

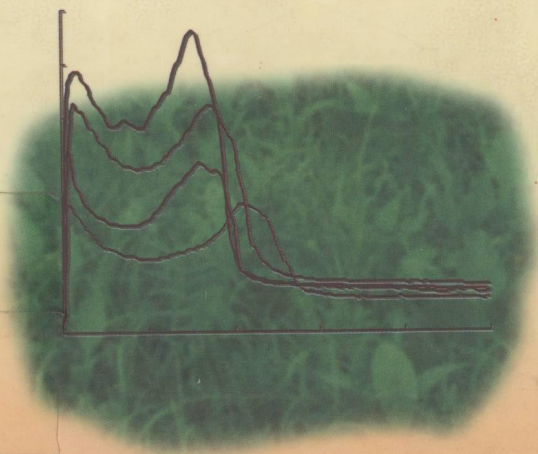
东北林业大学出版基金资助出版

工艺学原理

中国林业青年科学家著作丛书

木材阻燃

王清文 著
李 坚 审



中国林业青年科学家著作丛书

木材阻燃工艺学原理

王清文 著
李 坚 审

东北林业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

木材阻燃工艺学原理/王清文著. - 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2000. 3 (中国林业青年科学家著作丛书)

ISBN 7-81076-044-0

I. 木... II. 王... III. ①阻燃剂-工艺学②木材-保护-阻燃剂 IV. S767.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 19331 号

责任编辑: 袁俊琦 卜彩虹

封面设计: 曹 晖



NEFUP

中国林业青年科学家著作丛书

木材阻燃工艺学原理

Mucaizuran Gongyixue Yuanli

王清文 著

李 坚 审

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

黑龙江省教委印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 5.875 字数 150 千字

2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—600 册

ISBN 7-81076-044-0

S·253 定价: 18.00 元

内 容 提 要

本书是对近十余年来国际木材阻燃研究的科学总结,结合 FRW 木材阻燃技术研究与开发的全过程,从木材阻燃剂、木材阻燃处理技术、木材阻燃剂和阻燃木材性能评价及木材阻燃机理等方面,重点论述了木材阻燃工艺学的基本理论和研究方法。

本书可供木材科学与工程、木材保护及阻燃科学等领域的研究人员、工程技术人员及高等院校有关专业师生学习与参考。

序

祖先“钻木取火”点燃了人类生命的火花,使人间充满了生机和活力。但火也给人类带来了不幸和灾难,关键在于与人类生活相伴的木材、木质复合材料及其制品具有可燃烧性。为了抵御由于火引起的灾害,人们从不同的角度、采取诸多方法,一直在做着艰辛的努力。

作者在从事《国际先进农业科学技术》引进项目——《木材阻燃与防护技术》的研究过程中,收集、阅读了大量前人研究成果,勇于实践,锐意创新,夜以继日地进行科学探索,初步解决了木材阻燃关键技术难题,设计并合成了新型木材阻燃剂FRW。这种阻燃剂具有:优异的阻燃与抑烟性能,可在较低的载药率下制造B₁级阻燃木质材料;基本不吸湿而使木质材料的尺寸稳定性有所改善;良好的防腐朽和抗白蚁性能,适于在湿热和受白蚁灾害地区使用;对木质材料的物理力学及加工性能无不利影响,可用于各种室内阻燃应用场合;对人和哺乳动物无毒,在生产和使用过程中不污染环境;生产成本较低、技术成熟、操作稳定等优点,适于在工业生产中应用。这将为我国木材阻燃处理技术增添新的奇葩。

该书融多学科知识为一体,理论与实践相结合,科学实验与近代分析相结合,发明和创立了一剂多效的新型木材阻燃剂及木材阻燃处理技术,深化了对木材阻燃机理的认识,从而为我国木材阻

燃工艺学知识文库又增添了新的内容。

谨以此书献给中国木材科学工作者。

中国林学会木材科学学会理事长 李 坚

1999.11.4

引 言

火的使用是人类早期文明的重要标志,木材的利用折射着人类的进步史,木材与火推动了人类社会的发展。然而不幸的是,千百年来木材火灾也给人类带来无数灾难,而随着社会经济的发展,木材火灾所造成的损失越来越大。因此,木材火灾的预防早已引起人们的注意,并且日益受到社会各界的关注。将木材用矾溶液处理以提高其防火性能的技术早在公元前就已投入应用。20世纪30年代,把可燃的木材改良转化为难燃材料的木材阻燃技术引起工程技术和学术界的兴趣;近年来,由于先进分析仪器的应用和相关科学技术领域的进步,木材阻燃领域的理论和技术研究取得明显进展。木材阻燃作为木材科学和阻燃科学的重要组成部分,作者认为,研究木质材料的燃烧性能和阻燃规律的一门新兴的综合性、交叉性技术学科——“木材阻燃学”目前已经基本形成,其主要依据是:(1)木材阻燃学有其特有的重要研究对象:木质材料的阻燃;(2)已经具备了以热分析技术、光波谱技术、色谱技术和电子显微镜技术为代表的研究手段;(3)初步形成了木材阻燃技术和理论体系。

木材阻燃学的主要研究内容是:(1)木材阻燃剂的合成、制备与性质; (2)木材阻燃处理技术; (3)阻燃木质材料的性能评价; (4)木材阻燃机理。 ✓

木材阻燃学的现状和主要特点可概括为以下几个方面:(1)理论远远落后于实践,阻燃木材的应用历史悠久,但木材阻燃理论远

未达深入和完善,对实践的指导作用有限;(2)面对的研究对象——木材与火,是最复杂的物质材料和化学物理过程,二者的结合,即木质材料的燃烧和阻燃规律,无疑是科学技术难题;(3)木质材料的结构、性质、加工方法和工艺条件与合成高分子材料存在质的差别,因此木材阻燃剂和木材的阻燃处理技术有其特殊性,以水溶性阻燃剂浸注木材或将阻燃剂混合于胶粘剂中,是木质材料的代表性阻燃处理方法;(4)木材是一种相对廉价的天然材料,阻燃木质材料用途广泛而用量巨大,其应用场合多为人员密集或常常与人体接触之处,因此,木材阻燃剂和阻燃木材不仅要廉价高效,而且在生产和使用过程中不能危及人身健康和污染环境。

木材阻燃学的内容十分丰富,文献庞杂,本书主要取材于木材阻燃学中工艺学方面的研究成果。本书主要阐述近十余年来木材阻燃领域的研究进展,重点结合由东北林业大学李坚教授主持的国际先进农业科学技术引进项目《木材阻燃与防护技术》研究的新成果,包括以FRW为代表的新型木材阻燃剂和阻燃木材的实验室研究及工程化研究成果、阻燃剂和阻燃木材的评价方法,论述FRW木材阻燃剂的阻燃机理。

限于作者的学识,谬误在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

1999年11月

目 录

1 木材阻燃剂	(1)
1.1 木材阻燃剂研究动态	(2)
1.1.1 木材阻燃剂的生产应用及研究现状	(3)
1.1.2 木材阻燃剂的发展趋势	(11)
1.2 FRW 木材阻燃剂的实验室合成.....	(12)
1.2.1 FRW 木材阻燃剂合成的技术路线.....	(12)
1.2.2 FRW 木材阻燃剂合成的实验方法.....	(13)
1.2.3 FRW 木材阻燃剂合成的实验结果与讨论.....	(17)
1.3 FRW 木材阻燃剂工程化研究.....	(24)
1.3.1 FRW 木材阻燃剂合成工业化试验装置的设计 ...	(25)
1.3.2 GUP 合成工业化试验结果	(27)
1.3.3 FRW 木材阻燃剂合成工业化试验结果.....	(28)
2 木材阻燃处理技术	(30)
2.1 常用的木材阻燃处理方法	(30)
2.1.1 阻燃剂浸注法	(30)
2.1.2 阻燃剂机械添加法	(32)
2.1.3 化学改性法	(32)
2.2 木材的 FRW 阻燃处理实验室方法	(32)
2.2.1 实验材料和仪器设备	(33)
2.2.2 木材的 FRW 阻燃处理工艺	(33)
2.2.3 木材 FRW 阻燃处理的影响因素	(37)

2.3	FRW 木材阻燃处理技术工程化研究·····	(43)
2.3.1	FRW 木材阻燃处理工业化试验装置的 设计 ·····	(43)
2.3.2	FRW 木材阻燃处理工业化试验装置的 操作要点 ·····	(43)
2.3.3	FRW 木材阻燃处理的工业化试验·····	(45)
3	木材阻燃剂和阻燃木材性能评价 ·····	(50)
3.1	阻燃性能 ·····	(50)
3.1.1	FRW 阻燃木材的难燃性和发烟性能·····	(51)
3.1.2	燃烧和阻燃性能的综合评价 ——锥形量热仪法 ·····	(55)
3.2	阻燃木材的物理力学性能 ·····	(86)
3.2.1	阻燃木材的吸湿性和尺寸稳定性 ·····	(86)
3.2.2	阻燃木材的颜色 ·····	(94)
3.2.3	阻燃木材的力学性能 ·····	(99)
3.2.4	阻燃木材对金属的腐蚀性 ·····	(103)
3.3	阻燃木材的工艺性能 ·····	(107)
3.3.1	阻燃木材的涂饰性能 ·····	(107)
3.3.2	阻燃木材的胶合性能 ·····	(111)
3.4	阻燃木材的抗生物破坏性能 ·····	(113)
3.4.1	阻燃木材的防腐朽性能 ·····	(113)
3.4.2	阻燃木材的抗白蚁性能 ·····	(116)
3.5	木材阻燃剂及阻燃木材的毒性 ·····	(124)
4	木材阻燃机理 ·····	(126)
4.1	木材阻燃机理的研究动态 ·····	(127)
4.1.1	木材燃烧 ·····	(127)
4.1.2	木材热解 ·····	(128)
4.1.3	木材阻燃机理 ·····	(129)

4.2 FRW 木材阻燃剂和阻燃木材的热分析·····	(130)
4.2.1 实验方法·····	(130)
4.2.2 热重分析(TG、DTG)实验结果及讨论·····	(131)
4.2.3 差热分析(DTA)实验结果及讨论·····	(138)
4.3 FRW 阻燃木材的 CONE 实验研究·····	(141)
4.3.1 热辐射功率·····	(142)
4.3.2 热释放速率 <i>RHR</i> ·····	(143)
4.3.3 总热释放量 <i>THR</i> ·····	(145)
4.3.4 有效燃烧热 <i>EHC</i> ·····	(147)
4.3.5 质量损失速率 <i>MLR</i> ·····	(148)
4.3.6 烟比率 <i>SR</i> 及比消光面积 <i>SEA</i> ·····	(149)
4.3.7 烟气中的 CO 和 CO_2 ·····	(151)
4.3.8 质量变化 <i>Mass</i> 及成炭率·····	(154)
4.4 FRW 阻燃木材成炭过程的显微 FTIR 研究·····	(155)
4.4.1 实验方法·····	(155)
4.4.2 实验结果及讨论·····	(156)
4.5 FRW 阻燃木材等温热解的 GC-FTIR 研究·····	(159)
4.5.1 实验方法·····	(160)
4.5.2 GC 分析结果及讨论·····	(161)
4.5.3 FRW 阻燃木材的 GC-FTIR 分析结果及讨论·····	(163)
4.6 FRW 木材阻燃剂的阻燃机理研究·····	(165)
4.6.1 FRW 木材阻燃剂的热分解·····	(165)
4.6.2 FRW 木材阻燃剂的物理作用·····	(167)
4.6.3 FRW 木材阻燃剂的化学作用·····	(167)
4.6.4 FRW 木材阻燃剂的阻燃机理·····	(171)
参考文献·····	(173)

1 木材阻燃剂

木材是一种主要由纤维素、半纤维素和木质素三种天然有机高分子构成的多孔性复杂天然有机物质,其特点是:在通常的加工和使用条件下不溶解、不熔融,因而加工方法不同于合成高分子;分子中含有大量的羟基和羟甲基等含氧极性基团,因而吸湿性强、尺寸稳定性差;除易燃外尚有易腐朽和易化学降解的缺点。木材的上述特点决定了木材(或其他纤维素类材料)阻燃剂的主流品种都是水溶型产品,主导添加方法是浸注法。木材也是一种价廉物美、生物学和环境学特性优异而深受人们喜爱的材料。因此,作为一类特性材料,阻燃木材不仅要具有阻燃性能而且应该基本保留木材的原有优良性能。理想的木材阻燃剂应该具有如下特点:

1)阻燃效力高,既能阻止有焰燃烧,又能抑制阴燃(无焰燃烧、红热燃烧);

2)阻燃剂本身无毒,在生产和使用过程中不污染环境;阻燃木材的热解产物应少烟、低毒、无刺激性和无腐蚀性;

3)阻燃性能持久,在使用过程中不发生热、光分解,不易水解和流失;

4)吸湿性低,阻燃木材的尺寸稳定性好;

5)木材的物理力学性能和工艺性能基本不受影响;

6)具有防腐、防虫性能;

7)木材的视觉、触觉和调节等环境学特性基本不受影响;

8)成本低廉,来源丰富,易于使用。

虽然完全满足上述要求的完美的阻燃剂目前还没有出现,但是根据使用场合的不同,具有某些突出优点的阻燃剂,如 Dricon、FRW 等,也能够满足使用要求,成为有实用价值的优秀木材阻燃剂产品。

1.1 木材阻燃剂研究动态

木材阻燃史可追溯到人类的早期文明时代。为了防火,古罗马人使用在醋与石灰的混合物池中浸渍过的木材制造战船和建造房屋。在 1638 年,也是为了防火,意大利剧院里布景用的颜料都是与石灰或石膏混合使用的。1735 年,Jonathan Wyld 关于采用硫酸铝、硫酸铁和硼砂的混合物作为阻燃剂的技术获得英国专利。1821 年,盖·吕萨克完成了关于阻燃剂应用的系统研究,这是系统研究阻燃剂的最早文献。其后,相继发现一系列含有卤素、磷、氮、硫、硼以及金属的化合物或混合物具有阻燃作用。当两种具有阻燃作用的化合物同时使用时,其观察到的效果可能是各自单独使用实测结果的相加,称加合效应(additive effect);也可能高于各自作用的和,称协同效应(synergistic effect);还可能低于各自作用的和,称反协同效应(antagonistic effect)。由于利用阻燃协同效应不仅可以降低阻燃剂的用量,有利于降低成本,而且也能减弱阻燃剂对材料其他性能的不利影响,因此,现代实用的阻燃剂绝大多数都是充分利用阻燃协同作用、含有多阻燃元素的复合型阻燃剂。

木材阻燃剂各种各样,为便于研究常按照阻燃剂的某一特点将其分类。在大多数情况下,多数学者按阻燃剂的下列特点进行分类:①基本化学性质(无机、有机等);②含有的阻燃元素或阻燃元素的组合(磷、氮、卤素等);③材料中加入阻燃剂的方法(添加型、反应型);④化合物类型(酸、碱、醚、酯、氧化物、氢氧化物、盐等);⑤作用机理(物理作用或具有化学活性的阻燃剂、气相作用或

1 木材阻燃剂

凝聚相作用阻燃剂);⑥阻燃作用的耐久性(耐光、热、化学品和水等)。在研究探讨具体问题时究竟采用何种分类方法,取决于问题的性质,比如在研究反应机理时,按阻燃剂的作用机理分类往往是方便的。实用上人们往往采用综合分类方法。

1.1.1 木材阻燃剂的生产应用及研究现状

1.1.1.1 木材阻燃剂生产应用

木材阻燃剂虽然种类繁多,但是真正投入实际应用的品种并不很多。随着社会的进步,人们对木材阻燃剂的要求已从最初的侧重于阻燃本身,向全面考虑阻燃、发烟、材性、环境特性、附加性能(如防腐、防虫等)和经济性的综合方向发展,有关的法规和标准对木材阻燃剂的要求趋向严格,这使得木材阻燃剂新品种的开发生产难度越来越大。

1)木材阻燃剂产品标准。为了规范阻燃木材及木材阻燃剂的生产,近年来发达国家开始注重木材阻燃剂产品标准的制定,其中有代表性的产品标准,如美国木材防腐协会(American Wood - Preserver's Association, 缩写 AWPA)标准《AWPA P17-98》。该标准中仅包括两个木材阻燃剂配方,即 FR-1 和 FR-2。此二种配方均为木材加压处理用水基型阻燃剂,其具体的标准分别如下:

(1)FR-1

①FR-1 阻燃剂处理液或浓缩物应具有下列化学配比(质量分数):

脒基脲磷酸盐	70%
硼酸	30%

②FR-1 浓缩物或处理液化学配比(质量分数)的波动必须在下列范围之内:

	最小	最大
脒基脲磷酸盐	67%	73%
硼酸	27%	33%

③FR-1 阻燃剂处理液的 pH 值范围应在 2.5 至 4.5。

④在 FR-1 阻燃剂处理液中,硫酸盐或卤化物的质量分数应低于 0.1%。

⑤检验阻燃剂是否符合以上各项要求的实验应按 AWPA 的有关标准实验方法进行。

注:FR-1 于 1996 年列入 AWPA 标准。

(2)FR-2

①作为浓缩物或处理溶液,FR-2 阻燃剂应具有如下的化学配比(质量分数):

磷酸盐(按 P_2O_5 计)	57.8%
硼酸(按 H_3BO_3 计)	18.3%
氨(按 NH_3 计)	23.9%

②FR-2 浓缩物或处理液化学配比(质量分数)的波动必须在下列范围之内:

	最小	最大
磷酸盐(按 P_2O_5 计)	54%	61%
硼酸(按 H_3BO_3 计)	15%	21%
氨(按 NH_3 计)	21%	27%

③FR-2 处理液的 pH 值范围应在 6.0 至 7.4。

④在 FR-2 阻燃剂配方中,硫酸盐或卤化物的质量分数应低于 0.1%。

⑤检验阻燃剂是否符合上述要求的实验,应按照 AWPA 的标准方法(AWPA 标准 A2,方法 1、3、9;AWPA 标准 A21)进行。

注:FR-2 于 1997 年列入 AWPA 标准。

2)几种重要木材阻燃剂简介。目前在国际上,尤其是在北美洲,商用木材阻燃剂的主流产品基本采用水基型磷-氮-硼复合体系。从以下几种当前国际上木材阻燃剂的主导品种的介绍,可了解木材阻燃剂的生产和应用现状。

1 木材阻燃剂

(1) Dricon 木材阻燃剂。Dricon 是美国 Hickson 公司生产的木材阻燃剂及阻燃木材的商标。Dricon 木材阻燃剂属 AWWPA 标准 FR-1 型阻燃剂,由 Hickson 公司独家生产,分销到位于美国 15 个州及加拿大的 17 家木材处理厂用于生产阻燃木材,此外在马来西亚等国也有销售。这 17 家应用 Dricon 阻燃剂生产阻燃木材的企业是:

Bakersfield 太平洋木材防腐公司	(加利福尼亚州)
伊利诺斯 John A. Biewer 公司	(伊利诺斯州)
南方木材处理公司	(肯塔基州)
东北木材处理公司	(马萨诸塞州)
John A. Biewer 木材公司	(密执安州)
Steward 木材公司	(明尼苏达州)
东北木材处理公司(Northeast Treaters)	(纽约州)
克利夫兰木材防腐公司	(俄亥俄州)
俄亥俄 John A. Biewer 公司	(俄亥俄州)
消费者木材防腐公司	(宾夕法尼亚州)
Cox 木材防腐公司	(南卡罗莱纳州)
Dean 木材公司	(德克萨斯州)
犹他木材防腐公司	(犹他州)
木材防腐公司	(弗吉尼亚州)
室外用木材公司	(华盛顿州)
Quality 木材处理公司	(威斯康星州)
Trent 木材处理有限公司	(加拿大)

Dricon 木材阻燃剂的合成是按照美国专利(US 4 373 010)方法进行的。该专利采用双氰胺与磷酸和水的部分反应(不完全反应)产物(主要成分为脒基脲磷酸盐)同硼酸复配而制得阻燃剂。将双氰胺的水溶液预热至 80 ℃,在搅拌下于 30 min 内加入与双氰胺等摩尔的磷酸,控制反应温度为 70~90 ℃(最佳温度 80 ℃),

保温搅拌,至反应物双氰胺和磷酸有 5%~20% 的剩余时终止反应。反应产物的处理方法有两种:一种方法是,在反应产物中加入硼酸并搅拌至完全溶解,然后稀释至一定浓度,再冷却得到阻燃剂浓缩溶液或处理溶液产品。另一种方法是,将反应产物(或加入硼酸后的浓溶液)采用一定方法(未公开)加工成粉状固体产品。

该专利中反应温度和反应程度控制的主要依据是:

①为减少副反应,反应条件应尽可能温和。反应温度低于 70℃ 时反应进行得很慢,反应温度高于 90℃ 时副反应加剧而生成不溶性副产物,因此最佳反应温度为 80℃。

②反应原料(双氰胺和磷酸)必须有 5% 以上的剩余,否则会产生结构未知的不溶性副产物。但是,反应原料剩余越多则产品质量越差,因为这样会造成产品的纯度低而酸度高。

Dricon 木材阻燃剂的主要优点是:阻燃效力高,发烟低,防腐,防白蚁,吸湿性低,对木材的物理力学性能影响小,无毒,不污染环境,耐热性好,不腐蚀金属连接件。

(2)PYRO-GUARD 木材阻燃剂。PYRO-GUARD 是美国 HOOVER 处理木材公司生产的阻燃剂和阻燃处理木材的商标。PYRO-GUARD 阻燃剂属室内用 AWPA 标准 FR-1 型、A 类耐高温阻燃剂,由 HOOVER 处理木材公司独家生产,用于生产 PYRO-GUARD 阻燃木材,销往美国东部洛杉矶山脉地区;而在西部地区,则由获得许可的木材处理厂生产 PYRO-GUARD 阻燃木材。PYRO-GUARD 阻燃木材和阻燃胶合板可用做室内用建筑材料。

PYRO-GUARD 阻燃木材的主要优点有:阻燃性好,常常用于需要不燃性材料(如钢材)的场所,吸湿性低,无腐蚀性,适于涂饰和着色,在高温高湿环境下长期暴露后的强度试验证明适于做结构材,烟气的毒性不高于未处理材,防腐防白蚁性能优良。

(3)EXTERIOR FIRE-X 木材阻燃剂。EXTERIOR FIRE-X