

酚醛树脂浸渍压缩密实化杉木燃烧特性

章卫钢, 鲍滨福, 杜春贵, 张宏

(浙江农林大学 工程学院 木材科学与技术重点实验室, 浙江 临安 311300)

摘要: 采用锥形量热仪对酚醛树脂浸渍压缩密实化杉木 *Cunninghamia lanceolata* 的燃烧性能进行测定, 分析密实化杉木燃烧剩余物特征、热释放速率、释热总量、释烟速率、释烟总量、一氧化碳释放量、有效燃烧热、质量损失率等燃烧特性与速生杉木素材的变化。结果表明: 杉木密实处理后, 燃烧剩余物增多, 并具有一定强度; 密实化杉木释热总量高于素材, 达到 $160.98 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, 而 20 s 后迅速降低, 再无热释放峰, 而素材在 400 s 时仍出现热释放峰; 其释热速率、有效燃烧热和质量损失率均低于素材; 释烟曲线中素材第二发烟峰在 300 s 出现, 持续时间近 100 s, 而密实化杉木该峰推后了近 6 min, 释烟速率也减缓并降低; 密实化杉木平均一氧化碳产率 (y_{CO}) 高峰向后推迟近 70 s, 持续释放时间也由素材的 60 s 降低到 35 s, 而后迅速降低。图 9 参 11

关键词: 木材科学与技术; 浸渍压缩; 密实化; 锥形量热仪; 阻燃木材; 杉木

中图分类号: S781.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-0756(2015)03-0399-05

Combustion properties of Chinese fir densified by phenolic resin impregnation and compression

ZHANG Weigang, BAO Binfu, DU Chungui, ZHANG Hong

(Laboratory of Wood Science and Technology, School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: For efficient utilizing of fast-growing Chinese fir, make it to densified Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) which immersion by phenolic resin and followed by compression. Using a cone calorimeter to test the combustion characteristics of densified Chinese fir, studying on combustion performance like heat release rate, total heat release, smoke production rate, total smoke rate, CO yield, effective heat of combustion, and mass loss rate with EN ISO5660-1. Results showed that densified Chinese fir after increasing density, the total heat released reached $160.98 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, and afterward this peak decreased quickly with no peak heat release after 20 s. But non-densified Chinese fir's second peak heat release appeared at 400 s. The heat release rate, total smoke rate, and effective heat of combustion for densified Chinese fir were all lower than non-densified. Smoke production with the non-densified material had a second peak at 300 s and lasted about 100 s; however, densified Chinese fir's second smoke production peak was delayed 6 minutes. For densified Chinese fir the total smoke rate was also postponed and reduced; whereas the peak CO yield was delayed 70 s. Additionally, sustained release time of densified Chinese fir decreased from 60 s of the non-densified material to 35 s and then declined rapidly. Thus, Chinese fir after densified showed excellent combustion properties. [Ch, 9 fig. 11 ref.]

Key words: wood science and technology; immersion and compression; densified; cone; fire retardant; *Cunninghamia lanceolata* (Chinese fir)

收稿日期: 2014-08-30; 修回日期: 2014-11-19

基金项目: 浙江省重大科技专项重点项目(2006C12047); 浙江农林大学科研发展基金资助项目(2010FK058)

作者简介: 章卫钢, 实验师, 从事木材科学与材质改良研究。E-mail: 260549001@qq.com。通信作者: 张宏, 实验师, 从事竹材工业化利用。E-mail: 464542922@qq.com

人工林速生材树脂浸渍、辊压、回弹固定、压缩变形的密实化机制^[1-2]及表面硬度、耐磨性、尺寸稳定性^[3-5]等方面已有较为系统研究,但对密实材燃烧性能研究较少。近年来城市火灾频繁,这大多与使用易燃材料有直接关系。因此,木质材料燃烧性能的研究越来越重要。国际标准化组织(ISO)及美国、英国、瑞士等国家已制定出应用锥形量热仪(CONE)测定各种材料燃烧性能参数的标准^[6],表明CONE法对阻燃剂、阻燃木制品研究及阻燃剂在火灾中的作用研究具有意义重大^[7-8]。本研究对人工林速生杉木 *Cunninghamia lanceolata* 进行了树脂浸渍压缩密实化处理,采用的三聚氰胺酚醛类化合物兼具一定阻燃作用^[9],为进一步深入研究改性酚醛树脂浸渍压缩密实化杉木,采用CONE法对密实化杉木进行检测,分析其主要燃烧性能指标。

1 材料与方法

1.1 材料

人工林速生杉木采自浙江省临安市马溪林场,立木无异常缺陷。原木直径为180~250 mm,木段剖开后气干至含水率10%~12%后,再将试材锯解成300 mm(纵向)×120 mm(横向)×25 mm(弦向)方材。

三聚氰胺改性水溶性酚醛树脂合成原料:苯酚(纯度98%,分析纯,江苏宜兴第二化学试剂厂);甲醛(纯度37%,工业纯,浙江临安横畈化工厂);氢氧化钠(纯度99%,化学纯,江苏无锡晨阳化工有限公司);三聚氰胺(工业纯,山东济宁永兴化工有限公司)等。

1.2 方法

1.2.1 树脂制备工艺 ①将熔化的苯酚(P),三聚氰胺(M),甲醛(F)($F:P=2.3$, $M=35\%P$)注入1 000 mL的三口烧瓶中,开动搅拌机并加热。②升温至90~95 ℃保温15 min,降温至70 ℃;加入第2批甲醛和氢氧化钠溶液,再升温至90~95 ℃保温10 min, pH 7.5。③加入三聚氰胺、第3批甲醛及氢氧化钠溶液,反应30 min,测水数,当水数等于8时,加水,此时保持反应温度在85~95 ℃,④观察并经常测量水数,当水数达到3时,冷却到室温,出料。

1.2.2 酚醛树脂浸渍压密化杉木 采用质量分数为15%的酚醛树脂胶对速生杉木进行树脂浸渍,干燥至含水率15%,再径向热压压缩定型至厚度20 mm。其热压工艺为:压缩率20%,热压温度170 ℃,热压时间20 min。再将密实材加工成尺寸为100 mm×100 mm的试样,采用英国FTT公司生产的锥形量热仪进行CONE试验,参照EN ISO5660-1标准,在热辐射功率为50 kW·m⁻²,温度722 ℃条件下进行燃烧性能测试,重复3次。试验时采用数码相机对燃烧后的剩余物特征进行照片拍摄记录,原始数据和部分参数由仪器自动记录或计算,然后利用Microsoft Excel软件进行数据处理,求得各个燃烧参数。对比分析密实化杉木与速生杉木素材燃烧特性。

2 结果与分析

2.1 燃烧剩余物特征分析

速生杉木素材和密实化杉木速燃烧剩余物,如图1~2所示。



图1 素材燃烧剩余物

Figure 1 Burned remainder of the material



图2 密实化杉木燃烧剩余物

Figure 2 Burned remainder of densified Chinese fir

由图 1 可知：素材燃烧冷却后剩余物为表面白色小炭颗粒，颗粒之间无连接，比较松散。由图 2 可知：人工林速生杉木经浸渍压缩密实处理后，在受热时能有效促使木材形成更多的木炭，燃烧剩余物增加明显，灼烧残渣为黑色泡沫炭层，具有金属光泽，并具有一定强度。说明胶液进入木材后，在燃烧时延长了密实材炭化阶段，对有焰燃烧具有一定的抑制作用，胶液进入木材后起到很好的增强内部结构作用，具有密实效果。在阻燃试验初期，密实化杉木炭化部分表面均有黑色鼓泡现象，入射热流强度下点燃初期，表层首先出现胶层鼓起现象明显，可能是由于内部可燃性气体膨胀致使表面密实层与芯层之间纤维损伤最大薄弱处鼓起，由随着气体膨随之破裂从而引燃木材。

2.2 热释放速率、释热总量及有效燃烧热

密实化杉木与速生杉木素材热释放速率(HRR)，释热总量(THR)，有效燃烧热(EHC)变化曲线见图 3~图 5。

由图 3 可看出：2 种试件热释放速率峰值(pkHRR)均出现在燃烧初期，两者均有较大的 HRR 峰，而密实化杉木此峰值高于素材，达到 $160.98 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。在接下来 20 s 内，密实化杉木 HRR 均大于素材，而后密实化杉木 HRR 迅速降低，在 400 s 时素材在出现第 2 个较大热释放峰，而密实化杉木第 2 热释放峰较为平缓。第 2 放热峰出现时间越晚，意味着强火时间到来越长，有利于人逃离火灾现场或进行扑救^[10-11]。HRR 的降低以及热量缓慢的释放，说明密实化杉木耐燃性能比素材好，密实后具有一定的阻燃效果。由于密实化杉木密度较大，同时表层具有一层韧性较好胶液-木材密实层，此层在入射热流强度下，易鼓泡，抑制密实材内部气体热量释放，但随入射热流增强，这些气体最终同时溢出，故密实化杉木 pkHRR 高于素材。

由图 4 可以看出：密实化杉木 THR 比素材大，这是因为密实化杉木密度大，燃烧热较素材大，但是在单位时间内 THR 较速生杉木低。素材在 400 s 时出现 1 个拐点，在第 2 热释放速率高峰后，THR 增加速度也逐渐减缓，说明素材急剧热解并放出大量的热量，并从有焰燃烧阶段进入到了红热燃烧阶段。而密实化杉木这个拐点不明显，说明其在燃烧过程中热释放量以及释热速度都比较均匀，与素材相比密实化杉木燃烧的火焰会变小，温度变低、蔓延速度会变慢。

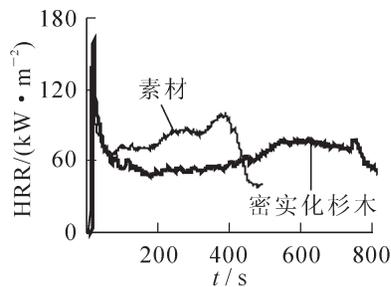


图 3 密实化杉木与素材热释放速率的变化

Figure 3 Change of densified Chinese fir and material's HRR

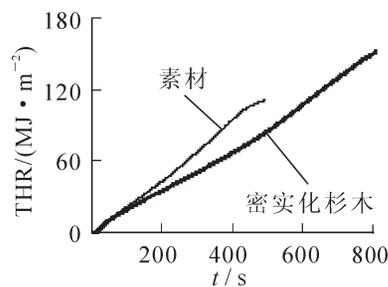


图 4 密实化杉木与素材释热总量的变化

Figure 4 Change of densified Chinese fir and material's THR

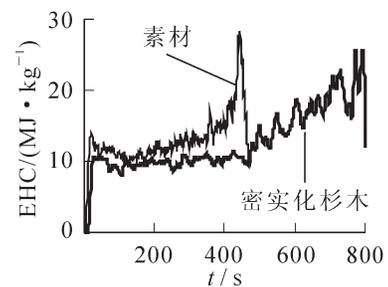


图 5 密实化杉木与素材有效燃烧热的变化

Figure 5 Change of densified Chinese fir and material's EHC

有效燃烧热(EHC)是单位质量损失下所释放的热量，反映的是燃烧物热解产生可燃性挥发物在气相火焰中的燃烧程度。由图 5 知：密实化杉木曲线低于素材。说明经密实处理后，抑制了木材的热解过程，挥发物中可燃性物质减少，故其 EHC 值较低。2 个 EHC 曲线峰与 HRR 曲线对应，EHC 值随 HRR 值变化而变化，但 EHC 曲线在燃烧后期波动比较大，而热释放速率较为平稳，可能的原因是杉木在后期燃烧时易发生龟裂，产生应力造成质量变化较大产生的。

2.3 释烟速率、释烟总量及一氧化碳(CO)释放量

密实化杉木与素材释烟速率(SPR)，释烟总量(TSR)，一氧化碳(CO)产率(y_{CO})变化曲线见图 6~8。

由图 6 可知：密实化杉木 SPR 曲线在点燃初期出现第 1 发烟峰较高，主要原因是此时烟雾中含有较多水蒸汽等不燃性挥发物，以及含有由于燃烧温度较低、相对缺氧等原因而产生未彻底氧化的有机物，1 min 后发烟峰迅速降低，且低于素材。素材第 2 发烟峰在 300 s 出现，其持续时间接近 100 s，其

产物主要为燃烧后的一些产物一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO₂),对于在火灾中被困人员危险较大,而密实化杉木第2发烟峰与素材相比,推后了近6 min,释烟速率降低。由图7可知:在第1发烟峰初期,虽然密实化杉木的SPR大于素材,但TSR和素材差不多,第1发烟峰后密实材TSR均低于素材发烟总量。从燃烧过程来看,密实化杉木SPR以及TSR均低于素材。

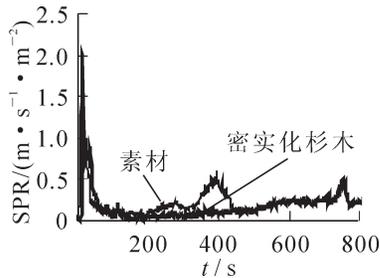


图6 密实化杉木与素材释烟速率的变化

Figure 6 Change of densified Chinese fir and material's SPR

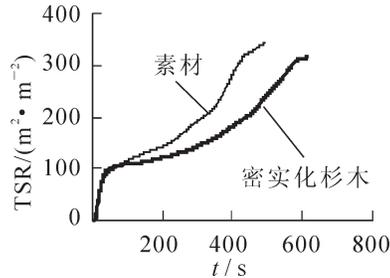


图7 密实化杉木与素材释烟总量的变化

Figure 7 Change of densified Chinese fir and material's TSR

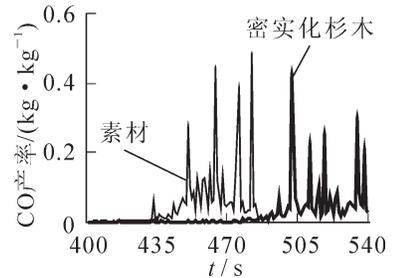


图8 不同时间一氧化碳产率(y_{CO})

Figure 8 CO yield of densified Chinese fir at different times

由图8可知:密实化杉木一氧化碳产率(y_{CO})较素材有所降低。木材的燃烧主要可分为无烟热解,有焰燃烧、红热燃烧等3个阶段^[10]。在热解、有焰燃烧阶段,素材及阻燃木材的 y_{CO} 均很低,接近于0,而红热燃烧阶段的 y_{CO} 较高,一氧化碳的释放主要在此阶段。在红热燃烧阶段,密实材一氧化碳释放峰的出现向后推迟近70 s,素材的一氧化碳释放峰出现后随时间推移其一氧化碳释放量逐渐增多并持续释放60 s,而密实化杉木一氧化碳释放峰出现后随时间推移一氧化碳释放量是缓慢释放,持续35 s后迅速降低。说明经密实处理的材料起到抑制燃烧的效果,主要是由于胶液中的酚类物质对抑制燃烧起到阻燃。

2.4 质量损失率

密实化杉木和速生杉木素材的质量损失率(MLR)-时间曲线见图9。由图9可知:引燃开始时密实材MLR较素材小,在20 s左右时,密实材MLR增大并且超过素材,在80 s时又逐渐降低,形成第1损失峰高而窄。结合引燃初期形成鼓泡现象特征分析,其MLR增大又迅速减小的原因可能是在20~80 s内,密实化杉木热解气体形成的一些鼓起的泡破裂引起。在此峰以后,2条MLR曲线相邻点波动较大,且第2损失峰都不明显。结合热释峰分析,素材MLR第2损失峰应出现在400 s左右,而实际此峰未能看出,其原因主要是样品在燃烧时开裂产生应力,致使质量变化波动较大,使后阶段曲线波动较大,埋没了较小的第2损失峰。

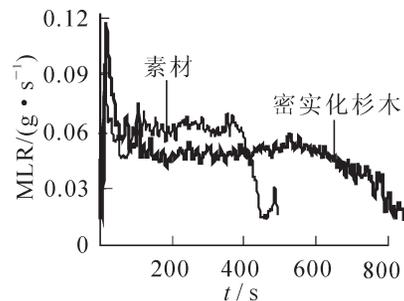


图9 密实化杉木与素材有效燃烧热的变化

Figure 9 Change of densified Chinese fir and material's MLR

3 结论

利用锥形量热仪测定速生杉木经酚醛树脂浸渍压缩密实化燃烧性能,结果表明:①密实化杉木的燃烧主要由于内部可燃性气体膨胀破裂,在入射热流点燃引起有焰燃烧,燃烧剩余物增多,灼烧残渣为黑色泡沫炭层,具有金属光泽,并具有一定强度。②密实化杉木燃烧初期HRR峰值略高于素材,达到160.98 kW·m⁻²,但20 s后密实化杉木HRR迅速降低,第2放热峰出现时间比素材晚;密实化杉木THR比素材大,但它们在燃烧过程中热释放量以及释热速度都比较均匀,平均释热速率大大降低,且其燃烧的火焰变小,温度变低、蔓延速度变慢;密实化杉木EHC曲线低于素材。③密实化杉木SPR, TSR和MLR均低于素材,在整个燃烧试验过程中,由炭化释热较多,有焰燃烧释放热量较少;密实化杉木 y_{CO} 较素材有所降低,其一氧化碳释放峰向后推迟。

4 参考文献

- [1] 赵广杰, 刘少华, 曹金珍, 等. 杉木表层密化及其变形固定处理技术[J]. 木材工业, 1999, **13**(1): 18 - 22.
ZHAO Guangjie, LIU Shaohua, CAO Jinzhen, *et al.* Technology of surface densification and deforming fixation of China fir [J]. *China Wood Ind*, 1999, **13**(1): 18 - 22.
- [2] 吴玉章, 黑须博司, 伊藤贵文. 辊压预处理改善树脂浸注的均匀性[J]. 东北林业大学学报, 2005, **33**(1): 23 - 24.
WU Yuzhang, KUROH Hiroshi, ITO Takafumi. Improving homogeneous degree of pf resin in wood structure by roller pre-compression [J]. *J Northeast For Univ*, 2005, **33**(1): 23 - 24.
- [3] FADL N A, BASTA A H. Enhancement of the dimensional stability of natural wood by impregnates [J]. *Pigm & Resin Technol*, 2005, **34**(2): 72 - 87.
- [4] INOUE M, NORIMOTO M, ROWELL R M. Steam or heat fixation of compressed wood [J]. *Wood Fiber Sci*, 1993, **25**(3): 404 - 410.
- [5] PITTMAN C U Jr, MOON G, KIM M G, NICHOLAS D D, *et al.* Wood enhancement treatments (I) impregnation of southern yellow pine with melamine-formaldehyde and melamine-ammeline-formaldehyde resins [J]. *J Wood Chem Technol*, 1994, **14**(4): 577 - 603.
- [6] 王庆国, 张军, 张峰. 锥形量热仪的工作原理及应用[J]. 现代科学与仪器, 2003 (6): 36 - 40.
WANG Qingguo, ZHANG Jun, ZHANG Feng. The principle and application of the cone calorimeter [J]. *Mod Sci Instru*, 2003(6): 36 - 40.
- [7] 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.* Study on the fire retardancy of FRW fire retardant for wood by cone calorimeter [J]. *Sci Silv Sin*, 2002, **38**(5): 108 - 114.
- [8] 徐晓楠. 新一代评估方法: 锥形量热仪(CONE)法在材料阻燃研究中的应用[J]. 中国安全科学学报, 2003, **13**(1): 19 - 22.
XU Xiaonan. Application of the new evaluation method in the research of flame-retardant [J]. *China Saf Sci J*, 2003, **13**(1): 19 - 22.
- [9] 林海, 王岩. PF 预聚合物合成工艺对杨木理化性能的影响[J]. 林业机械与木工设备, 2013, **41**(1): 29 - 32.
LIN Hai, WANG Yan. Effect of pre-polymer synthesis process on physical and chemical properties of poplar [J]. *For Mach & Woodwork Equ*, 2013, **41**(1): 29 - 32.
- [10] 张志军. 氧浓度对阻燃纤维素燃烧特性的影响[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.
ZHANG Zhijun. *Influence of Oxygen Concentration on the Flammability Characteristics of Fire-Retardant Cellulose* [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2007.
- [11] 李坚. 木材波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.