

纳米氧化锌处理马尾松材室外防霉及阻燃性能初步研究

杨优优¹, 鲍滨福^{1,2}, 沈哲红^{1,2}

(1. 浙江农林大学 工程学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江农林大学 国家木质资源综合利用工程技术研究中心, 浙江 临安 311300)

摘要: 以马尾松 *Pinus massoniana* 为试材, 分别采用质量分数为 2.0, 10.0, 20.0, 40.0 g·kg⁻¹ 的纳米氧化锌进行处理, 比较了纳米氧化锌处理前后马尾松材防霉性能和阻燃性能的差异。结果表明: 相同处理时间下, 马尾松试件载药量和防霉效果均随纳米氧化锌浸渍质量分数的增加而提高。纳米氧化锌处理马尾松材的霉变时间比未处理材霉变时间推迟 3~4 周, 防霉效果良好。2.0 g·kg⁻¹ 纳米氧化锌处理的马尾松材的点燃时间比未处理材延迟 7 s, 20.0 g·kg⁻¹ 纳米氧化锌处理的马尾松材的总发烟量比未处理材低。纳米氧化锌对马尾松材的热释放速率、总热释放量、质量损失速率和平均有效燃烧热影响不明显。图 4 表 3 参 12

关键词: 林业工程; 马尾松; 纳米氧化锌; 防霉; 阻燃

中图分类号: S782.3 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2012)02-0197-06

Outdoor mold-resistance and flame retardance of *Pinus massoniana* treated with nano-ZnO

YANG You-you¹, BAO Bin-fu^{1,2}, SHEN Zhe-hong^{1,2}

(School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. National Engineering and Technology Research Center of Wood-Based Resources Comprehensive Utilization, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: The effect of nano-ZnO, at concentrations of 2.0, 10.0, 20.0, and 40.0 g·kg⁻¹, on mold resistance and flame retardance of *Pinus massoniana* was studied. Results showed that both drug loading and mold resistance improved as the concentration of nano-ZnO increased with the time to mold initiation for the treated *P. massoniana* being 3–4 weeks longer than the untreated. The time to ignition (TTI) of *P. massoniana* treated by nano-ZnO at 2.0 g·kg⁻¹ was 7 s later than the untreated sample, and the total smoke release (TSR) with 20.0 g·kg⁻¹ was lower than the untreated. The treated *P. massoniana* differed slightly from the untreated in heat release rate (HRR), total heat release (THR), mass loss rate (MLR), and effective heat of combustion (EHC). [Ch, 4 fig. 3 tab. 12 ref.]

Key words: forest engineering; *Pinus massoniana*; nano-ZnO; mold resistance; flame retardance

随着世界森林资源日益减少及国家天然林保护工程的实施, 木材资源日益紧缺, 人工林木材的利用已成为解决木材供需矛盾的重要途径, 对一些材质较差的人工林木材进行改性也成为该领域的重点课题^[1]。其中, 马尾松 *Pinus massoniana* 材在中国南方占较大比例, 是土建工程、装饰装修、家具制造、工业包装等主要材料。马尾松锯材在加工过程中容易长霉、蓝变, 对生产有较大影响。木材蓝变对其力学性能及加工性能虽无显著影响, 但因其外观颜色变化, 限制了板材的使用范围, 一直是木材加工过程中的一个难题。使用五氯酚钠、杂酚油、铜铬砷系列盐等虽能有效防止霉变, 但毒性较大, 危害人体健康, 部

收稿日期: 2011-07-20; 修回日期: 2011-10-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30700628); 浙江省木材加工产业科技创新团队资助项目

作者简介: 杨优优, 从事木竹材加工利用与材性改良等研究。E-mail: yangyouyou0507@163.com。通信作者: 鲍滨福, 教授级高级工程师, 从事木竹材加工与改性等研究。E-mail: bfbao@zafu.edu.cn

分铜盐系列防霉防腐剂处理后木材颜色较深, 在应用中受到一定限制^[2-3]。因此, 研发低毒高效的防腐防霉剂一直是竹木材防霉防腐研究的重点^[4]。近年来, 随着人们消防意识的增强和公共场合消防要求的提高, 对材料的要求也不断提高, 由于木质材料容易燃烧, 且常用于建筑和装饰装修材料, 因而要求材料具备一定的阻燃性能^[5]。纳米材料是近年来研究的热点之一。氧化锌(ZnO)原料来源丰富, 价格便宜, 对环境污染小。纳米氧化锌是指晶粒尺寸在 100 nm 以下的氧化锌微粒。由于粒子尺寸小, 比表面积大, 与普通氧化锌微粒相比, 纳米氧化锌具有小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等, 因而它具有无毒性、非迁移性、荧光性、压电性、光吸收和散射紫外能力、阻燃性能等独特的性能^[6-9]。纳米氧化锌具有独特的光学性能和光催化活性, 可以吸收紫外线照射而产生大量具有超强的氧化还原能力的电子-空穴对, 可以杀死多种细菌病毒, 具有抗菌谱广泛、耐热性好和抗菌效果优异等特点^[10]。为此, 笔者研究了纳米氧化锌处理马尾松材的室外防霉性能, 同时测试了处理后马尾松材的部分燃烧性能。现将结果报道如下。

1 试验材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试材 采用浙江省临安市本地地产的马尾松(购于临安市马溪木材市场), 挑选生长缺陷少的马尾松, 胸径 20~30 cm, 在样树胸高部位向上取长 1.2 m 试材 1 段。试样从新鲜边材中选取, 要求无节、无虫蛀、无蓝变、无霉斑, 无明显树脂集中现象。不需干燥, 湿材刨光, 制成试样。用于防霉试验的试件尺寸为 50 mm × 20 mm × 5 mm (50 mm 为顺纹长)。20 个试样为 1 组(1~6 组), 剪去表面毛刺, 编号。用游标卡尺测量每个试件的长、宽、厚(精确至 0.1 mm), 并称取各个试件的质量(精确至 0.01 g)。锥型量热仪对试件的要求为: 100 mm × 100 mm × h mm (长×宽×厚, 厚度 $h \leq 50$ mm)。为了使试件符合测试要求, 将用于阻燃试验的马尾松试件做成规格(长×径向×弦向): 100 mm × 100 mm × 20 mm, 试件的加热面为弦切面^[11]。

1.1.2 浸渍试剂 蒸馏水、纳米氧化锌[粒径约为(30±10) nm, 购自杭州万景新材料有限公司]。

1.1.3 实验设备与仪器 锥型量热仪(英国燃烧测试技术 FTT 公司生产)、高精度木工圆锯机、101-1 型电热鼓风干燥箱。

1.2 方法

1.2.1 防霉试验方法 参照 GB/T 18261-2000《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》进行防霉、防蓝变试验。以蒸馏水为溶剂, 纳米氧化锌为溶质, 配置出质量分数分别为 2.0, 10.0, 20.0, 40.0 g·kg⁻¹ 的溶液。试样做好后迅速药剂处理, 组号与药剂处理质量分数及时间见表 1。本试验采用冷浸法处理, 将同一组的试样放在烧杯中井字形堆放, 重物压顶, 防止浮动, 倒入药液, 液面高出材堆顶面 2 cm。试样浸渍完后, 擦掉表面水分, 立即称量, 准确至 0.01 g。吸药量按式 $R=(m_2-m_1) \times c \times 10^6 / [2(HW+WL+HL)]$ 计算, 其中, R 为吸药量(g·m⁻²); m_1 为浸渍前质量(g); m_2 为浸渍后质量(g); H 为试样厚度(mm); L 为试样长度(mm); W 为试样宽度(mm); c 为药液质量分数(g·kg⁻¹)。试件浸渍好后不需干燥, 立即分组放在室外的潮湿、阴凉的同一环境下, 放置时间是多雨潮湿的梅雨时节 5-6 月。本实验持续 6 周, 每周观察 1 次并记录试件的发霉情况。凡表面无明显霉斑、蓝变, 面积小于 5%, 且内部材色正常或只有轻微蓝变, 面积小于 5%, 可认为防霉防蓝变合格。防治效果以合格试材数占试材总数的百分比表示。

1.2.2 阻燃试验方法 按 ISO 5660-1 标准通过锥型量热仪进行测试。热辐射功率: 50 kW·m⁻²; 温度: 732 °C 左右。本实验的药剂处理方式为冷浸法, 分别用不同质量分数的药剂(2.0 和 20.0 g·kg⁻¹ 的纳米氧化锌)处理试件, 浸泡 1 h 后取出, 放于干燥箱中 50 °C 温度条件下干燥至含水率 9%~10%, 用游标卡尺测量每个试件的长、宽、厚(精确至 0.1 mm), 并称取每个试件的质量(精确至 0.01 g), 用于锥型量热仪(CONE)^[12]实验。

2 结果与分析

2.1 不同浸渍处理对马尾松吸药量的影响

不同浸渍处理后马尾松对纳米氧化锌的吸药量见表 1。

由表 1 可知：在相同温度下，试件载药量随纳米氧化锌浸渍质量分数的增加而提高，但不随浸渍时间的延长而增加。由于浸渍时间 20 min 时，纳米粒子对马尾松渗透达到最高，马尾松对纳米粒子吸附达到饱和状态，所以随着时间延长，马尾松不再吸附纳米粒子。可见，纳米氧化锌质量分数对马尾松试件载药量有显著影响，而浸渍时间对马尾松试材载药量无显著性影响。

2.2 不同浸渍时间和浸渍液质量分数对马尾松防霉效果的影响

由表 2 和图 1 可知：通过对马尾松试件发霉状况进行观察，发现经过纳米氧化锌处理马尾松试件霉变时间比未经处理马尾松普遍推迟 3~4 周，纳米氧化锌处理马尾松材防霉效果良好。第 3 周时，未经处理马尾松试件已经全部出现明显霉斑，如图 1-A。而经过纳米氧化锌处理马尾松试件，只有少数出现霉斑，且霉变面积较小(图 1-B~E)。相同质量分数条件下，马尾松试件的防霉合格率随处理时间的增加变化不明显。经过 1 h 不同质量分数纳米氧化锌处理马尾松试件霉变时间明显较未处理马尾松霉变时间延迟。马尾松的防霉效果随纳米氧化锌处理质量分数增加而提高。表 2 中数据由于人为观察判断和放置地点的具体环境产生一定误差，但总体防霉效果趋势明显。

表 2 纳米氧化锌室外实验结果

Table 2 Outdoor experimental results of nano-ZnO

试件组别	试材块数	第 2 周		第 3 周		第 4 周		第 5 周		第 6 周	
		合格块数	合格率/%	合格块数	合格率/%	合格块数	合格率/%	合格块数	合格率/%	合格块数	合格率/%
1	20	20	100	20	100	2	10	2	10	1	5
2	20	20	100	18	90	18	90	5	25	0	0
3	20	20	100	20	100	19	95	9	45	5	25
4	20	20	100	20	100	16	80	5	25	3	15
5	20	20	100	20	100	20	100	14	80	6	30
6	20	20	100	19	95	19	95	13	75	2	10
对照	20	8	40	0	0	0	0	0	0	0	0

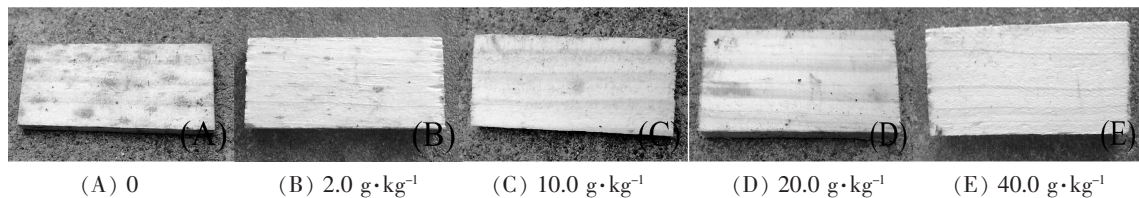


图 1 第 3 周时不同质量分数纳米氧化锌处理马尾松材霉变情况

Figure 1 Mould resistances of *Pinus massoniana* treated with nano-ZnO in the 3rd week

2.3 纳米氧化锌处理对马尾松材燃烧性能的影响

2.3.1 纳米氧化锌对马尾松材有效燃烧热(effective heat of combustion, EHC)的影响 有效燃烧热越小，材料阻燃性能越好。从表 3 可以看出：纳米氧化锌处理马尾松材的平均有效燃烧热分别为 11.17 和 11.26 MJ·kg⁻¹，比未处理马尾松材 11.49 MJ·kg⁻¹ 低，即燃烧单位质量的材料，处理马尾松材比未处理马尾松材释放热量略有降低，但差异不大，说明纳米氧化锌在一定程度上抑制了可燃性挥发产物的生成，使得有效燃烧热降低，但效果不明显。

2.3.2 纳米氧化锌对质量损失速率(mass loss rate, MLR)的影响 从表3可以看出:虽然纳米氧化锌处理马尾松材平均质量损失速率为 $0.085 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$, 和未处理毛竹材 $0.088 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ 接近, 但是, 经过纳米氧化锌处理的马尾松材质量损失速率峰值出现时间明显比未处理马尾松材延迟, 说明纳米氧化锌在一定程度上降低了马尾松材在热辐射条件下热解反应的速率。

表3 马尾松材的燃烧性能对比

Table 3 Comparison of burning behavior of *Pinus massoniana*

药剂质量分数/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均有效燃烧热/ ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	质量损失率			点燃时间/s
		平均/($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	峰值/($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	峰值出现时间/s	
对照	11.49	0.088	0.431	55	18
2.0	11.17	0.085	0.407	652	25
20.0	11.26	0.085	0.469	149	16

2.3.3 纳米氧化锌对马尾松点燃时间(time to ignition, TTI)的影响 表3列出了不同马尾松试件在入射热流强度 $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的条件下的点燃时间。可见经过 $2.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌浸渍处理马尾松材的点燃时间比未处理马尾松试件推迟 7 s, $20.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌处理马尾松材点燃时间与未处理马尾松材接近。随着纳米氧化锌处理质量分数的提高, 纳米氧化锌的团簇现象加重, 使纳米氧化锌未能充分渗透到木材内部, 导致处理后的马尾松材点燃时间并未随药剂质量分数提高而延迟。

2.3.4 纳米氧化锌对马尾松热释放速率(rate of heat release per unit area, HRR)和总热释放量(total heat release, THR)影响 从图2可以看出, 纳米氧化锌处理马尾松材与未处理马尾松材的热释放速率曲线基本一致, 但总体热释放速率低于未处理马尾松。 $2.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌处理马尾松材热释放速率在 143~545 s 和 718~888 s 时基本低于未处理马尾松材, 在一定程度上降低了马尾松材的热释放速率。 $20.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌处理马尾松材热释放速率低于未处理马尾松材。纳米氧化锌处理降低了马尾松材燃烧时的热释放速率, 并且随着药剂处理质量分数的增加效果提高, 但效果不明显。从图3可以看出, 在燃烧全过程中, 经 $2.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌处理马尾松材总热释放量略低于未处理马尾松材, 但相差不大。经过 $20.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌处理马尾松材总热释放量低于未处理马尾松材和 $2.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌处理马尾松材。可见纳米氧化锌处理马尾松材的总热释放量低于未处理马尾松材, 在一定程度上随处理药剂质量分数提高而降低, 但变化不明显。

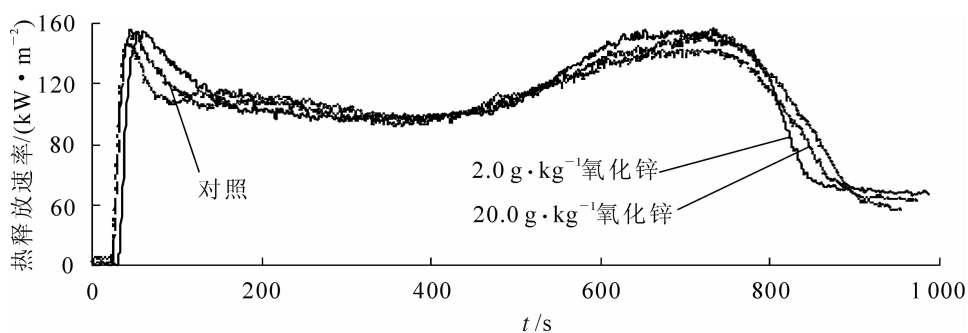


图2 马尾松材燃烧热释放速率

Figure 2 Rate of heat release of *Pinus massoniana*

2.3.5 纳米氧化锌对马尾松总发烟量(total of smoke release, TSR)的影响 近年来建筑火灾中丧生的人, 大多是因为吸入了火场有毒烟气而死。因此, 材料燃烧时发烟量是评价材料火灾安全性的又一重要参数。图4较好地反映出了纳米氧化锌对马尾松发烟量的影响情况, 经过 $2.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌处理马尾松材总发烟量仅在燃烧前 70 s 低于未处理马尾松材, 但随着药剂质量分数增加, $20.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米氧化锌处理马尾松材总发烟量明显低于未处理马尾松材。药剂中除主要含有纳米氧化锌以外, 也含有一定的有机分散助剂, 这些助剂具有一定的助燃作用, 会增加材料燃烧时的烟量。纳米氧化锌对木材虽然

有一定抑烟效果, 但是当药剂质量分数过低时, 抑烟作用小于其他助剂助燃作用, 发烟量反而高于对照试件, 当继续增加药剂质量分数, 纳米氧化锌的抑烟效果则比较明显。

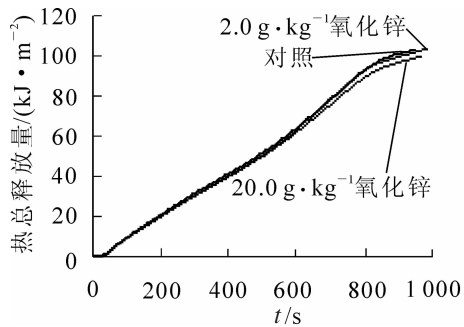


图 3 马尾松材热总释放量

Figure 3 Total heat release of *Pinus massoniana*

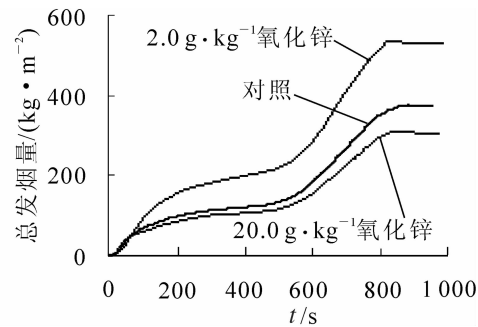


图 4 马尾松材总发烟量

Figure 4 Total smoke release of *Pinus massoniana*

3 结论

在相同温度下, 试件载药量随纳米氧化锌浸渍质量分数的增加而升高, 浸渍时间对试件载药量影响不显著。纳米氧化锌处理马尾松材的室外霉变时间比未处理马尾松材霉变时间推迟 3~4 周, 防霉效果显著。相同质量分数条件下, 经过纳米氧化锌处理的马尾松材的防霉效果随处理时间延长变化不明显。采用相同处理时间 1 h 的情况下, 马尾松材的防霉效果随纳米氧化锌质量分数增加而提高。纳米氧化锌处理的马尾松材的热释放速率、总热释放量、质量损失速率及有效燃烧热与未处理材接近, 处理后试件的质量损失速率峰值出现时间明显推迟。纳米氧化锌质量分数变化, 对处理后马尾松材的点燃时间和总发烟量有显著影响, 2.0 g·kg⁻¹ 纳米氧化锌处理的马尾松材的点燃时间比未处理试件延迟 7 s, 20.0 g·kg⁻¹ 纳米氧化锌处理的马尾松材的抑烟效果明显。可见, 纳米氧化锌处理马尾松材具有良好的防霉效果, 并且对马尾松材的燃烧性能有所改善, 对提高马尾松材的性能和使用范围, 满足人们对木质材料的新的需求, 有着积极的意义。

参考文献:

- [1] 林海, 王岩, 陈忠东, 等. 人工林改性木材研究及应用前景[J]. 林业机械与木工设备, 2006, **34** (6): 11 - 13.
LIN Hai, WANG Yan, CHEN Zhongdong, *et al.* Progress & application prospects of modified wood [J]. *For Mach & Woodwork Equip*, 2006, **34** (6): 11 - 13.
- [2] 傅深渊, 刘志坤, 王学利, 等. 马尾松材的防霉研究[J]. 林产工业, 2000, **27** (5): 13 - 15.
FU Shenyuan, LIU Zhikun, WANG Xueli, *et al.* Study on mould preventing of *Pinus massoniana* wood [J]. *China For Prod Ind*, 2000, **27** (5): 13 - 15.
- [3] 蒋明亮, 费本华. 木材防腐的现状与研究开发方向[J]. 世界林业研究, 2002, **15** (3): 44 - 48.
JIANG Mingliang, FEI Benhua. Current situation of wood preservation technology and some suggestions on its research and development in China [J]. *World For Res*, 2002, **15** (3): 44 - 48.
- [4] 方桂珍, 任世学, 金钟铃. 木材防腐剂的研究进展[J]. 东北林业大学学报, 2001, **29** (5): 88 - 90.
FANG Guizhen, REN Shixue, JIN Zhongling. Evolvement of research on wood preservatives [J]. *J Northeast For Univ*, 2001, **29** (5): 88 - 90.
- [5] 王奉强, 王清文, 张志军, 等. CONE 法研究木材阻燃剂的阻燃性能[J]. 消防科学与技术, 2010, **29** (11): 990 - 992.
WANG Fengqiang, WANG Qingwen, ZHANG Zhijun, *et al.* The fire retardancy study of wood fire retardant by cone calorimeter [J]. *Fire Sci Technol*, 2010, **29** (11): 990 - 992.
- [6] 王小丹, 铁绍龙. 纳米氧化锌的性能及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2005, **24** (3): 27 - 30.
WANG Xiaodan, TIE Shaolong. Performance of nano-ZnO and its applications in coatings [J]. *Electroplat & Finish*, 2005, **24** (3): 27 - 30.

- [7] 王久亮. 纳米级氧化锌制备技术研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2004 (5): 58 – 82.
WANG Jiuliang. Research progresses in preparation of nanometer ZnO process [J]. *Bull Chin Ceram Soc*, 2004 (5): 58 – 82.
- [8] 王久亮, 刘宽, 秦秀娟, 等. 纳米氧化锌的应用研究展望[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, **36** (2): 226 – 230.
WANG Jiuliang, LIU Kuan, QIN Xiujuan, *et al.* Prospect and applied research of nanometer zinc oxide powders [J]. *J Harbin Inst Technol*, 2004, **36** (2): 226 – 230.
- [9] 关敏, 李彦生. 国内外纳米 ZnO 研究和制备概况[J]. 化工新型材料, 2005, **33** (2): 18 – 21.
GUAN Min, LI Yansheng. Preparation process and characterization of nanometer zinc oxide [J]. *New Chem Mater*, 2005, **33** (2): 18 – 21.
- [10] 余雁, 宋焯, 王戈, 等. ZnO 纳米薄膜在竹材表面的生长及防护性能[J]. 深圳大学学报: 理工版, 2009, **26** (4): 360 – 365.
YU Yan, SONG Ye, WANG Ge, *et al.* Growth of ZnO nano films on bamboo surface and its protective performance [J]. *J Shenzhen Univ Sci & Eng*, 2009, **26** (4): 360 – 365.
- [11] 卢凤珠, 俞友明, 黄必恒, 等. 用 CONE 法研究竹材的阻燃性能[J]. 竹子研究汇刊, 2005, **24** (1): 45 – 49.
LU Fengzhu, YU Youming, HUANG Biheng, *et al.* A study on the burning behavior of bamboo timber by cone calorimeter [J]. *J Bamboo Res*, 2005, **24** (1): 45 – 49.
- [12] 李坚, 王清文, 李淑君, 等. 用 CONE 法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃性能[J]. 林业科学, 2002, **38** (5): 108 – 114.
LI Jian, WANG Qingwen, LI Shujun, *et al.* A study on the fire retardancy of FRW fire retardant for wood by CONE calorimeter [J]. *Sci Silv Sin*, 2002, **38** (5): 108 – 114.