

思茅松阻燃胶合板的制备和性能

李晓平, 吴章康, 王 珺

(西南林业大学 材料工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 思茅松 *Pinus kesiya* 是云南的主要用材树种之一, 主要用于制备胶合板。为了进一步改善思茅松胶合板的综合性能, 提高其使用安全性, 主要研究了思茅松单板的阻燃浸渍性, 思茅松阻燃胶合板的力学性能和燃烧性能。研究表明: 在阻燃剂质量分数为 $120 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 浸渍温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 随着阻燃剂浸渍时间从 1 h 增加到 5 h, 思茅松单板的浸渍率依次增加; 绝干单板的浸渍率要高于气干单板的浸渍率; 并且 4 种不同阻燃剂 (FR-A, FR-B, FR-C 和 FR-D) 在相同的条件下其浸渍率各不相同, 与阻燃剂的化学成分及其对木材的吸附性有关。另外, 随着浸渍时间从 1 h 增加到 5 h, 单板阻燃剂浸渍率提高, 胶合强度降低, 氧指数和烟密度增加。当阻燃剂为 FR-A 时, 胶合强度从 0.97 MPa 降低到 0.73 MPa, 氧指数从 41.89% 增加到 64.88%, 烟密度等级从 1.20 增加到 10.95; 而阻燃剂为 FR-B 时, 胶合强度从 1.09 MPa 降低到 1.07 MPa, 氧指数从 42.35% 增加到 44.11%, 烟密度等级从 10.57 增加到 17.95。可见在胶合板中添加阻燃剂后会对板材的力学性能产生不利影响, 但会改善板材的阻燃性; 并且不同的阻燃剂对板材的力学性能和燃烧性能可产生不同的影响。此外, 加入阻燃剂后, 板材的发烟性提高, 为了改善其发烟性, 可进一步在胶合板中加入抑烟剂。利用阻燃剂来改善思茅松胶合板的阻燃性能是可行的, 但阻燃剂的种类和配方尚需进一步进行研究和探索。表 4 参 11

关键词: 木材学; 思茅松; 胶合板; 浸渍率; 胶合强度; 燃烧特性

中图分类号: S781.6; TS653.3 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2013)05-0724-05

Manufacture and properties of *Pinus kesiya* flame retardant plywood

LI Xiaoping, WU Zhangkang, WANG Jun

(College of Materials Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China)

Abstract: *Pinus kesiya*, which is widely used to make plywood, is commonly planted in Yunnan Province. To improve plywood properties (including mechanical and fire retardation properties) and promote safety because that the plywood panels without the fire retardation agents were easy to burn when those were used in interior decoration, the influence of flame retardation agents on the flame retardation agent impregnation rate of plywood, on mechanical properties, and on flame retardation of plywood panels was studied by means of orthogonal test. Results showed that when concentration of the flame retardation agent was $12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and the temperature was $100 \text{ }^\circ\text{C}$, flame retardation agent impregnation rates increased as the dipping time increased from 1 h to 5 h with rates of oven dry plywood higher than air dried. The impregnation rates were also different depending on the chemical composition of flame retardation agent and the moisture content of plywood (oven dry plywood and air dry plywood). Additionally, as dipping time increased from 1 h to 5 h and when the flame retardation agent was FR-A (flame retardation agent A), mechanical properties (bonding strength) of plywood panels decreased from 0.97 to 0.73 MPa, the oxygen index (OI) increased from 41.89% to 64.88%, and the smoke density grade increased from 1.20 to 10.95. With flame retardation agent FR-B (flame retardation agent B), the mechanical properties of plywood panels decreased from 1.09 to 1.07 MPa, OI increased from

收稿日期: 2012-07-13; 修回日期: 2012-10-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31060098); 云南省重点学科建设项目(XKZ200903)

作者简介: 李晓平, 副教授, 博士, 从事生物质复合材料研究。E-mail: lxp810525@163.com。通信作者: 吴章康, 教授, 博士, 从事生物质复合材料研究。E-mail: zhangkangw@yahoo.com.cn

42.35% to 44.11%, and the smoke density grade increased from 10.57 to 17.95. Thus, flame retardation agents negatively influenced the mechanical properties of plywood panels, but this improved flame retardation properties making *Pinus kesiya* wood feasible for use in flame retardation plywood with further study necessary to lower the smoke density. [Ch, 4 tab. 11 ref.]

Key words: wood science; *Pinus kesiya* wood; plywood panels; impregnation rates; bonding strength; flame properties

思茅松 *Pinus kesiya* 又称白松、卡锡松,在中国主要产于云南南部麻栗坡、思茅、普洱、景东及西南部潞西等地。常用于建筑、制造家具、纸张、胶合板等,是云南的主要用材树种之一。胶合板作为人造板的最主要产品之一,在 market 需求的带动下,近年来其产量与日俱增。目前,胶合板主要用于包装、家具和室内装饰等,但根据 GB 8626-2007《建筑材料可燃性试验方法》规定未经阻燃处理的胶合板被列为 B2 级可燃性木质材料^[1]。当使用这一可燃性材料作为室内装饰材料时,一旦火灾发生,该材料就起到了加快火灾蔓延的速度和加强火灾的发展态势,使胶合板的应用受到了一定的限制^[2]。为了改善这一状况,提高胶合板材料的阻燃性能是非常必要的。与此同时,木质材料的阻燃性能已引起中国消防、建筑等部门的关注。早在 1995 年公安部就发布实施了《建筑内部装修设计防火规范》。在该文件中明确规定,墙面、隔断、吊顶等部位必须采用阻燃性能达到难燃级(B1)的材料^[3]。另外,国内外专家在对阻燃胶合板的研制方面也做了大量的工作,包括阻燃剂的筛选、阻燃胶合板的制备工艺研究等^[4-10]。笔者为了研制出成本低,阻燃性能达到要求,力学性能优的思茅松胶合板,在对思茅松胶合板进行阻燃研究,利用真空进行单板浸渍处理的基础上^[11],进一步分析了 4 种不同阻燃剂、不同浸渍时间和不同含水率在常压下对思茅松单板浸渍率的影响;优化思茅松胶合板的处理工艺,以常压处理来替代真空处理,为进一步降低思茅松阻燃胶合板的制造成本奠定基础,并研究经过不同阻燃剂在不同浸渍时间条件下思茅松胶合板性能的变化,包括力学性能和燃烧性能。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验中所采用的主要实验材料包括思茅松单板、阻燃剂和脲醛树脂胶黏剂。思茅松单板:云南宁洱县林达木业有限公司提供,厚度为 0.8~1.2 mm,幅面尺寸为 300 mm × 300 mm,含水率为 7%~9%。阻燃剂:自制,质量分数均为 120 g·kg⁻¹,共有 4 种。无机阻燃剂(FR-A):主要由磷酸氢二铵、硫酸铵、硼酸、硼砂等组成。聚磷酸铵阻燃剂(FR-B):主要由聚磷酸铵组成。有机低温阻燃剂(FR-C):由尿素、磷酸、硼酸、硼砂、氢氧化钠等组成,在低温下进行合成。有机高温阻燃剂(FR-D):组成的成分有尿素、磷酸、硼酸、硼砂、氢氧化钠等,在高温下进行合成。有机低温阻燃剂(FR-C)和有机高温阻燃剂(FR-D)的区别就在于选取的合成温度不同,而阻燃剂的化学组分以及各化学组分的比例是相同的。脲醛树脂胶黏剂:由云南昆明新飞林人造板股份有限公司提供。脲醛树脂胶黏剂性能指标为:黏度 30~32 Pa·s, pH 值 9.0, 固体体积分数 60%~61%, 游离甲醛质量分数 2.5 g·kg⁻¹; 所使用固化剂为氯化铵,市购,分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 阻燃剂的浸渍率 将单板在常压下直接浸入温度为 100 ℃的阻燃剂溶液中,要求单板全部浸没于液面 20 mm 以下,阻燃剂分别为 FR-A, FR-B, FR-C 和 FR-D 等 4 组,每组 10 块单板,其中 5 块是气干单板,5 块是经过 104 ℃恒温干燥到绝干的单板,浸渍的时间分别为 1, 2, 3, 4, 5 h,各个时间段分别浸渍同一阻燃剂单板 2 块,阻燃剂质量分数均为 120 g·kg⁻¹,重复进行 2 次实验,实验结果取平均值;按照公式 $A = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\%$ (其中: A 为载药率,%; m_0 为单板处理前质量, g; m_1 为单板处理后质量, g), 计算浸渍率,计算结果见表 1 所示。根据阻燃剂浸渍率的计算结果,选取 2 种浸渍率较低的阻燃剂 FR-A 和 FR-B,在 100 ℃条件下进一步分析阻燃剂对胶合板力学性能和燃烧性能的影响。将单板分别浸渍 1, 3 和 5 h 后,取出置于温度为 60~70 ℃的恒温可控干燥箱中,将单板干燥至含水率为 3%左右,以制备胶合板。

1.2.2 胶合板制备工艺 热压压力为 1.5 MPa, 热压时间 $60 \text{ s} \cdot \text{mm}^{-1}$, 施胶量 $300 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ (双面), 热压温度 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 性能测试

1.3.1 胶合性能测试 胶合板的力学性能测试遵照国家标准 GB 9846-2004《胶合板》, 按Ⅲ类胶合板测试胶合强度, 所用胶黏剂为脲醛树脂(UF)胶黏剂(指标参数见 1.1), 测试结果见表 2 所示。

1.3.2 阻燃性能测试 包括板材氧指数(OI)和烟密度的测试, 具体如下: 氧指数(OI)测定: 是指一定尺寸试材在氧-氮混合气体中, 并在规定条件下呈蜡状有焰燃烧所需的最小氧浓度; 氧指数代表材料的难燃性, 其值越高, 表明材料被点着所需要的氧气越多, 即越难点着; 实验按国标标准 GB/T2406.2-2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为》进行测试。测试结果见表 3。烟密度测定: 按国家标准 GB/T 8627-2007《建筑材料燃烧或分解的烟密度试验方法》进行燃烧性能的测试; 试样规格为 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 燃气工作压力为 0.2 MPa。结果见表 4。根据国家标准 GB 8624-1997《建筑材料燃烧性分级方法》的标准要求, 若建筑材料需要通过 B1 级检测时, 氧指数和烟密度等级必须同时满足下列条件: 氧指数 ≥ 32 , 烟密度等级(SDR) ≤ 75 。

2 结果和分析

2.1 阻燃剂浸渍率测试结果分析

由表 1 可得: 在阻燃剂种类、含水率相同的情况下, 随着浸渍时间的延长(浸渍时间从 1 h 提高到 5 h), 思茅松单板的浸渍率呈直线上升趋势; 说明随着时间的延长, 在阻燃剂足够的情况下, 胶合板所吸收的阻燃剂的量会越多。在相同的工艺条件下, 绝干的思茅松单板的浸渍率要高于气干单板的浸渍率; 即绝干的思茅松板材更有利于阻燃剂溶液在板材中的渗透和阻燃剂在木材上的吸附。此外, 从表 1 还可以得出, 阻燃剂种类不同, 思茅松单板的阻燃剂浸渍率也不同, 2 种有机阻燃剂的浸渍率要高于无机阻燃剂和聚磷酸铵阻燃剂, 这与阻燃剂的化学成分以及其与木质材料的吸附性有关, 将在后面的研究中进一步进行研究。为了进一步研究阻燃剂对板材力学性能和燃烧性能的影响, 本研究选用了 2 种浸渍率较低的阻燃剂作为研究对象来进行。与浸渍率高的 2 种阻燃剂相比, 这 2 种浸渍率低的阻燃剂具有成本低、合成简单等特点; 下面分别对在常压 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 浸渍了 1, 3 和 5 h 的思茅松单板制备的胶合板的力学性能和燃烧性能进行研究, 并与没有经过阻燃处理的空白思茅松胶合板进行对比, 以进一步确定阻燃剂对思茅松胶合板性能的影响。

表 1 思茅松单板在不同工艺条件下的阻燃剂浸渍率

Table 1 Impregnation rates of plywood under different conditions

| 阻燃剂 | 含水率/% | 不同浸渍时间的浸渍率/% | | | | |
|------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| FR-A | 8.25 | 6.06 | 6.94 | 9.28 | 11.31 | 13.74 |
| | 0 | 9.34 | 13.77 | 14.82 | 17.37 | 21.21 |
| FR-B | 8.25 | 5.71 | 6.68 | 8.18 | 10.80 | 12.39 |
| | 0 | 8.03 | 9.44 | 12.78 | 15.73 | 16.90 |
| FR-C | 8.25 | 12.66 | 20.03 | 29.89 | 34.85 | 49.37 |
| | 0 | 20.47 | 26.19 | 34.72 | 54.83 | 78.40 |
| FR-D | 8.25 | 5.81 | 6.21 | 7.30 | 8.53 | 12.66 |
| | 0 | 9.62 | 15.60 | 14.55 | 19.59 | 25.54 |

2.2 胶合强度分析

表 2 为思茅松胶合板的胶合强度。由表 2 可得: 经过阻燃处理后板材的胶合强度明显降低, 并随着浸渍时间的增加即浸渍率的提高, 板材的胶合强度也越来越差。另外, 经过 FR-B 阻燃剂处理的胶合板的胶合强度要高于经过阻燃剂 FR-A 处理的胶合板的胶合强度。结合表 1 可得, 随着浸渍时间的延长, 思茅松单板的浸渍率也在提高, 表明胶合强度与浸渍率有着明显的线性关系, 随着阻燃剂浸渍率的增加, 板材的胶合强度会显著降低。另外, 胶合强度也与阻燃剂的种类有一定的关系; FR-A 阻燃剂中除

了含有磷、氮元素外,还含有一定量的硼砂等无机物,所以相对于仅含磷、氮元素的FR-B阻燃剂,添加FR-A阻燃剂后胶合板的力学性能更差。

2.3 思茅松胶合板的燃烧性能分析

2.3.1 氧指数分析 由表3可得:与空白胶合板相比,经过阻燃剂处理的思茅松胶合板的氧指数都得到了显著的提高,FR-A浸渍1h的氧指数提高了55.32%,而FR-B浸渍1h的氧指数提高了57.00%,并且随着浸渍时间的延长,胶合板的氧指数也在提高;FR-A浸渍5h的阻燃剂最高,氧指数高达64.88。经过FR-B阻燃剂处理的胶合板的氧指数相对经过FR-A阻燃剂处理的胶合板的氧指数要低,并且随着浸渍时间的延长,氧指数的提高幅度相对较小。可见,阻燃剂的种类和浸渍时间对板材的氧指数均会产生非常显著的影响;当在磷、氮系阻燃剂中加入硼元素后,则更有利于改善阻燃剂对胶合板的阻燃效果。

表2 胶合板胶合强度的结果分析

Table 2 Bonding strength of plywood panels

| 阻燃剂 | 不同浸时间的胶合强度/MPa | | |
|------|----------------|------|------|
| | 1 | 3 | 5 h |
| 空白试件 | 1.97 | 1.97 | 1.97 |
| FR-A | 0.97 | 0.77 | 0.73 |
| FR-B | 1.09 | 1.08 | 1.07 |

表3 思茅松胶合板的氧指数测试结果

Table 3 OI(oxygen index)of plywood panels

| 阻燃剂 | 不同浸渍时间的氧指数/% | | |
|------|--------------|-------|-------|
| | 1 | 3 | 5 h |
| 空白试件 | 26.97 | 26.97 | 26.97 |
| FR-A | 41.89 | 49.39 | 64.88 |
| FR-B | 42.35 | 43.66 | 44.11 |

2.3.2 烟密度分析 表4为阻燃胶合板烟密度的测试结果。由表4可得:经过阻燃剂处理之后,思茅松胶合板的最大烟密度值和烟密度等级较空白胶合板的最大烟密度值和烟密度等级都有显著的增加,并且阻燃剂FR-B的最大烟密度值和烟密度等级要高于阻燃剂FR-A的最大烟密度值和烟密度等级。随着浸渍时间的延长,阻燃剂FR-A的最大烟密度值和烟密度等级先增加后趋于平缓,变化规律与最大氧指数的变化规律差异明显;阻燃剂FR-B的最大烟密度值和烟密度等级随着浸渍时间的延长而增加。可见,经过2种阻燃剂处理之后,胶合板的发烟量显著提高,并且FR-B对胶合板发烟不利的效果更明显;可能是由于阻燃剂中含有磷元素,加大了胶合板材的发烟量,同时硼元素的加入可在一定程度减小板材的发烟量;但所有胶合板的烟密度等级均小于75。为了进一步改善胶合板的发烟性能,可通过向阻燃剂中添加一定量的抑烟剂来实现,这部分实验将在今后做进一步的研究和探讨。

表4 思茅松胶合板的烟密度测试结果

Table 4 Smoke density testing results of plywood panels

| 阻燃剂 | 浸渍时间/h | 最大烟密度值 | 烟密度等级 |
|------|--------|--------|-------|
| 空白试件 | 0 | 2.38 | 1.20 |
| | 1 | 15.74 | 8.77 |
| FR-A | 3 | 20.96 | 10.95 |
| | 5 | 19.29 | 10.57 |
| FR-B | 1 | 21.65 | 13.57 |
| | 3 | 27.87 | 17.70 |
| | 5 | 31.16 | 17.95 |

3 结论

思茅松单板的浸渍率由浸渍时间、阻燃剂种类和板材含水率共同决定。在浸渍时间为1~5h时,随着浸渍时间的延长板材的浸渍率也相应提高,绝干胶合板的浸渍率要高于气干胶合板的浸渍率。胶合板的胶合强度随着单板浸渍率的提高而减小,并且阻燃剂种类对胶合强度也可产生明显的不利影响。胶合板的氧指数、烟密度等级和最大烟密度值也随着阻燃剂浸渍率的提高而提高,即随着浸渍时间的提高而提高,并受阻燃剂种类的影响。与FR-A相比,FR-B的阻燃效果差,发烟量较大。经过2种阻燃剂处理之后,板材的氧指数即阻燃效果都得到了明显提高,但均增大了发烟量。但所有阻燃胶合板的氧指数和烟密度等级均可满足国家标准GB 8624-1997《建筑材料燃烧性分级方法》对B1级建筑材料的标准要求。

总之,阻燃剂的种类和浸渍时间对胶合板的力学性能和燃烧性能均可产生明显的影响,为了进一步改善阻燃思茅松胶合板的性能,可进一步通过添加抑烟剂来改善其燃烧性能。

参考文献:

- [1] 刘燕吉. 木质材料的燃烧[J]. 木材工业, 1996, 10(6): 37-39.

- LIU Yanji. Wooden materials inflammation[J]. *China Wood Ind*, 1996, **10**(6): 37 – 39.
- [2] 张文标, 陆肖宝, 柳献义, 等. 阻燃胶合板研究的现状和对策[J]. 浙江林学院学报, 2000, **17**(2): 208 – 214.
ZHANG Wenbiao, LU Xiaobao, LIU Xianyi, *et al.* Status and countermeasures on fire retardant plywood[J]. *J Zhejiang For Coll*, 2000, **17**(2): 208 – 214.
- [3] 吴钰. 阻燃胶合板的阻燃效果及性能测定[J]. 木材工业, 2002, **16**(4): 31 – 32.
WU Yu. Properties test on fire retardant plywood [J]. *China Wood Ind*, 2002, **16**(4): 31 – 32.
- [4] 胡拉, 陈志林, 詹满军. 阻燃桉树胶合板的初步研究[J]. 桉树科技, 2011, **28**(2): 10 – 15.
HU La, CHEN Zhilin, ZHAN Manjun. Preliminary study on fire-retardant-treated plywood[J]. *Eucalypt Sci Technol*, 2011, **28**(2): 10 – 15.
- [5] 胡景娟, 程瑞香, 王清文, 等. 杨木胶合板阻燃处理工艺及燃烧性能[J]. 木材加工机械, 2008(2): 14 – 18.
HU Jingjuan, CHENG Ruixiang, WANG Qingwen, *et al.* Fire retardant impregnating process and combustion properties of poplar plywood [J]. *Wood Process Mach*, 2008(2): 14 – 18.
- [6] 顾波, 李光沛. 表层单板经过阻燃处理的胶合板性能的研究[J]. 林产工业, 2007, **34**(2): 18 – 20.
GU Bo, LI Guangpei. Study on performance of plywood made from fire retardant treated surface veneers [J]. *China For Prod Ind*, 2007, **34**(2): 18 – 20.
- [7] 王明枝, 杨涛, 李黎, 等. 分子筛对磷氮阻燃胶合板协效作用的研究[J]. 林业机械与木工设备, 2011, **39**(7): 20 – 23.
WANG Mingzhi, YANG Tao, LI Li, *et al.* Study on the synergistic effect of molecular sieves on P-N flame retardant plywood boards[J]. *For Mach Woodworking Equip*, 2011, **39**(7): 20 – 23.
- [8] EICKNER HW, SCHAFFER E L, Fire-retardant effects of individual chemicals on Douglas fir plywood [J]. *Fire Technol*, 1967, **3**(2): 90 – 104.
- [9] LEBOW S T, WINANDY J E, Effect of fire-retardant treatment on plywood pH and the relationship of pH to strength properties[J]. *Wood Sci Technol*, 1999, **33**(4): 285 – 298.
- [10] AYRILMIS N, KORKUT S, TANRITANIR E, *et al.* Effect of various fire retardants on surface roughness of plywood [J]. *Build Environ*, 2006, **41**(7): 887 – 892.
- [11] 董放, 吴章康, 李世友. 复合阻燃剂对思茅松胶合板性能的影响[J]. 西南林学院学报, 2007, **27**(6): 74 – 77.
DONG Fang, WU Zhangkang, LI Shiyu. Effects of fire retardant treatment on properties of *Pinus kesiya* var. *langbianensis* plywood [J]. *J Southwest For Coll*, 2007, **27**(6): 74 – 77.