

杨木增强与阻燃处理 环保技术研究

沈 隽 王敬贤 类成帅 李 爽 等 著



科学出版社

杨木增强与阻燃处理环保技术研究

沈 隽 王敬贤 类成帅 李 爽 等 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书系统地阐述了人工林杨木速生材综合利用技术的发展历程及研究趋势;介绍了一种可以代替标准环境舱、成本低廉且操作和维护简单的15 L小型环境舱设计原理与结构,并基于该设备对杨木强化材和阻燃杨木胶合板释放的甲醛和VOC进行采集,以降低甲醛和VOC的检测成本;探讨了工艺因子对杨木强化材和阻燃杨木胶合板有害气体释放的影响,优化了基于有害气体释放源头控制的杨木改性产品生产工艺;分析了几种纳米添加剂和阻燃剂对杨木强化材和阻燃杨木胶合板甲醛和VOC释放的控制作用和机理。为人工林杨木的高效高质利用提供了技术支撑,扩大了速生杨木的应用范围,提高了产品的附加值。

本书可作为木材科学与技术、家具与室内设计等领域科研院所研究人员以及高等院校相关专业师生的参考书,同时也可作为杨木强化材和阻燃杨木胶合板生产、检测等相关工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

杨木增强与阻燃处理环保技术研究/沈隽等著. —北京: 科学出版社, 2015.6

ISBN 978-7-03-044954-2

I. 杨… II. 沈… III. ①木材-强度-研究②木材-防火整理-研究
IV. S781

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 129541 号

责任编辑: 张淑晓 韩 赞 / 责任校对: 赵桂芬

责任印制: 徐晓晨 / 封面设计: 铭轩堂

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年6月第 一 版 开本: 787×1000 B5

2015年6月第一次印刷 印张: 12 1/4

字数: 321 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

杨树人工林分布广泛、速生、丰产，是替代天然林的主要树种之一。杨木因具有材质软、密度低、尺寸稳定性差等材性特征，限制了其在室内的应用。目前，杨木主要应用于包装、火柴、一次性筷子和低性能人造板等低附加值产品，利用率低，资源浪费严重。因此，通过对人工林杨木进行功能性改良，以提高其力学性能、尺寸稳定性和阻燃性能具有重大意义。然而，化学改性剂的引入必然加剧室内甲醛和挥发性有机化合物污染，降低室内空气品质，危害人体健康。据统计，我国每年由室内空气污染引起的死亡人数已达 11.1 万人。

因此，若实现杨木改性产品在室内广泛应用，除了要解决产品生产的技术问题，更需解决其在后期应用中的环保问题。本书将介绍一种适用于木制品有害气体检测，且工作参数稳定、测试数据准确、成本低廉的小型环境舱，解决测试成本高、占地面积大、维护操作复杂等问题；针对速生材不同增强处理和阻燃抑烟处理工艺，开展产品甲醛和挥发性有机污染物释放测定与控制技术研究，为环保材料生产与安全使用提供指导，可有效解决速生材高效利用中的环保问题，扩大速生材的适用范围，提升我国家具产品的国际竞争力。

本书共 4 章。第 1 章绪论，由沈隽、王敬贤撰写；第 2 章木制品 VOC 测试方法研究，由李爽、沈隽、王敬贤撰写；第 3 章杨木强化材有害气体检测与控制技术研究，由王敬贤、沈隽、邓富介撰写；第 4 章阻燃杨木胶合板有害气体检测与控制技术研究，由类成帅、沈隽、王敬贤撰写。

本书得到了国家林业公益性行业科研专项子课题“增强处理速生材与阻燃抑烟处理速生材有害气体检测与调控技术”（项目编号：20120470203）和国家自然科学基金项目“人造板挥发性有机化合物快速释放检测与自然衰减协同模式研究”（项目编号：31270596）的资助。

限于水平和时间，疏漏和不足之处在所难免，恳请读者指正。

作 者

2015 年 3 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 木材增强、阻燃技术概况	2
1.1.1 木材增强、阻燃机理	2
1.1.2 木材增强、阻燃方法	3
1.1.3 木材用增强树脂和阻燃剂	5
1.1.4 增强阻燃处理材性能	7
1.2 研究现状	8
1.2.1 国外研究现状	8
1.2.2 国内研究现状	11
1.3 应用中存在的问题和发展趋势	16
1.3.1 存在的问题	16
1.3.2 发展趋势	16
参考文献	17
第 2 章 木制品 VOC 测试方法研究	23
2.1 VOC 采集方法现状	23
2.1.1 实地和实验室小空间释放法 (FLEC)	23
2.1.2 干燥器盖法	25
2.1.3 环境舱法	25
2.2 小型环境舱的设计原理与性能	27
2.2.1 小型环境舱的设计原理与结构	27
2.2.2 小型环境舱性能分析	29
2.2.3 小型环境舱的工作原理及过程	34
2.3 大小型环境舱测试数据的相关性分析	35
2.3.1 样品选择与性能测试	35
2.3.2 大小型环境舱检测 TVOC 释放速率及相对偏差	38
2.3.3 测试数据的相关性分析	44

2.4 多参数调控条件下的性能分析	46
2.4.1 工艺设计与性能测试	46
2.4.2 多参数调控下 TVOC 的释放	47
2.4.3 多参数调控下芳烃和烷烃的释放	51
2.4.4 多参数调控下主要 VOC 单体的释放	53
2.5 本章小结	54
参考文献	55
 第 3 章 杨木强化材有害气体检测与控制技术研究	58
3.1 工艺参数对杨木强化材 VOC 释放的影响	58
3.1.1 工艺设计与性能测试	59
3.1.2 加压浸渍压力	61
3.1.3 加压浸渍时间	65
3.1.4 树脂浓度	69
3.1.5 FTIR 分析	72
3.1.6 扫描电镜分析	74
3.2 低污染杨木强化材优化工艺研究	75
3.2.1 工艺设计与性能测试	75
3.2.2 VOC 释放特性	77
3.2.3 甲醛释放	81
3.2.4 力学性能	83
3.2.5 响应面优化	84
3.2.6 优化工艺的验证	93
3.3 纳米二氧化钛对杨木强化材有害气体释放的控制作用	94
3.3.1 工艺设计	95
3.3.2 性能测试	95
3.3.3 VOC 与甲醛释放	96
3.3.4 力学性能	102
3.3.5 FTIR 分析	103
3.3.6 SEM/EDS 分析	105
3.4 纳米 SiO ₂ 对杨木强化材有害气体释放的控制作用	107
3.4.1 工艺设计	107
3.4.2 VOC 与甲醛释放	108
3.4.3 力学性能	112
3.4.4 FTIR 分析	113

3.4.5 SEM/EDS 分析	115
3.5 尿素对杨木强化材有害气体释放的控制作用	117
3.5.1 工艺设计	117
3.5.2 甲醛释放	117
3.5.3 力学性能	118
3.6 本章小结	119
参考文献	122
第 4 章 阻燃杨木胶合板有害气体检测与控制技术研究	126
4.1 市场上阻燃杨木胶合板 VOC 释放水平的研究	126
4.1.1 品牌选择与性能测试	126
4.1.2 市售板材的环保性能分析	127
4.1.3 工艺差异对 VOC 释放的影响	128
4.1.4 板材厚度对 VOC 释放的影响	130
4.2 工艺参数对阻燃杨木胶合板有害气体释放的影响	130
4.2.1 试件制作与性能测试	131
4.2.2 FRW 阻燃杨木胶合板甲醛和 VOC 释放特性	134
4.2.3 工艺参数对 FRW 阻燃杨木胶合板甲醛和 VOC 释放的影响	137
4.2.4 无机阻燃杨木胶合板甲醛和 VOC 释放特性	140
4.2.5 工艺参数对无机阻燃杨木胶合板甲醛和 VOC 释放的影响	142
4.3 低污染阻燃杨木胶合板优化工艺研究	144
4.3.1 工艺设计与性能测试	145
4.3.2 低污染 FRW 阻燃杨木胶合板优化工艺研究	146
4.3.3 无机阻燃杨木胶合板优化工艺研究	153
4.4 本章小结	160
参考文献	161
附录	163
附录 1 小型环境舱与标准舱测试数据的相关性分析	163
附录 2 杨木强化材 VOC 组分	169

第 1 章 绪 论

木材作为环境友好型的可再生材料,因其特有的优良品质,已广泛地应用于建筑、装饰和家具等方面。但随着天然林的枯竭和国家天然林保护措施的实施,木材市场的供需矛盾日益加剧。在这种情况下,生长快、产量高的人工林成为缓解供需矛盾的主要资源。

杨树生长迅速(仅需十几年便可成材)、适应性强、分布广泛、蓄积量大(尤其在我国北方),是我国主要人工林树种之一。从 20 世纪 60 年代开始,我国杨树人工林的总面积居于世界首位。目前,我国杨树人工林分布范围横跨北纬 $25^{\circ} \sim 53^{\circ}$,东经 $76^{\circ} \sim 134^{\circ}$,基本遍布于东北、西北、华北、西南等地,种植面积已达 800 万 hm^2 ,相当于世界其他国家和地区杨树种植面积总和。但由于杨木的材质软、密度及物理力学强度低、易腐朽、易变形、易燃等材性特点,限制了其应用范围。目前,杨木主要应用于制浆造纸、包装、火柴、一次性筷子和低性能人造板等低附加值产品的工业生产,利用率低,资源浪费严重。因此,通过对杨木进行功能性改良,提高其力学性能、尺寸稳定性、防腐性能和阻燃性能,对扩大杨木的应用范围、提高产品附加值和促进人工林杨木产业良性发展具有重大意义。目前,木材功能性改良主要将增强树脂、阻燃剂、防腐剂等化学改性剂浸渍到木材中,以赋予木制品优良的使用性能。

然而,化学改性剂的引入,使得处理材在加工和使用过程中不可避免地释放出挥发性有机物污染室内空气,影响其环保性能。根据关于木材及人造板挥发性有机化合物(volatile organic compound, VOC)和甲醛释放控制的研究文献报道,将处理材释放的甲醛及 VOC 来源归结为以下三方面:①木材抽提成分:它包括无机物、果胶、蛋白质等;精油、树脂酸、脂肪酸、醇类、脂肪与蜡、芳香族化合物(酚类)等,后者会在高温干燥和热压过程中产生 VOC,如萜烯类来源于杉木精油,醛类主要来源于树脂酸。②木材主要成分:木材的主要成分纤维素、半纤维素及木质素在高温或长时间加热条件下会发生热降解,生成酸、醇、醛类物质。例如,木材半纤维素中 4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸脱甲基化作用可形成甲醇,木材半纤维素脱乙酰化作用可形成乙酸。③胶黏剂及改性剂:脲醛树脂(urea-formaldehyde, UF)、酚醛树脂(phenol-formaldehyde, PF)、阻燃剂等化学改性剂本身就存在游离甲醛、游离酚或氨等,在使用过程中逐渐向周围环境释放,最长释放期可达十几年。

近年来,随着装饰材料有害气体超标引发人体健康问题案例的增多和媒体的

报道,室内空气品质(indoor air quality, IAQ)问题引起人们的广泛关注。人类约有 87%的时间在室内度过,因此,室内空气质量比室外空气质量更重要,它直接影响人们的健康。室内空气质量低劣可能会引发多种症状,如头痛,眼睛、鼻子或喉咙疼痛,干咳,头晕恶心,注意力分散和疲倦等“病态建筑综合征”(sick building syndrome, SBS)。除此之外,室内挥发性有机污染物还会引起“建筑相关疾病”(building related illness, BRI)和“多种化学污染物过敏症”(multiple chemical sensitivity, MCS)。除身体有不舒适感外,长期处于高浓度的甲醛、苯系物和其他挥发性有机污染物环境中,可以引发癌症、白血病甚至导致死亡。

为此,本书从建立测试方法、分析 VOC 释放特性和影响因子、建立工艺参数与处理材性能的数学模型、优化环保工艺和机理分析等方面着重探讨低分子脲醛树脂强化处理人工林杨木的环保工艺和阻燃处理杨木单板制作胶合板的环保工艺,从而实现从生产源头控制处理材 VOC 和甲醛的释放。

1.1 木材增强、阻燃技术概况

1.1.1 木材增强、阻燃机理

1. 木材增强机理

木材具有一定的渗透性,对于渗透性好的阔叶材,液体可以沿纵向轻易渗透到几米的距离。木材增强处理就是利用木材的多孔特性,通过一定的方法,将增强剂浸渍到木材单元中,如导管分子、木纤维、早晚材管胞。增强剂或对木材物理填充,或与木材产生化学结合,或两者皆有,一方面通过增加单位体积内的木材实质含量,增大木材密度,另一方面利用木材增强剂与木材组分中的活性反应基团发生交联聚合反应,生成的聚合物沉积并填充于细胞腔、细胞间隙、细胞壁,同时封闭了木材结构中的亲水性基团——羟基,从而提高木材的强度和尺寸稳定性。

2. 木材阻燃机理

由于木材和木质材料是由 C、H、O 等元素组成的生物质有机化合物,属于可燃性物质。木材燃烧一般分为以下四个阶段。

(1) 干燥阶段:温度在 150℃ 以下,木材热分解极其缓慢,分解产生的主要气体是 CO₂ 和 H₂O 等,为吸热阶段。

(2) 预炭化阶段:温度在 150~275℃,木材分解缓慢,细胞壁主要化学成分开始变化,释放出 CO、CO₂ 和少量有机挥发物,为吸热阶段。

(3) 炭化阶段(有焰燃烧阶段、热分解阶段): 温度在 $275\sim 450^{\circ}\text{C}$, 木材剧烈热分解, 放出大量的 CO 、 CH_4 等可燃性气体, 生成木炭。此阶段为放热阶段, 且火焰及热能在木材表面快速传播, 木材失重的 80% 在此阶段完成, 是木材燃烧时最危险的阶段。

(4) 煅烧阶段: 温度在 $450\sim 1500^{\circ}\text{C}$, 此时木材热分解已经结束, 木炭开始煅烧, 也是放热阶段。

木材阻燃机理主要有以下五种。

(1) 障碍理论: 阻燃剂如硼砂或硼酸, 在还没有达到木材燃烧温度时便开始熔融, 覆盖在板材表面, 使外部空气(主要是氧气)与板材上火焰隔绝, 同时起到阻止板材产生的可燃性气体外溢的作用, 进而阻止了板材燃烧。

(2) 热理论: 包括隔热、热传导和吸热三种作用。隔热即阻挡热量向木材内部传递, 如阻燃剂受热在木材表面形成熔融的液层、玻璃状隔层或泡沫层, 阻止氧气和隔断热量。热传导即阻燃剂通过提高木材热传导速率, 使热量快速扩散, 阻止木材温度上升。吸热即发生物理和化学变化时阻燃剂吸收大量的热量, 降低木材表面温度, 如金属氢氧化物阻燃剂在高温下可以脱去结晶水, 水分的蒸发吸收大量热量, 进而降低了板材的温度, 延长了达到板材燃烧温度的时间, 从而达到阻燃的目的。

(3) 不燃气体的冲淡作用理论: 阻燃剂如氢氧化镁, 在较低温度下可受热产生水蒸气, 水蒸气稀释了板材产生的可燃气体浓度, 起到阻燃作用。

(4) 自由基捕集理论: 阻燃剂如氯化镁, 在板材燃烧时, 氯化镁受热分解产生氯化氢, 它可以破坏板材燃烧过程中燃烧反应的链增长, 使火焰熄灭, 起到阻燃作用。

(5) 炭量增加理论: 如磷-氮系阻燃剂可以降低板材热分解的开始温度, 同时促进热解产生更多的木炭并减少可燃性挥发性有机化合物的产生, 抑制有焰燃烧。

胶合板的燃烧实质上是单板细胞壁中纤维素、半纤维素和木质素在高温下热分解产生可燃性产物如甲烷等的燃烧。半纤维素在高于 225°C 时开始分解, 在木材三大组分中最不稳定; 在 $250\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时, 木质素逐渐开始分解; 当温度高于 325°C 时, 纤维素也开始热分解。造成木材燃烧的挥发性化合物来自纤维素和半纤维素的热解, 而木炭是木质素的热解产物。胶合板与木材的阻燃理论相似, 区别在于: 胶合板是由木材单板胶合热压而成, 单板之间用脲醛树脂胶黏剂黏结, 胶黏剂中含有氯化铵(固化剂), 使得胶层中含有氮元素和氯元素, 本身具有一定的阻燃性能。

1.1.2 木材增强、阻燃方法

根据木材改性剂是否与木材细胞壁活性基团发生化学反应, 可将木材改性方

法分为物理方法和化学方法。

(1) 木材物理改性方法是指采用无机物或者纳米材料填充于木材细胞中，一般采用溶胶-凝胶法、原位插层合成法、注入填充法、共混法等，形成木材/无机纳米复合材料。

(2) 木材化学改性方法是指采用某些化学改性剂在加热、催化或者辐射等外界条件下与木材组分中的活性基团发生聚合反应，形成共价键结合，改变木材的化学结构与组成，从而改善或提高木材的某些性能。

根据改性剂进入木材的方式不同，可以分为常压浸渍和加压浸渍两种。

(1) 常压浸渍就是在常温或加热条件下将木材浸泡在液体改性剂中，改性剂沿着木材的各切面同时进入到木材结构单元中。这种方法设备和工艺简单，成本投入小，但改性剂进入木材的速度缓慢，同时要求改性剂的黏度尽可能低。

(2) 加压浸渍是将经过干燥后的木材放入浸渍罐中密封，通过加压泵或空压机加压，利用木材内外压力差，将改性剂注入木材内部。目前，木材改性行业常用的方法就是真空-加压浸渍法，其设备结构示意图如图 1-1 所示。真空-加压浸渍法就是将木材置于高压罐内，首先抽到一定的负压，目的是抽掉木材细胞腔内的气体，以便改性剂浸渍渗入，然后将改性剂溶液引入处理高压罐内，保证木材被改性剂淹没覆盖，最后通过加压装置向高压罐内施加一定的压力，将改性剂溶液浸渍到木材内部。该方法可以有效地将改性剂浸渍到木材内，但设备成本高，处理材尺寸受设备限制。

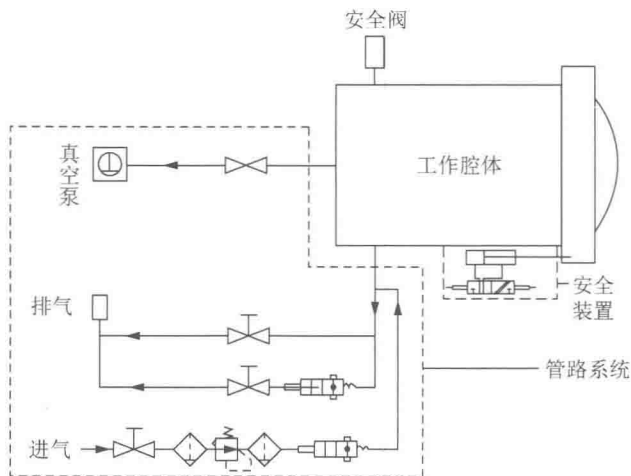


图 1-1 真空-加压浸渍设备结构示意图

随着木材阻燃技术的深入研究,除了真空-加压浸渍主流方法外,其他加压处理方法也随之开发,如振荡加压、超声波处理、脉冲加压、离心转动处理、压缩前处理、连续热压辊加压、高能喷射等。木材改性方法的研究,推动了木材改性行业的快速发展。

1.1.3 木材用增强树脂和阻燃剂

1. 木材用增强树脂

树脂增强处理木材是采用水溶性低相对分子质量树脂浸渍木材,使木材既保留原有的优良品质,又能弥补木材的天然缺陷。浸渍到木材中的低相对分子质量树脂,在高温下固化,生成的聚合物不仅填充了木材内的空隙,起到增重、增容木材的作用,而且树脂的活性官能团会与木材组分中的某些官能团发生交联反应,并沉积于木材细胞壁内,从而提高木材的强度与尺寸稳定性。

1) 酚醛树脂

酚醛树脂具有良好的抗缩率、耐老化性能和防水性能。利用低相对分子质量酚醛树脂增强处理日本雪松后,采用扫描电子显微镜(简称扫描电镜,SEM)和X射线电子探针微区分析法研究了树脂在木材内的渗透情况,结果表明,相对分子质量为290~470的酚醛树脂可以进一步渗透到木材细胞壁。刘君良对酚醛树脂预聚物处理固定木材压缩变形机理进行研究,认为酚醛树脂预聚物的羟甲基与木材细胞壁物质的羟基发生聚合反应,形成共价键结合,从而提高木材的力学强度,同时赋予木材良好的防腐性能并改善了木材的尺寸稳定性。然而,酚醛树脂增强处理的木材存在材色加深和游离酚释放的问题,严重限制了强化处理材的应用范围。

2) 脲醛树脂

与其他树脂相比,脲醛树脂生产成本低、材料易获取、制备简单,是木材改性研究中常用树脂之一。脲醛树脂增强处理木材,是利用羟甲基脲与木材中纤维素、半纤维素、木质素中的羟基发生聚合反应,以及羟甲基脲自身发生聚合反应,形成网状交联结构,从而提高木材的力学性能,降低木材中亲水性基团羟基的含量,改善木材的尺寸稳定性,其反应方程式如图1-2所示。然而,脲醛树脂由于本身存在游离甲醛,因此,材料在加工和使用过程中会释放出大量的甲醛,同时,固化后的树脂结构也会随着时间的延长和外界条件的变化发生改变,进一步释放甲醛,从而污染室内环境。

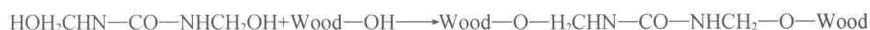


图 1-2 羟甲基脲与木材之间的反应

3) 三聚氰胺甲醛树脂

三聚氰胺甲醛树脂也是一种常见的木材增强用树脂，具有色浅、耐水、化学性质稳定等特点。三聚氰胺甲醛树脂是三官能度的 *N*-羟甲基类化合物，易与木材的活性基团发生反应，其反应方程式如图 1-3 所示。

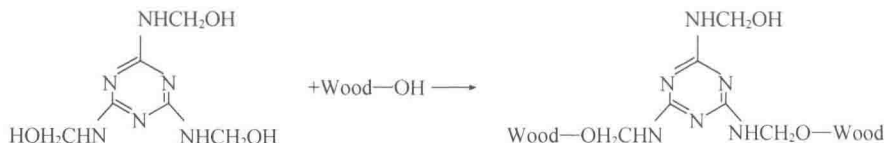


图 1-3 三羟甲基三聚氰胺与木材之间的反应

4) 异氰酸酯树脂

在弱碱条件下，异氰酸酯树脂与木材中的羟基发生化学反应，生成氨基甲酸酯键，反应方程式见图 1-4。利用异氰酸酯增强木材，具有处理材力学强度高、尺寸稳定性好、抗生物侵害性能好、无游离甲醛和游离苯酚污染等优点，但生产成本高。



图 1-4 异氰酸酯与木材之间的反应

2. 木材用阻燃剂

按阻燃剂成分所属化合物类型，可将胶合板阻燃剂分为无机阻燃剂和有机阻燃剂两种。

1) 无机阻燃剂

无机阻燃剂是最早被用来处理木材以降低木材易燃性的一种阻燃剂。这种阻燃剂的优点在于原料来源广泛、价格低廉、生产工艺简单，至今仍被应用于木材阻燃处理。现在应用较多的是磷-氮系复合木材阻燃剂和磷-氮-硼系复合木材阻燃剂，这两类阻燃剂充分发挥了不同阻燃元素混合使用的协同作用，使阻燃剂的用量减少，并且无毒无害，对处理材的材性影响较小，缺点是阻燃剂自身存在一定的吸湿性使处理材尺寸不稳定，且易从木材中析出使得阻燃效果随着时间延长而变差。

最新一代的无机阻燃剂通过增大阻燃剂分子的体积或是能与处理材内部成分发生反应生成稳定的化合物以解决无机阻燃剂易析出的缺点，从而达到处理材可以长时间保持良好阻燃效果的目的。

2) 有机阻燃剂

有机阻燃剂发展较快，主要由含磷元素、氮元素和硼元素的有机化合物（如

尿素、硼酸、双氰胺和三聚氰胺等)反应制得,被广泛用于木质材料阻燃。现在市场上常用的有机木材阻燃剂主要是以羟甲基化处理的氨基化合物为主,与无机阻燃剂相比,此类阻燃剂降低了阻燃剂分子在木材内部的迁移和析出,但由于原料中要用到甲醛,阻燃处理会带来一定的甲醛释放;另外,经过有机阻燃剂处理的板材,酸性降低,在热压时的湿热环境中促进了木材的分解,降低了板材的强度。

目前有机阻燃剂的研究主要追求一剂多效的效果,这类阻燃剂的特点是低甲醛释放,与未处理材有相近的吸湿性,同时兼具防腐防虫、阻燃和尺寸稳定特性。

1.1.4 增强阻燃处理材性能

1. 增强处理材性能

研究表明,通过增强处理,木材的尺寸稳定性、力学性能、防腐性能显著提高。Furuno 等用低相对分子质量酚醛树脂浸渍处理木材,处理材尺寸稳定性显著提高。Deka 用脲醛树脂浸渍木材获得增重率(weight percent gain, WPG)为 33.8% 的处理材,与未处理材相比,其抗弯强度(modulus of rupture, MOR)和弹性模量(modulus of elasticity, MOE)分别提高了 21%和 5.62%。罗建举等通过缓冲加压方式将脲醛树脂浸渍到木材中对木材进行功能性改良,研究发现处理材吸湿和吸水的尺寸稳定性显著提高,材质明显增强。岳孔等对酚醛树脂改性后的速生杨木进行耐腐试验,结果显示:处理材 8 周后的失重率均小于 2%,明显小于素材,说明酚醛树脂可以显著提高木材的耐腐性能。

2. 阻燃处理材性能

因阻燃剂组分和阻燃机理不同,故不同种类阻燃剂对木材的阻燃和抑烟效果存在差异,且对木材的力学强度、材色、尺寸稳定性、胶合涂饰等性能的影响也不尽相同。王清文用研发的 FRW 木材阻燃剂处理木材后,显著降低木材热量的释放,促进木材碳化,具有明显的抑烟作用;FRW 木材阻燃剂不影响材色,有所改善木材尺寸稳定性;除冲击韧性有所降低外,FRW 阻燃木材的抗弯强度、顺纹抗压强度和硬度等主要力学性能指标比素材均有所提高。刘燕吉等用以磷-氮为主成分的 WFR 系列阻燃剂处理橡胶木胶合板,产品达到了建筑材料难燃 BI 级,胶合强度不下降,且处理试样对橡胶木常见表面霉菌有一定防治效果,但阻燃处理橡胶木胶合板的吸潮性均有所提高。吴玉章等用磷酸盐和硼化物处理人工林杉木、杨木和马尾松木材,发现磷酸二氢铵对降低木材的释热性能效果显著,硼化物对木材的抑烟效果作用明显。Grxea 等利用氢氧化镁、聚磷酸盐、磷酸氢二铵处理木材发现:对木材而言,最有效的阻燃剂是磷酸盐、硼酸、氯化锌、硫酸盐,但

是它们都会降低木材强度, 其中, 磷酸对强度影响最大, 磷酸二氢铵对强度影响较小。

1.2 研究现状

1.2.1 国外研究现状

1. 木材增强处理

1964 年, Stamm 就开始做实木密实化处理研究, 利用浓度超过 10% 的水溶性酚醛树脂处理实木, 并在 130℃ 下将实木压缩一小时, 发现压缩变形几乎完全被固定, 在扫描电镜下观察处理材切片, 没有发现残留的酚醛树脂。通过对压缩处理材的力学性能测试, 发现实木压缩率为 62.5% 时, 处理后杨木的硬度比素材提高了 3 倍。Rowell 和 Ryu 以酚醛树脂浸渍处理实木, 研究发现: 与未处理材相比, 经酚醛树脂处理后的木材的尺寸稳定性和抗生物侵害性得到显著提高。Deka 等用脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂和酚醛树脂处理阔叶材, 测得增重率为 31%~33%, 相对于未处理材, 处理材 MOR 提高了 7.5%~21.02%, MOE 提高了 9.50%~12.18%。1991 年, Feist 和 Rowell 对杨木心材采用乙酰化、甲基丙烯酸甲酯浸渍聚合和先乙酰化再用甲基丙烯酸甲酯浸渍聚合三种处理方法进行对比研究; 1994 年, Lawniczak 研究了密度和树干位置对苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯浸渍性能的影响, 发现密度和树干位置对苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯的浸渍性能有不同程度的影响。

2004 年, 日本京都大学 Shams 等用浓度为 20% 的低相对分子质量酚醛树脂水溶液浸渍处理的日本柳杉, 当木材增重率达到 60.8% 后, 对木块进行热压处理, 木材密度由未处理材的 $0.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高到了 $1.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 与未处理材 MOE 和 MOR 相比, 处理材的 MOE 和 MOR 分别提高了 7 倍和 10.37 倍。2005 年, Yildiz 等分别用苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、St/MMA 对白杨进行全浸渍、半浸渍、四分之一浸渍处理, 发现同时使用苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯时得到的处理材在压缩强度和静曲强度方面强于单独使用其中某一种时得到的处理材。

了解被浸渍到木材里的树脂是怎样渗透的以及最终又是怎样在木材内部分布对于改进浸注技术是至关重要的。Furuno 用扫描电镜和 X 射线电子探针微区分析法测试低相对分子质量酚醛树脂在处理后的日本雪松结构中的分布状态, 研究发现: 可进一步渗透到木材细胞壁中的树脂相对分子质量为 290~470。这些进入木材细胞壁的树脂固化后改善了木材的尺寸稳定性和抗生物侵害性。Smith 和 Bolton 采用扫描电镜-能量色散 X 射线联用分析方法测试了酚醛树脂和脲醛树脂各自在木材细胞壁中的分布情况。Buckley 运用了 X 射线显微镜法实时跟踪了解了异氰

酸酯在木材中的渗透,研究了其渗透机理。Gindl 和 Rapp 通过电子能量损失谱(ELS)和紫外显微镜结合的方法,实时跟踪检测了三聚氰胺树脂的渗透性能。

2. 木材阻燃处理

木材阻燃技术具有悠久的历史,公元前4世纪,古罗马人就用醋液、明矾溶液浸渍木材以提高木材的阻燃性能。古希腊、古埃及和古代中国也用海水、明矾和盐水浸渍处理木材制作阻燃材。到17~18世纪,已开始有获得专利的阻燃剂和处理方法,并且于19世纪末在欧美得到工业化发展。

1995年,Nair等利用超声波辅助花旗松与美国西部黄松试材加压浸渍阻燃处理,发现超声波处理的药剂吸收量优于常规处理,有利于溶液向木材结构内部渗透。1996,Patrick等也采用超声波技术浸注处理木材,发现液体在木材内的流动性增强,且吸收量也增加。2002年,Randoux等介绍了紫外线(UV)辐射技术在木材阻燃方面的应用,发现经过UV辐射,木材表面形成的惰化层具有阻燃作用。

2003年,Liodakis等研究了磷类阻燃剂磷酸氢二铵和硫酸铵对地中海白瑞木和地中海黄连木的阻燃作用,发现磷类阻燃剂可以延长木材的点火时间,使热解剩余物增加,特别是在温度低于530℃时效果更显著。此后,Branca等分别用磷酸氢二铵和硫酸铵作阻燃剂,研究了处理材在燃烧中挥发物的释放量和释放的热量,发现处理材燃烧过程中的挥发物释放量减少,处理材的释放热也减少。

2005年,Lewin等通过真空-加压浸注法将酸化的溴酸盐-溴化物溶液注入木材中,制备耐久性阻燃木材,研究发现该法不影响木材的机械性能,且能提高处理材耐漂洗、老化、储存和霉菌侵蚀性能,并降低木材的吸水性和溶胀性。

2006年,Ayrilmis等用硼类阻燃剂硼酸(BA)和硼砂(BX)作阻燃剂处理单板制作胶合板,研究发现:3%BX处理的胶合板表面最光滑,6%BA处理的胶合板表面最粗糙。2007年,Ayrilmis又用BX、BA作阻燃剂喷涂到松木和山毛榉木质纤维上制作中密度纤维板发现:与未经阻燃剂处理的板材相比,处理后的板材内结合强度明显下降。同期,Kartal等指出硼、磷化合物作为木材阻燃剂不但增强其阻燃性能,而且具有防腐、杀虫效用。Baysal等研究发现:经BA和BX阻燃处理的木材,其燃烧时质量损失最小,且BA与BX具有良好的协同效用。

除对传统阻燃处理方法、阻燃剂种类、阻燃材料性能等方面的研究外,现阶段研究还将纳米技术、离子辐射等新技术运用到木质材料阻燃中,使木质材料阻燃技术得到新发展。Giannelis研究了超细化纳米阻燃剂对提高材料阻燃效率的作用。Blantocas等研究了低能氢离子雨(LEHIS)辐射下木材阻燃性和疏水性性能的变化,发现经处理的木材表面在燃烧初期煤烟积累较少,从而说明

其具有较小的可燃性,木材阻燃时间也相对增加,且 LEHIS 处理也明显抑制了木材的吸湿性。

3. 木制品 VOC 释放及控制

瑞典发表的人造板和锯材 VOC 释放研究报告显示:锯材的主要挥发成分为萜类,占 VOC 总量的 81%,它们多存在于木材的组分中,高聚合醛类只占总挥发物的 1%,主要是己醛。锯屑所释放的总挥发性有机化合物(total volatile organic compound, TVOC)的浓度远远低于锯材的释放量,其中萜类占总含量(质量分数)的 20%~22%,醛类占 27%~32%。由此可见,木材本身的抽提物,如单宁萜类化合物,在木材干燥阶段极易挥发,同时,由于木材组分自身没有高浓度的醛,因而判断它是木材在干燥过程中受热降解而产生的。1992 年, Sundin 等研究了木材的 VOC 释放,发现木材本身释放的 VOC 中萜类化合物占 80%,醛类占 1%。1998 年, Risholm-Sundman 等实验中发现:除甲醛外,木材自身能够释放出大量的萜烯类物质和有机酸物质,且木材树种对 VOC 释放量有显著影响,此研究结果认证了 Sundin 的结论。木材自身所释放的大多数 VOC 对人体是无毒害作用的,如萜烯类化合物,甚至有些有机化合物对人体有保健作用,但个别人群会对其中的某些成分有过敏反应,出现皮肤、眼睛、呼吸道刺激症状和过敏性疾病。这也是目前德国和法国人造板有害气体释放限定标准中对萜烯类化合物释放量进行限定的原因。2004 年, AgBB 和 AFSSET 列出了与人体健康相关的多种 VOC 最低感量值(lowest concentration of interest, LCI),规定在环境舱中循环第 3 天的 TVOC 浓度不超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,第 28 天 TVOC 浓度不超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的产品,且 $R = \sum C_i / \text{LCI}_i \leq 1$ 的产品为合格产品。其中, α -蒎烯、 β -蒎烯、3-蒎烯、柠檬烯的 LCI 值都为 $2.000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

在对木材释放挥发性有机化合物种类的研究基础上,学者还对 VOC 释放成因更为复杂的人造板 VOC 释放种类和控制技术进行研究。目前,大量的研究证实,树种、含水率、干燥温度和生产工艺都会影响木材以及人造板的有机挥发物的散发。Gardner 和 Wang 研究了热压过程中人造板 VOC 释放,发现热压温度、热压时间、胶种、树种的改变对 VOC(以乙酸、甲醛及萜烯类物质为主)释放种类有不同程度的影响。Makowski 和 Ohlmeyer 研究了干燥温度和热压时间对欧洲赤松定向刨花板 VOC 释放量的影响,认为干燥温度对醛类浓度的变化影响更为明显;延长热压时间可以降低萜烯的释放量,但加速了挥发性醛类的形成;高热压温度(260°C)会导致萜烯的释放量减少,以及醛类的初始释放量降低,且醛类的形成过程也会发生改变;表面平滑的定向刨花板萜烯的释放量较低。

除了从源头控制木质复合材料 VOC 释放量外,针对木质材料引起室内空气质量污染问题,也有很多关于使用物理、化学方法对外部空气中 VOC 吸附、降

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com