磷酸铵盐处理人工林木材的燃烧性能*

吴玉章[1] 原田寿郎[2]

(1.中国林业科学研究院木材工业研究所 北京 100091; 2.日本森林综合研究所 茨城县 305-8687)

摘 要: 利用锥形量热仪对磷酸铵盐处理的人工林杉木、杨木和马尾松木材的燃烧性能进行研究。结果表明:磷酸铵盐阻燃处理木材的引燃时间与阻燃剂量有关,对 3 种木材而言,阻燃剂量超过 100 kg·m^{-3},木材才不会被点燃;磷酸铵盐对降低木材的释热性能效果明显,释热速度降低,释热总量减少,气相燃烧放热降低,而且随着阻燃剂量的增加,降低程度更加明显;经磷酸铵盐阻燃处理,木材失重降低,这对保证结构外形的稳定性具有重要作用;磷酸铵盐阻燃剂的抑烟作用不理想,虽然降低了最强发烟过程的强度,但是也提高了最弱发烟过程的强度,而且随着阻燃剂量的增加,发烟量呈增加的趋势;在阻燃研究中,阻燃剂在木材内分布状态是一个不可忽视的影响因素,特别是木材这种非均质性材料,阻燃剂分布的不均匀性将会影响材料整体的耐火性能。

关键词: 燃烧性能; 阻燃性能; 人工林木材; 锥形量热仪

中图分类号: S782.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-7488(2005)02-0112-05

The Burning Behaviour of Plantation Wood Treated with Ammonium Phosphate

Wu Yuzhang[1] Toshiro Harada[2]

(1. *Research Institute of Wood Industry, CAF Beijing* 100091; 2. *Forestry and Forest Products Research Institute, Japan Ibaraki* 305-8687)

Abstract: The burning behaviour of the plantation wood (two softwoods and one hardwood) treated with ammonium phosphate ($NH_4H_2PO_4$) was tested by cone calorimeter in the study. The sample with size of 100 mm by 100 mm (LT or LR section) by 10 mm (thickness) was prepared for fire retardant treatment and cone calorimeter test. The heated area was on LT or LR section, heat flux was 50 kW·m^{-2}. The results showed that the ignition time of the treated wood depended on the amount of the fire retardant and the treated wood could not be ignited when the amount of fire retardant was higher than 100 kg·m^{-3}. The fire retardant was efficient in reduction in the heat release and mass loss and the efficiency in reduction in the heat release was increased with the amount of the fire retardant increased. But the fire retardant was unsatisfactory in retarding smoking. The smoke of the treated wood appears on the whole process of heating, and the strongest and stronger process of smoke production was reduced. However, the weakest process of smoke production became stronger and it was increased with the amount of the fire retardant increase. The distribution of the fire retardant in wood structure was important and it could affect the burning behaviour as a material.

Key words: burning behaviour; fire retardancy; plantation wood; cone calorimeter

阻燃处理是木质材料走进建筑材料市场的一个关键环节。关于木质材料阻燃国内已经进行了大量的研究工作,但阻燃性能大多还停留在传统的评价方法上,尤其是利用锥形量热仪这一先进评价手段的研究还不多见。李坚等(2002)、王清文等(2002)曾利用锥形量热仪研究了 FRW 木材阻燃剂的阻燃性能和抑烟性能;吴玉章等(2004)利用锥形量热仪对人工林杉木(*Cunninghamia lanceolata*)、杨木(*Populus* × *canadensis* cv. 'I-214')和马尾松(*Pinus massoniana*)木材固有的燃烧性进行了研究分析,结果表明:未经阻燃处理的木材很容易被点燃,而且燃烧释放出大量的热。因此,作为建筑材料必须进行阻燃处理。

用于木材的阻燃剂主要是含磷、氮、硼等阻燃元素的化合物以及含有这些元素的复合型化合物或混合物。磷类化合物的作用机制主要是脱水炭化作用;如果有含氮的化合物,在高温下可形成膨胀性焦碳层,起到隔热阻氧的作用;硼类化合物是低熔点的化合物,加热形成玻璃状涂膜,覆在聚合物表面,起到隔热阻氧的作用(薛恩钰等,1988;王元宏,1988;李坚,1993)。由于环保要求的提高,阻燃材料的环保要求也相应加强,而含有磷、氮、硼等元素的化合物及其复合型或混合型的阻燃剂不仅具有良好的阻燃性能,而且处理时或燃

收稿日期:2003-04-14。

基金项目:中日国际合作 JICA 项目"中国人工林木材研究"的子专题。

* 本文得到日方长期专家志水一允、林良兴、濑户山幸一、池田敦等的指导,在此表示感谢。

烧释放出的物质对环境和人类的危害也小,处理成本也较低。

本文就磷氮复合型阻燃剂处理的人工林木材,利用锥形量热仪对其燃烧性能进行评价,掌握阻燃处理后木材燃烧性能的变化,进一步探讨阻燃剂量对燃烧性能的影响。

1　材料与方法

1.1　材料

试验树种为采自江西大岗山林场的杉木和马尾松,以及产地在辽宁的杨木。取气干材按 ISO 5660 - 1 制成加热面为 L × T 或 L × R 面,幅面尺寸 100 mm × 100 mm,厚度 10 mm 的样品。每种条件试验 3 次。

阻燃剂为磷酸盐类中的磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$) ,化学纯,北京化学试剂公司。

1.2　方法

首先,将磷酸二氢铵配制成质量分数分别为 10 %、25 %和 35 %的水溶液,然后真空浸注到木材样品中,60 ℃下干至恒重,放在干燥器内,准备进行燃烧试验。本研究采用 C3 型锥形量热仪(日本东洋制机) ,热源辐射强度为 50 kW·m^{-2}。为了减少外界的影响,将样品除加热面外的所有面用铝箔纸包覆,放入不锈钢制的样品固定架内,并用隔热棉隔断热量从样品背面向外传递。数据每 2 s 读取一次,由计算机自动完成。

1.3　评价指标

1)引燃时间(ignition time) ,即样品从加热开始到出现稳定火焰的时间,它主要反映了木材被点燃的难易程度;2)释热速度[heat release rate (HRR)]和释热总量[total heat released (THR)],木材受热分解释放热的速率和量;3)有效燃烧热[effective heat of combustion (HOC)];4)失重率[mass loss rate (MLR)],反映木材受热分解质量减少的速率;5)减光系数[extinction coefficient (EC)]和发烟总量[total smoke production (TSP)],反映木材受热分解时某一时刻释放出烟的浓度和某一时间段内发烟的总量。

2　结果与分析

2.1　引燃时间

引燃时间越长,说明木材越不易被点燃。表 1 给出了阻燃处理前后 3 种木材引燃时间的变化情况。由表可知,阻燃剂量低于 100 kg·m^{-3}时,3 种木材的引燃时间与未处理的相比变化不明显,有的甚至小于未处理材。原田寿郎(2000)用 20 % $NH_4H_2PO_4$ 和 NH_4Br 水溶液处理 1 类柳安(*Parashorea stellata*) 胶合板时也发现有些样品不会被点燃,有些不仅被点燃,而且引燃时间小于未处理材的情况。原田认为这主要取决于阻燃剂种类和处理量。李坚等(2002)研究阻燃处理的红松(*Pinus koraiensis*) 和紫椴(*Tilia amurensis*) 木材,引燃时间有的略有延长,有的与素材相同。本研究进一步增加阻燃剂的用量,当阻燃剂量超过 100 kg·m^{-3}时,杨木和马尾松木材未被点燃。由于杉木木材的浸注性问题,本试验未能获得阻燃剂量超过 100 kg·m^{-3}的样品,但由表 1 可说明杉木木材也需要超过 100 kg·m^{-3}。

表 1　阻燃剂吸收量对燃烧性的影响

Tab.1　The effects of retention of the fire retardant on the burning behaviour

树种 Species	吸收量 Retention/(kg·m^{-3})	有效燃烧热 HOC/(MJ·kg^{-1})	平均失重率 Average MLR/(g·s^{-1}m^{-2})	引燃时间 Ignition time/s
杉木 Chinese Fir	0	12.88	5.96	13.8
	48.8	8.04	5.42	8.8
	98.3	7.19	4.55	11.0
杨木 Poplar	0	11.81	10.87	11.0
	58.7	7.35	6.54	9.1
	113.5	0.59	4.51	未点燃 No ignition
	229.3	1.02	4.91	280.0
马尾松 Masson Pine	0	12.17	13.60	17.7
	79.4	5.19	8.41	20.7
	180.5	0.75	5.57	未点燃 No ignition
	216.0	0.33	5.95	未点燃 No ignition

阻燃剂分布均匀性对阻燃效果也有很大影响。由于木材的非均质性及渗透性问题,可导致阻燃剂分布

的不均匀性,这对评价阻燃处理木材的燃烧性能有一定影响。例如,表 1 中杨木阻燃剂量达到 230 kg·m^{-3} 时,引燃时间 280 s,与 113 kg·m^{-3} 时未点燃相比,结果相矛盾。试验中观察到样品是在局部被点燃,这是阻燃剂分布不均匀影响所至。

2.2 释热速度和释热总量

图 1 ~ 3 给出了 3 种人工林木材阻燃处理后的释热速度和释热总量的变化情况。由图看出,阻燃处理后木材试样的释热速度和释热总量都明显降低,2 个释热峰明显减弱。当阻燃剂量增加到 100 kg·m^{-3} 以上(杉木除外)时,释热峰完全消失,释热总量大幅度降低,整个释热过程以低速平缓方式进行。上述结果与原田寿郎(2000)的结果相似。根据日本建筑材料燃烧等级的界定标准,燃烧 10 min 的释热总量小于 8 MJ·m^{-2} 的材料为准不燃材料,所以阻燃剂量在 100 kg·m^{-3} 左右的杨木和阻燃剂最大量在 180 kg·m^{-3} 左右的马尾松已经达到准不燃等级材料。

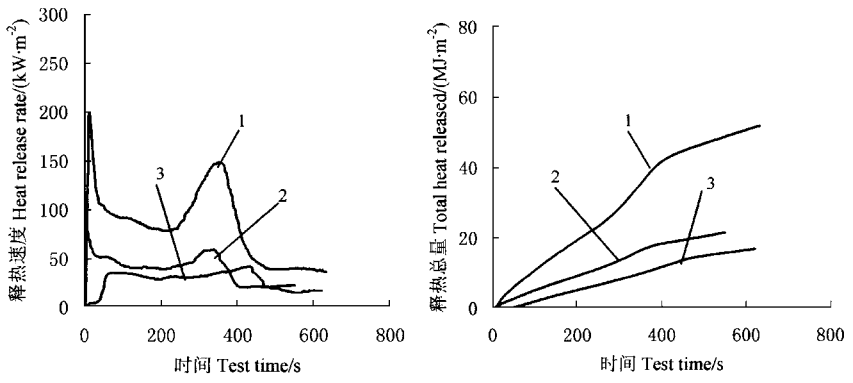


图 1 杉木木材释热速度和释热总量

Fig.1 Heat release rate and total heat released for Chinese Fir

1:0 kg·m^{-3};2:48.8 kg·m^{-3};3:98.3 kg·m^{-3}.

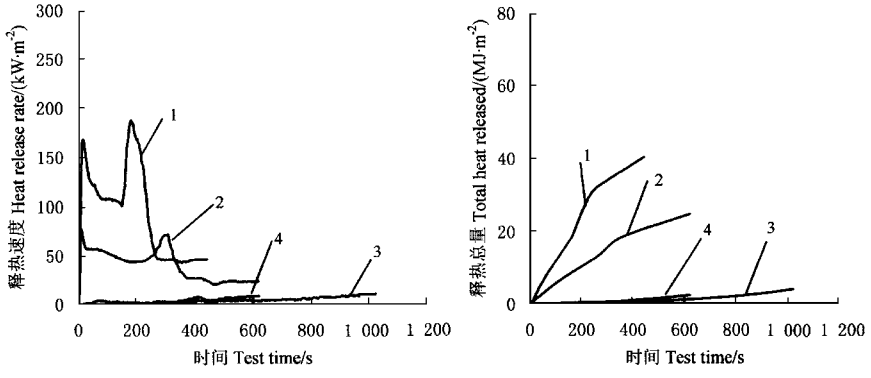


图 2 杨木木材释热速度和释热总量

Fig.2 Heat release rate and total heat released for Poplar

1:0 kg·m^{-3};2:58.7 kg·m^{-3};3:113.5 kg·m^{-3};4:229.3 kg·m^{-3}.

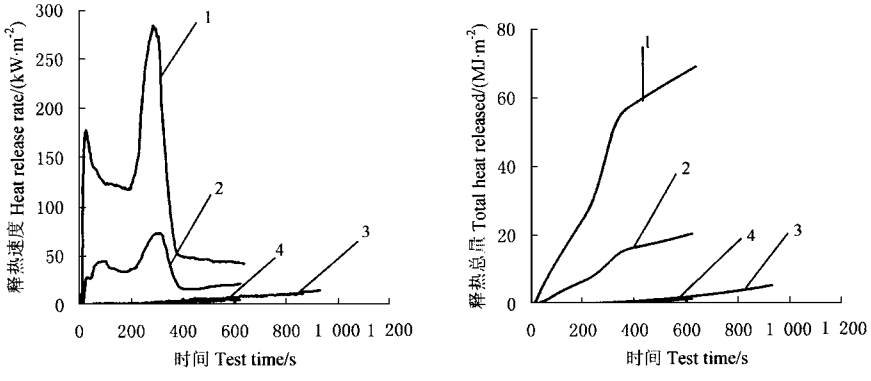


图 3 马尾松木材释热速度和释热总量

Fig.3 Heat release rate and total heat released for Masson Pine

1:0 kg·m^{-3};2:79.4 kg·m^{-3};3:180.5 kg·m^{-3};4:216.0 kg·m^{-3}.

2.3 有效燃烧热

有效燃烧热反映的是木材受热分解每损失 1 %质量的物质(即木材热解产生的可挥发性物质)燃烧所放出的热量。表 1 给出了阻燃处理前后 3 种木材有效燃烧热的变化情况。阻燃处理前 3 种木材的有效燃烧热差异不大,平均在 12 MJ·kg^{-1} 左右。这与 3 种木材的主要组成成分都是纤维素、半纤维素和木质素,热解过程和可挥发性物都比较相近相关。阻燃处理后木材的有效燃烧热降低。当阻燃剂量在 100 kg·m^{-3} 以内时,杉木、杨木和马尾松木材的有效燃烧热从 12 MJ·kg^{-1} 左右分别降到 7 MJ·kg^{-1}、7 MJ·kg^{-1}、5 MJ·kg^{-1} 左右。当阻燃剂量超过 100 kg·m^{-3} 以后,杨木和马尾松木材的有效燃烧热从 12 MJ·kg^{-1} 左右分别降到 0.6 MJ·kg^{-1}、0.8 MJ·kg^{-1},甚至更低。这与所用阻燃剂的阻燃机理有关。磷酸铵盐阻燃剂的作用机制在于促进木材的脱水炭

化 ,同时自身分解产生水蒸气 、氨气等不燃性气体 ,所以阻燃剂量越多有效燃烧热就会越低 。

2 .4　失重率

图 4 、5 给出了阻燃处理前后杉木和杨木木材失重率的变化过程 ,马尾松木材的变化情况与杨木情况相似 。由图看出 ,阻燃处理降低了失重率 ,尤其是与释热速度峰值相对应的 2 个失重率峰强度减弱 。随着阻燃剂量的增加 ,失重率的 2 个峰消失 ,失重以低速平缓的过程发生 。阻燃剂量增加到一定程度变化很小 。表 1 给出了 3 种木材阻燃处理前后平均失重率的变化情况 。阻燃处理后木材的失重减少 ,而且随着阻燃剂剂量的增加而减少的程度也有所增加 。吸收量增加到一定程度后变化不甚明显 。

失重率的降低与磷酸铵盐类阻燃剂作用机制密切相关 。磷酸铵盐最重要的作用机制在于促进木材脱水炭化作用 ,使木材中的纤维素 、半纤维素和木质素以固态炭的形式保留下来 ,减少热分解造成的挥发性物质的产生(石原茂久 ,1989 ;李坚 ,1993) 。

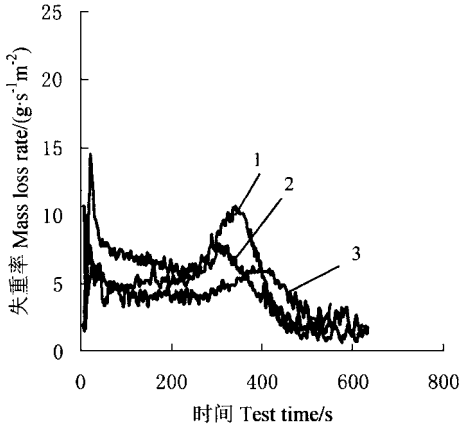


图 4　杉木木材失重率

Fig .4　Mass loss rate for Chinese Fir

1 :0 kg• m - 3 ;2 :48 .8 kg• m - 3 ;3 :98 .3 kg• m - 3 .

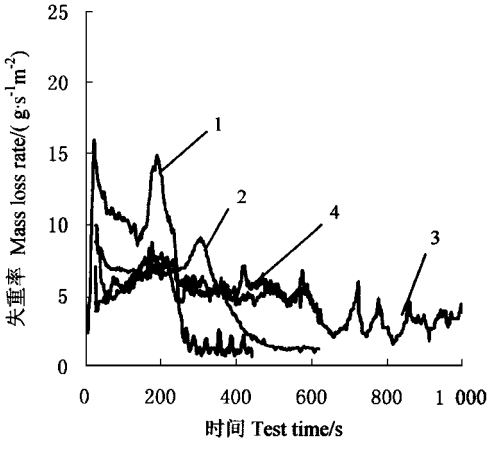


图 5　杨木木材失重率

Fig .5　Mass loss rate for Poplar

1 :0 kg• m - 3 ;2 :58 .7 kg• m - 3 ;3 :113 .5 kg• m - 3 ;4 :229 .3 kg• m - 3 .

2 .5　减光系数和发烟总量

图 6 、7 反映了阻燃处理前后杉木和杨木木材的减光系数变化情况 ,马尾松木材的情况与杨木的相似 。吴玉章等(2004) 对未阻燃处理木材的发烟量情况做了详述 ,点燃前和炭化过程结束以后发烟最强 ,炭化过程中以及无焰燃烧阶段发烟最弱 。阻燃处理后木材的发烟量发生了变化 。阻燃剂量在 100 kg• m - 3 左右以内时 ,表征烟气浓度的第二尖锐峰减弱 ,并随着阻燃剂量的增加而消失 。这与原田寿郎(2000) 的结果以及王清文等(2002) 研究阻燃处理红松和紫椴的结果相近 。当阻燃剂量超过 100 kg• m - 3 时 ,烟气浓度大幅度增加 ,而且有随着阻燃剂量增加而继续增加的趋势 。阻燃处理后木材从受热开始到结束都有烟气产生 。

未处理木材在炭化过程中和无焰燃烧阶段发烟最弱 ,但阻燃处理后情况发生了变化 。图 8 、9 是杨木和马尾松木材发烟总量曲线 。由图看出 ,阻燃处理后发烟量与时间基本呈直线关系 ,说明阻燃处理木材从受热开始到结束 ,发烟量随时间而增加 。特别是与原来发烟最弱的炭化过程和无焰燃烧阶段(即 1 曲线的平坦部分) 对应的部分 ,阻燃处理后由与横轴近乎平行的曲线变成直线 。随着阻燃剂量的增加 ,直线倾斜的角度也在增加(如杨木) 。如果用与曲线相切直线的斜率反映单位时间内的发烟量的话 ,那么切线斜率越大发烟速度(即单位时间内的发烟量) 也越大 。由图看出 ,阻燃处理前发烟速度是变化的 ,即点燃前发烟速度最大 ,其次是炭化过程结束后 ,炭化过程中及无焰燃烧阶段发烟速度最低 ,而阻燃处理后发烟速度基本不变 。由此说明 ,阻燃处理提高了炭化过程和无焰燃烧阶段的发烟速度 。

由图 8 、9 还可看出 ,相对于未处理木材(即 1 曲线) 的 2 个强发烟过程 ,阻燃处理后曲线的斜率比这 2 个过程曲线的斜率都要小 。由此说明阻燃处理降低了木材点燃前和炭化结束后 2 个强发烟过程的发烟速度 。

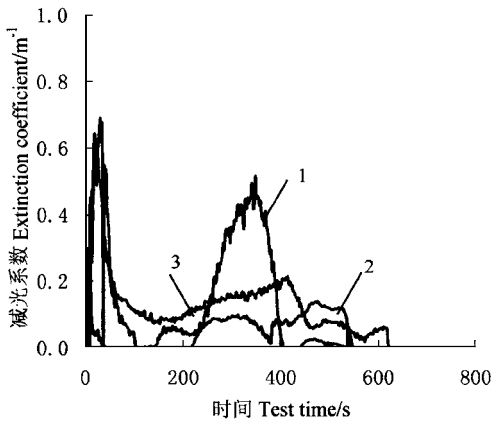


图 6 杉木木材减光系数

Fig .6 Extinction coefficient for Chinese Fir

1 :0 kg• m - 3 ;2 :48 .8 kg• m - 3 ;3 :98 .3 kg• m - 3 .

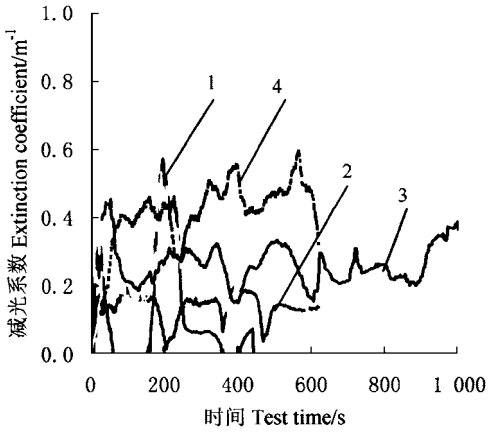


图 7 杨木木材减光系数

Fig .7 Extinction coefficient for Poplar

1 :0 kg• m - 3 ;2 :58 .7 kg• m - 3 ;3 :113 .5 kg• m - 3 ;4 :229 .3 kg• m - 3 .

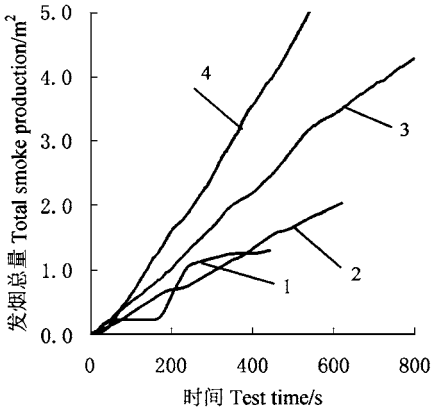


图 8 杨木木材发烟总量

Fig .8 Total smoke production for Poplar

1 :0 kg• m - 3 ;2 :58 .7 kg• m - 3 ;3 :113 .5 kg• m - 3 ;4 :229 .3 kg• m - 3 .

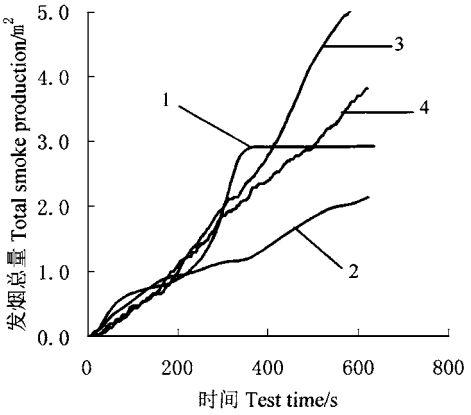


图 9 马尾松木材发烟总量

Fig .9 Total smoke production for Masson Pine

1 :0 kg• m - 3 ;2 :79 .4 kg• m - 3 ;3 :180 .5 kg• m - 3 ;4 :216 .0 kg• m - 3 .

3 结论

阻燃处理使木材的燃烧性能发生变化。阻燃处理木材的引燃时间与阻燃剂量有关,当阻燃剂量超过 100 kg• m - 3 时,木材才不会被点燃。磷酸铵盐处理的木材释热性能大幅降低,释热速度降低,释热总量减少,气相燃烧放热也被降低,而且随着阻燃剂量的增加效果更加明显,这对降低火灾引起的危害具有重要作用。阻燃处理使木材失重减少,对以建筑材料为主的木材来讲,这在保持结构外形的稳定性方面具有重要的作用。磷酸铵盐阻燃剂的抑烟作用不理想,虽然降低了最强发烟过程的强度,但是也提高了最弱发烟过程的强度,而且随着阻燃剂量的增加,发烟总量也呈增加的趋势。

阻燃剂在木材内分布状态对阻燃效果有影响,特别是木材这种非均质性材料,阻燃剂分布的不均匀性将会影响材料整体的耐火性能。

参 考 文 献

李 坚编著.1993.新型木材. 哈尔滨:东北林业大学出版社,79 - 104

李 坚,王清文,李淑君,等. 2002.用 CONE 法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃性能. 林业科学,38(5):108 - 114

王清文,李 坚,吴绍利,等. 2002.用 CONE 法研究木材阻燃剂 FRW 的抑烟性能. 林业科学,38(6):103 - 109

石原茂久. 1989.木材の燃烧とその制御. 木材学会誌,35(9):775 - 785

吴玉章, 原田寿郎.2004.人工林木材燃烧性能的研究. 林业科学,40(2):131 - 136

王元宏. 1988.阻燃剂化学及其应用. 上海:上海科学技术文献出版社,97 - 239

薛恩钰,曾敏修. 1988.阻燃科学及应用. 北京:国防工业出版社,96 - 106

原田寿郎.2000.木材の燃烧性および耐火性能に关する研究. 森林综合研究所研究报告,2000