火焰沿材料表面的传播速度以及某种不燃性材料(如石棉标准板)某种

收稿日期 1998-08-14

* 中国林科院木材工业研究所副研究员,北京 100091

可燃性材料(如柞木标准板)表面火焰传播速度之间的相关数据 火焰传播比值 FSR 由下式计算:

$$FSR=K\times (L_s-L_a)$$

式中: K —隧道炉校正系数= $100/(L_r-L_a)$;

L_r —柞木标准板的火焰传播值;

L_a —石棉标准板的火焰传播值;

L_s —试样的火焰传播值

FSR 值越大,说明火蔓延速度越快。

1. 2. 5 燃烧热值测定 将小块胶合板粉碎,取通过 20 目的碎粒,用 JR-7A 绝热式量热仪测定,方法详见文献 [2]

1. 2. 6 烟密度测定 将胶合板锯成 $150\text{ mm}\times 8\sim 10\text{ mm}$ 试件,采用 ON-1D 型燃烧性能试验仪,参照日本工业标准 JIS D 1201-77,用减光系数法确定材料燃烧分解时产生的烟浓度。其工作原理是当平行光束穿过试样燃烧产生的烟雾后透过率发生变化。通过测定透过率的变化来评定材料在规定条件下的发烟性能 按 JIS D 1201 发烟性分 4 级,见表 1

表 1 发烟性分级方法 [3]

Tab. 1 Grades of smoke generation of materials	
级 别	减光系数 C_s
1 级	< 0.2
2 级	$0.2\leq C_s<1.0$
3 级	$1.0\leq C_s<2.4$
4 级	≥ 2.4

1. 2. 7 热重分析 将胶合板粉碎,取通过 20 目碎粒,采用 DELTA SERIES TGA7 型热重分析仪测定。在流动系统中,高纯氮作载气,流速 50 mm/min

2 结果和讨论

2. 1 未阻燃处理四种胶合板的燃烧性质和热性质

2. 1. 1 点着性 材料的点着性可由点着温度和氧指数衡量,点着温度和氧指数越高,就越不容易被点燃。4 种未阻燃处理胶合板的点着温度和氧指数测试结果列于表 2

表 2 未阻燃处理胶合板点着温度和氧指数测试结果

Tab. 2 Ignition properties of untreated plywood			
样品种类	含水率 $\%$	点着温度 $^{\circ}\text{C}$	氧指数 $\%$
橡胶木胶合板	6.72	283	25
水曲柳胶合板	6.90	295	28
杨木胶合板	6.34	287	25
椴木胶合板	5.65	283	26

由表 2 可知,水曲柳胶合板的点着温度和氧指数均最高橡胶木胶合板点着温度与另两种胶合板的点着温度基本相近,点着温度和氧指数均较低。

2. 1. 2 火焰传播性 隧道炉法试验的结果见表 3

表 3 未阻燃处理胶合板试样的火焰传播比值

Tab. 3 FSR of untreated plywood

样品种类	L_s/cm	$\overline{FSR}$
橡胶木胶合板	385.6	110.01
水曲柳胶合板	293.3	75.68
杨木胶合板	376.6	106.70
椴木胶合板	376.7	106.70

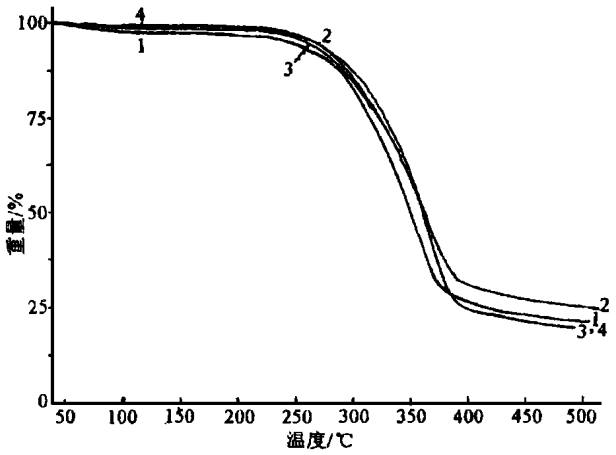
表中数据均为 3 块样板的平均值

由表 3 可知,水曲柳胶合板的火焰传播比值明显小于其它三种胶合板 橡胶木胶合板的火焰传播比值与其它两种板相近,但略高于其它两种胶合板。显然,四种胶合板中,水曲柳胶合板燃烧时火焰传播速度较慢,橡胶木胶合板的火焰传播速度较快。

2. 1. 3 燃烧释热性 氧弹量热仪测得四种未处理胶合板燃烧热值结果分别为:椴木胶合板 19.54 kJ/g ,杨木胶合板 19.50 kJ/g ,水曲柳胶合板 19.73 kJ/g ,橡胶木胶合板 19.35 kJ/g 。由此可见,橡胶木胶合板比其它几种未处理胶合板燃烧热值略低,但相差不大。

2. 1. 4 发烟性 四种未处理胶合板的烟密度测定结果相同,光透过率均为 99.1% ,减光系数均 < 0.2 ,发烟等级均为一级,即燃烧时发烟量不多。

2. 1. 5 热重曲线 热重分析曲线见图 1,并归纳出表 4 所列的数据



1. 橡胶木胶合板; 2. 水曲柳胶合板; 3. 杨木胶合板; 4. 椴木胶合板

图 1 四种胶合板的热重分析曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curve of four kinds of plywood

表 4 未阻燃处理胶合板试样热重分析数据

Tab. 4 Thermogravimetric analysis of untreated samples

样品	橡胶木胶合板	水曲柳胶合板	杨木胶合板	椴木胶合板
样品重量 /mg	10.103	8.368	8.722	8.444
起始分解峰温度 $^{\circ}\text{C}$	232.6	274.31	274.09	271.13
起始重率 $\%$	97.258	98.375	98.855	98.810
总失重 $\%$	74.659	72.182	78.513	76.206
最高峰温 $^{\circ}\text{C}$	360.71	364.4	371.6	374.00

从热重曲线得到以下信息:

(1)未处理橡胶木胶合板的起始分解温度低于其

它三种胶合板。

(2)未处理胶合板中,最高峰温出现顺序为:橡胶木胶合板<水曲柳胶合板<椴木胶合板<杨木胶合板,说明橡胶木胶合板和水曲柳胶合板达到最高热解速率时的温度略低于其它两种胶合板。

(3)失重率为:水曲柳胶合板<橡胶木胶合板<杨木胶合板<椴木胶合板。

总的来看,未处理胶合板之间的起始分解峰温度、最高峰温和失重略有差异但差别不大。

以上燃烧性质与热性质结果分析,四种未处理胶合板中水曲柳胶合板最不易燃,橡胶木胶合板较易燃,但是差别不显著。

2.2 橡胶木胶合板阻燃处理后的燃烧性质和热性质变化

2.2.1 点着性

(1)点着温度 用WFR处理与未处理橡胶木胶合板的点着温度测定结果见表5。

Tab. 5 Ignition temperature of FR rubberwood plywood			
胶合板种类	吸药率 %	含水率 %	点着温度 /℃
未处理橡胶木胶合板	0	6.72	283
阻燃橡胶木胶合板	15.83~16.59	7.10	280

阻燃橡胶木胶合板的点着温度略低于未处理板,因为阻燃处理降低了橡胶木胶合板的热分解温度,使可燃气体在较低温度下释出。

(2)氧指数 测定了阻燃处理与未处理橡胶木胶合板的氧指数,结果见表6。

Tab. 6 Limiting oxygen index of FR rubberwood plywood			
样品编号	配方	吸药率 %	氧指数 %
8	WFR _{1-2-a}	13.82	59
13	WFR _{1-2-a}	23.22	62
15	WFR _{1-2-a}	15.58	60
0	未处理	0	25

表6显示,未处理的橡胶木胶合板氧指数值大大低于阻燃胶合板,吸药率高则氧指数值高。

2.2.2 火焰传播性 隧道炉法测定的阻燃橡胶木胶合板的火焰传播比值见表7。

阻燃橡胶木胶合板的火焰传播比值大大低于对照板。说明,橡胶木胶合板经WFR处理后,其火焰传播速度明显减慢,难燃性得到显著改进。

2.2.3 燃烧释热性 未处理橡胶木胶合板的燃烧热值为19.35 kJ/g,阻燃橡胶木胶合板的燃烧热值为17.87 kJ/g,阻燃处理降低了材料的燃烧热值。

2.2.4 发烟性 阻燃橡胶木胶合板和对照板的发烟

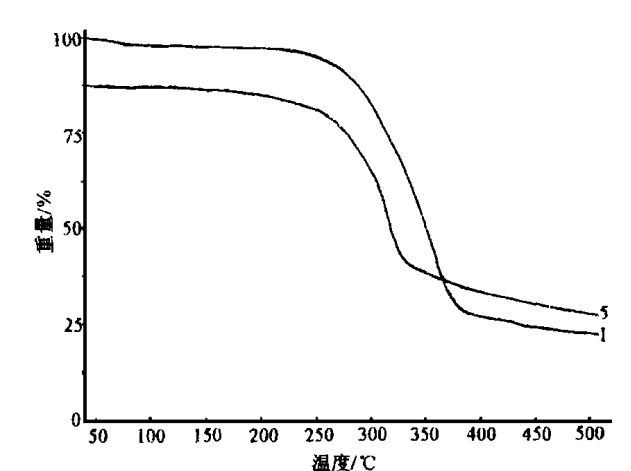
等级评定见表8。

Tab. 7 FSR of FR rubberwood plywood				
胶合板编号	吸药率 %	L_s /cm	FSR	$\overline{FSR}$
未处理橡胶木胶合板-1	0	406.7	117.88	110.01
未处理橡胶木胶合板-2	0	403.3	116.61	
未处理橡胶木胶合板-3	0	346.7	95.54	
阻燃橡胶木胶合板 9-1	16.68	180.0	33.48	31.83
阻燃橡胶木胶合板 9-2	16.68	166.7	28.53	
阻燃橡胶木胶合板 12-1	16.26	190.0	37.20	
阻燃橡胶木胶合板 12-2	16.26	193.3	38.43	
阻燃橡胶木胶合板 15-1	15.58	166.7	28.53	
阻燃橡胶木胶合板 15-2	15.58	156.7	24.81	

Tab. 8 Smoke-generation grade of FR rubberwood plywood				
胶合板种类	吸药率 %	光透过率 %	减光系数	发烟等级
阻燃橡胶木胶合板	13.82	99.0	<0.2	1级
	23.22	98.4	<0.2	1级
未处理	15.58	98.8	<0.2	1级
未处理	0	99.1	<0.2	1级

阻燃橡胶木胶合板与对照板的发烟等级相同。说明阻燃处理后不增加材料燃烧时的发烟量。

2.2.5 橡胶木胶合板热重分析 未阻燃处理和阻燃处理橡胶木胶合板的热重分析见图2和表9。



1. 未处理橡胶木胶合板; 5. 阻燃橡胶木胶合板
图2 未阻燃处理与阻燃橡胶木胶合板热重分析曲线
Fig. 2 Thermogravimetric curve of rubberwood plywood treated and untreated with flame-retardant

Tab. 9 Thermogravimetric analysis of FR rubberwood plywood		
样品	阻燃橡胶木胶合板	未处理橡胶木胶合板
吸药率 %	16	0
样品重量 /mg	9.001	10.103
起始分解峰温度 /℃	179.33	232.6
起始重率 %	99.306	97.258
总失重 %	58.334	74.659
最高峰温 /℃	319.20	360.71

(下转第16页)

差别,又因大青杨木材自身 pH值为 6.46,为此,本试验采用弱酸性低分子酚醛树脂改性杨木。

2.4 改性大青杨木材的表面材色分析

大青杨木材经不同浓度弱酸性低分子量酚醛树

表 1 PF树脂处理材颜色变化
Tab. 1 Color difference of samples treated with PF resin

处理材		材色变化						
		L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
素 材	○	84.92	2.17	16.28				
	⊙	83.92	2.68	16.08	1.00	0.51	0.20	1.14
15% PF 处理材	○	82.98	1.68	13.22				
	●	81.00	3.44	22.36	1.98	1.76	9.14	9.52
20% PF 处理材	○	79.10	3.13	22.11	1.90	0.31	0.25	1.94
	●	84.19	1.52	13.13				
23% PF 处理材	○	82.05	3.42	23.35	2.14	1.90	10.22	10.61
	⊙	82.83	3.25	22.57	0.78	0.17	0.78	1.12
素 材	○	85.08	1.95	15.18				
	●	79.38	3.71	24.87	5.7	1.76	9.69	11.30
25% PF 处理材	○	76.95	3.55	27.66	2.45	0.16	2.79	3.72
	●							

注:○处理前●处理后;⊙ 露放三个月后

脂处理后,明度值 L^* 变化微小,仅色度值 b^* 变化较明显,颜色向黄偏转,色差 ΔE^* 为 10 左右。而经碱性 PF 树脂处理, ΔL^* 为 20, 色差 ΔE^* 超过了 20 另外,弱酸性 PF 树脂处理材露放三个月,材色无明显变化。

3 结 论

三羟甲基酚在可见光区域无吸收,纯净的缩聚产物同样不会有吸收,合成树脂的颜色是由副反应产生。将甲阶酚醛树脂调至弱酸性再固化,可减小氧化等副反应发生,达到颜色浅化的目的。

4 参考文献

1 Shin-ichiro Tohmura, et al. Acceleration of the Cure of Phenolic Resin Adhesives IV. - Kinetics of the Condensation Reaction of 2,4,6-trimethylolphenol. Journal of the Japan Wood Research Society, 1994, 40(4): 390~ 398
2 沈得言著.红外光谱法在高分子研究中的应用.北京:科学出版社,1982

(上接第 8 页)

从表 9 中,阻燃橡胶木胶合板与对照板相比:

(1)起始分解温度降低,可解释为阻燃剂改变了材料的热分解模式。使之在较低温度下开始分解并释出可燃性气体。而燃烧时,可燃性气体浓度降低,燃烧释出热量降低,促进了碳化层的形成。因此,用 WFR 处理抑制了气相燃烧。阻燃橡胶木胶合板的点着温度和燃烧热值测定结果也说明了这一点;

(2)失重率明显低于未处理板,说明阻燃处理确实对材料起到保护作用;

(3)最高峰温显示材料达到最大热解速率时的温度^[4]。阻燃橡胶木胶合板热重曲线的峰温显著降低,说明阻燃处理降低材料达到最高热解速率时的温度。

阻燃橡胶木胶合板综合燃烧性质降低。阻燃处理可以使橡胶木胶合板由可燃材料改性为难燃材料。

3 结 论

1)未阻燃处理的四种胶合板的燃烧性质测试结果显示,点着温度:水曲柳胶合板>杨木胶合板>橡胶木胶合板和榉木胶合板;氧指数:水曲柳胶合板>榉木胶合板>橡胶木胶合板>杨木胶合板;火传播比值:橡胶木胶合板>杨木胶合板和榉木胶合板>水曲柳胶合板;燃烧热值:水曲柳胶合板>榉木胶合板>杨木胶合板>橡胶木胶合板;烟密度:四种胶合板均

为一级。热重分析数据表明,起始分解温度:杨木胶合板,水曲柳胶合板和榉木胶合板>橡胶木胶合板;峰温:杨木胶合板>榉木胶合板>水曲柳胶合板>橡胶木胶合板;失重率:榉木胶合板,杨木胶合板>橡胶木胶合板,水曲柳胶合板。

尽管在四种胶合板中,橡胶木胶合板较易燃烧,水曲柳胶合板较不易燃烧,但差别很小。

2)橡胶木胶合板经 WFR 阻燃液处理后,难燃性能显著提高。表现在点着温度下降,氧指数大大提高,燃烧热值显著降低,火焰传播值减小,热重分析曲线中起始分解温度和峰温均明显降低,失重减少。说明 WFR 能赋予橡胶木胶合板很好的难燃性,使其从可燃材料改性为难燃材料。

致谢:本文中热重分析和燃烧热值试验结果由东北林业大学骆介禹教授等提供,点着温度试验由吕惠梅协助进行,在此致以诚挚的感谢。

4 参考文献

1 刘燕吉.木质材料的燃烧.木材工业,1996,10(6): 37~ 39
2 刘燕吉,等.泡桐等 14 种阔叶树木材点着温度及燃烧热值试验研究.林业科学,1985,21(4): 432~ 434
3 于永忠,等.阻燃材料手册.北京:群众出版社,1996. 12
4 周雄志,等.阻燃处理木材的热分析.木材工业,1991,5(3): 15~ 20