

一种含硼木材防护剂 SBB 的阻燃性能研究

廖红霞¹, 刘磊², 谢桂军², 云虹¹, 邓天华¹

(1 华南农业大学 林学院, 广东 广州 510642; 2 广东省林业科学研究院, 广东 广州 510520)

摘要:采用高含硼量、高溶解度的木材防护剂 SBB 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 按不同配比进行木材阻燃处理试验, 结果表明: 单一药剂处理时, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 阻燃效果略优于 SBB; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 SBB 同时作用, 形成具协同效应的阻燃体系, 提高了阻燃效果; $m[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:m(\text{SBB})=1:3$ 且混合物的质量分数为 10% 的处理为最优方案。

关键词:硼阻燃剂; SBB 防护剂; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

中图分类号: S782.39

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2008)01-0120-02

Flame Retardant Performance of the Boron-Contained Wood Preservative SBB

LIAO Hong-xia¹, LIU Lei², XIE Gui-jun², YUN Hong¹, DENG Tian-hua¹

(1 College of Forestry, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2 Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou 510520, China)

Abstract: Fire retardant performance of high boron-contained, high solubility wood preservative SBB and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were studied and different ratios of the two chemicals were evaluated. The results showed that the fire retardant performance of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ was better than that of SBB preservative. The synergistic effect of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and SBB improved fire retardant performance. The optimal mass ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and SBB was 1:3 ($w=10\%$).

Key words: boron fire retardant preservative; SBB preservative; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

近年来新型阻燃剂不断涌现, 同时对阻燃剂自身与使用过程中的环保问题也提出更为严格的要求。阻燃剂的低成本、无卤化、无毒化、复合化和抑烟化已成为 21 世纪阻燃剂的发展趋势^[1-4]。硼化合物是一种常用的无机阻燃剂, 它能明显提高制品的耐火性能^[5-7]。国外许多国家对材料的耐燃性能十分重视, 制定了许多规范, 现在我国对此也比较重视。由于硼酸盐阻燃剂在一些领域具有无法替代的优越性, 因此, 发展前景较好。我国硼资源丰富, 国内有资源的地区可以加快硼酸盐阻燃剂的开发应用。SBB 是由笔者等自制的高含硼量、高溶解度的木材防护剂, 具有防腐、防虫、防霉、阻燃等多重功效, 本文主要研究了 SBB 的阻燃性能。

1 材料与方法

1.1 材料

SBB 木材防护剂: 自制, $w(\text{B}_2\text{O}_3)$ 为 67.7%, 溶解度为 221 g/L。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$: 工业品。试材: 马尾松 *Pinus massoniana*, 按国家标准^[8]进行试样制备, 试样尺寸 13 mm × 13 mm × 76 mm。

1.2 单一药剂不同浓度阻燃试验

以 w 为 5%、7.5%、10%、12.5%、15% 的单一药剂 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及 SBB 分别对试样进行真空加压处理。抽真空 (-0.08 MPa), 保压 30 min, 关闭真空管道, 抽入药剂浸没试样, 加压力 (1.30 MPa), 保压 40 min 后卸压, 排出药剂, 取出试样。试样气干后, 采

收稿日期: 2007-03-22

作者简介: 廖红霞 (1972—), 女, 讲师, 硕士, E-mail: hxliao@scau.edu.cn

基金项目: 广东省农业攻关项目 (2004B20801012)

用阻燃木材燃烧性能试验方法木垛法^[9],对2种药剂不同质量分数处理后试样的阻燃性能进行测试(设备为MDF-1型阻燃木材燃烧测试仪,江苏省江宁分析仪器厂制造),每处理设3个重复,取平均值。

1.3 同一浓度不同配比阻燃试验

(NH₄)₂HPO₄ 和 SBB 分别以 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 的质量比进行混合,配制成混合物质量分数为 10% 的溶液,对气干试样进行真空加压处理及阻燃试验,处理方法同 1.2,以未用药剂处理的试样作对照。

2 结果与分析

2.1 (NH₄)₂HPO₄ 和 SBB 的阻燃效果比较

从表 1 可知,随着 (NH₄)₂HPO₄ 及 SBB 质量分数的增加,2 种药剂处理材的载药率随之增加,并且平均燃烧质量损失率及平均有焰燃烧时间均随质量分数的增加而呈下降趋势。(NH₄)₂HPO₄ 处理材的载药率由 21.35% 增加至 68.19%,SBB 处理材的载药率由 23.31% 增加至 66.91%,(NH₄)₂HPO₄ 处理材的载药率略低于同一质量分数 SBB 处理材。同一质量分数下,SBB 处理材的平均燃烧质量损失率及平均有焰燃烧时间均高于 (NH₄)₂HPO₄ 处理,SBB 阻燃处理效果都略逊于 (NH₄)₂HPO₄。

表 1 2 种药剂不同的阻燃效果比较¹⁾

Tab.1 Comparison of fire retardant efficacy of two chemicals

$w_A/\%$	载药率		平均燃烧质量损失率		平均有焰燃烧时间	
	mass percent		average mass		average flaming	
	gain/%		loss rate/%		combustion time/min	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	SBB	(NH ₄) ₂ HPO ₄	SBB	(NH ₄) ₂ HPO ₄	SBB
5.0	21.35	23.31	66.53	70.69	5.02	7.56
7.5	32.56	33.64	33.56	28.72	3.13	5.15
10.0	42.75	43.02	34.43	54.00	4.26	5.19
12.5	55.68	56.00	19.80	54.05	2.10	5.06
15.0	68.19	66.91	13.32	19.95	0.54	2.20

1) A 指药剂 (NH₄)₂HPO₄ 或 SBB;SBB 为自制木材防护剂, $w(B_2O_3)$ 为 67.7%,溶解度为 221 g/L

2.2 不同配比阻燃剂对木材阻燃性能的影响

从表 2 可知,几种不同处理试材的载药率相差不大,试材载药率为 48.3%~68.7%,都高于标准^[9]要求(载药率 $\geq 30\%$)。未处理材的燃烧质量损失率最大,其次是质量比 1:1 处理材,这两者都高于标准^[9]的要求(平均燃烧质量损失率 $\leq 60\%$),其他处理材燃烧质量损失率都在 20% 以下,质量比 1:3 处理材燃烧质量损失率最低,为 5.19%,这表明,增加 SBB 可有效提高阻燃性能,阻燃效果以质量比 1:3 处理为最佳。通过与表 1 比较可以看出,混合药剂处

理材燃烧除 1:1 处理材平均燃烧质量损失率高于标准要求外,其他配比处理材的燃烧质量损失率都在 20% 以下,且远低于同一质量分数($w = 10\%$)单一药剂处理材。另外,混合药剂处理的平均有焰燃烧时间也都低于同一质量分数的单一药剂的平均有焰燃烧时间,故混合药剂处理木材的阻燃效果远优于单一药剂。

表 2 不同配比处理材与未处理材阻燃效果比较¹⁾

Tab.2 Comparison of fire retardant efficacy between treated samples and untreated samples

$m[(NH_4)_2HPO_4]:m(SBB)$	载药率 mass percent gain/%	平均燃烧质量	平均有焰燃烧
		损失率 average	时间 average flaming
		mass loss rate/%	combustion time/min
0	0	90.33	1.24
1:1	54.9	63.50	2.02
1:2	53.2	15.49	1.09
1:3	50.2	5.19	0
1:4	48.3	13.23	0.01
1:5	68.7	18.54	0.32

1)SBB 为自制木材防护剂, $w(B_2O_3)$ 为 67.7%,溶解度为 221 g/L

3 讨论与结论

采用单一药剂处理时,由于采用同一处理工艺,两药剂均为无机阻燃剂,两者载药量相差不大。(NH₄)₂HPO₄ 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、氨气等不燃气体,起到抑制点燃、降低释放热量的作用^[6-7]。SBB 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^[6-7],在抑制点燃、释热方面不如 (NH₄)₂HPO₄,故 SBB 处理材的燃烧质量损失率及平均有焰燃烧时间均高于 (NH₄)₂HPO₄ 处理材。

采用两药剂混合处理时,试验所用的阻燃剂富含 P 和 B 元素,磷酸盐类阻燃剂在热作用下能够生成聚磷酸,聚磷酸是一种很强的脱水剂,它使木材中的纤维素和半纤维素脱水炭化,炭化层的传热速度很低,抑制了内层木材的热分解。同时,SBB 在火焰温度下可熔融,并覆盖在材料表面,割断氧气供给,从而阻止了木材的着火和火焰传播,起到吸热、降温、消烟的作用^[10-12]。由试验结果可见,(NH₄)₂HPO₄ 和 SBB 同时作用形成具协同效应的阻燃体系,从而使整体阻燃效果提高。因此,根据处理材的载药率、平均燃烧质量损失率及有焰燃烧时间, $m[(NH_4)_2HPO_4]:m(SBB) = 1:3$ 为最佳处理配方。

经 SBB 和 (NH₄)₂HPO₄ 处理,随着载药率的增加,

(下转第 124 页)

5-哌嗪二酮,其分子结构见图1.

化合物4:无色针状晶体,熔点 48.5 °C,薄层检视在 254 nm 有紫外,展开有彗星状拖尾,结合碳谱 δ 179.3 的羰基以及氢谱 δ 10.74 (brs, 1 H) 的活泼 H, 判断是有机酸. 碳谱 δ 30.6、35.7 是 2 个 CH_2 , 根据

氢谱 δ 2.73 (t, 7.5 Hz, 2 H), 3.01 (t, 7.5 Hz, 2 H) 的偶合情况表明二者相互连接. 结合碳谱 δ 128.4 (高), 128.1, 128.4 (高), 126.2 (低) 3 个 CH 信号及 H 谱积分情况表明分子有一苯环, 就此确定化合物 4 为苯丙酸, 其分子结构见图 1.

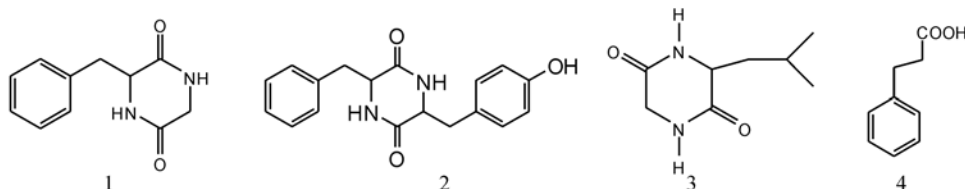


图1 化合物1~4的分子结构

Fig. 1 The structures of compound 1-4

3 结论

从该菌培养液的乙酸乙酯萃取部分得到 4 个化合物, 分别鉴定为环(甘-苯丙)二肽(1)、环(苯丙-酪)二肽(2)、3-(2-甲基丙基)-2,5-哌嗪二酮(3)、苯丙酸(4), 化合物 3、4 为首次从海洋真菌中分离得到.

有关单体化合物的活性正在进一步研究中.

参考文献:

- [1] 林永成. 海洋微生物及其代谢产物 [M]. 北京: 化学

工业出版社, 2003: 11.

- [2] 尹文清, 林永成, 周世宁. 南海海洋真菌 2516 号中的环肽成分 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2002, 41 (4): 56-58.
[3] 李厚金, 林永成, 周世宁, 等. 红树林内源真菌 2524 号的肽类成分 (I) [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2002, 41 (1): 110-112.
[4] KOPPLE K D, OHNISHI M. Conformations of cyclic peptides; II. Side-chain conformation and ring shape in cyclic dipeptides [J]. J Am Chem Soc, 1969, 91 (4): 962-970.

【责任编辑 李晓卉】

(上接第 121 页)

木材阻燃效果越好. SBB 阻燃效果略逊于 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 SBB 两药剂的同时作用形成具协同效应的阻燃体系, 提高阻燃效果. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 SBB 质量比 1:3 且 $w = 10\%$ 处理的试材阻燃性能最佳, 燃烧质量损失率为 5.19%, 平均有焰燃烧时间为 0.

参考文献:

- [1] 李志娟, 李青山, 杨德治. 走向 21 世纪的新型阻燃剂 [J]. 化学工程师, 2001 (4): 36.
[2] 杨文斌, 吴纯初, 顾练百. 木材阻燃的回顾与展望 [J]. 林业机械与木工设备, 2000 (4): 4-6.
[3] 刘其梅, 彭万喜, 张明龙, 等. 木质材料阻燃技术研究现状与趋势 [J]. 世界林业研究, 2006, 19 (1): 42-46.
[4] OLOYEDE A, GROOMBRIDGE P. The influence of microwave heating on the mechanical properties of wood [J]. Materials Processing Technology, 2002 (100): 67-73.
[5] GARABA B. Effect of zinc borate as flame retardant for-

mulation on some tropical woods [J]. Polymer Degradation and Stability, 1999 (64): 517-522.

- [6] 骆介禹, 苗国平. 硼酸锌的合成及对木材阻燃性的研究 [J]. 阻燃材料与技术, 1992 (1): 5-9.
[7] 骆介禹. 木材阻燃的概况 [J]. 林产工业, 2000, 27 (2): 7-9.
[8] 中国标准出版社. 中国林业标准汇编: 木材与木制品卷 [G]. 北京: 中国标准出版社, 1998: 84-148.
[9] 刘燕吉. 木质材料燃烧性能检测方法及有关法规 [J]. 木材工业, 1997, 11 (3): 33-36.
[10] 李淑君, 王清文, 侯建敏. 三种木材阻燃剂对木材吸湿性及尺寸稳定性影响的比较研究 [J]. 东北林业大学学报, 1999, 27 (6): 34-37.
[11] 吴玉章, 原田寿郎. 磷酸铵盐处理人工林木木材的燃烧性能 [J]. 林业科学, 2005, 41 (2): 112-116.
[12] 殷宁. 水溶性复方处理剂提高木材阻燃性的研究 [J]. 北京林业大学学报, 1998, 20 (5): 28-32.

【责任编辑 李晓卉】