

4A 分子筛对膨胀型木材阻燃涂料阻燃性能的影响

张 蕾, 常晓雅, 吴 静, 王明枝

(北京林业大学 木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 以三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF)为基料, 添加聚磷酸铵(APP)和 4A 分子筛制备膨胀型木材阻燃涂料, 利用锥形量热仪研究阻燃涂料涂饰杨木 *Populus spp.* 的燃烧性能。结果表明: ①MUF 中加入质量分数为 50.00% 的 APP 能延长杨木的点燃时间(TTI), 降低杨木的热释放速率(HRR), 总热释放速率(THR)和质量损失速率(MLR), 提高杨木的火灾性能指数(FPI)(处理 2 为 1.07), 但会增大总发烟量(ISR)。②在阻燃涂料中加入少量的 4A 分子筛即可显著降低木材的热释放速率峰值(pk_1 -HRR, pk_2 -HRR), 推迟峰值出现时间, 降低木材有焰燃烧阶段的热释放速率和质量损失率, 提高木材的火灾性能指数(处理 3 和 4 分别为 1.26, 1.38)。加入质量分数为 1.00% 的分子筛(处理 3)可平衡由于 50.00% APP 存在增加的发烟量, 加入质量分数为 3.00% 的分子筛(处理 4)材料燃烧前 400 s 内基本无烟产生, 总发烟量显著降低。图 4 表 3 参 16

关键词: 木材科学与技术; 三聚氰胺改性脲醛树脂; 膨胀型阻燃涂料; 聚磷酸铵; 4A 分子筛; 锥形量热仪; 杨木
中图分类号: S782.39 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2015)01-0156-06

Fire-retardant properties of an intumescent fire retardant coating for wood using 4A zeolite

ZHANG Lei, CHANG Xiaoya, WU Jing, WANG Mingzhi

(Key Laboratory of Wooden Material Science and Application, Ministry of Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: To evaluate the effect of ammonium polyphosphate (APP) and 4A zeolite on the fire-retardant properties of an intumescent fire retardant coating for wood, a coating was prepared with a mixture of synthesized melamine modified urea formaldehyde resin; APP, and 0, 1.00%, or 3.00% 4A zeolite. The coating was painted on fast-growing poplar wood, and then the fire retardant properties of the specimen were studied with a cone calorimeter. The 100 mm by 100 mm by 10 mm wood specimen were tested in a horizontal orientation. Flammability parameters, including ignition time, heat release rate (HRR), total heat release (THR), mass loss rate (MLR), mass ratio, and total smoke release were recorded simultaneously. Results showed that for coated wood, APP decreased HRR, THR, and MLR but increased the total smoke release rate. With addition of 1.00% or 3.00% 4A zeolite, the first peak of HRR (pk_1 -HRR), the second peak of HRR (pk_2 -HRR), THR, and MLR of the coated wood decreased. The fire propagation index (FPI) of the coated wood increased to 1.26 for 1.00% and 1.38 for 3.00%. Also, with the addition of 3.00% 4A zeolite and before 400 s, the smoke release rate was almost zero. 4A zeolite can be used as a synergistic agent for intumescent fire retardant coating for wood. [Ch, 4 fig. 3 tab. 16 ref.]

Key words: wood science and technology; melamine modified urea formaldehyde resin; intumescent fire-retar-

收稿日期: 2014-06-13; 修回日期: 2014-08-31

项目基金: 中央高校基金科研业务费专项资金资助项目(TD2011-14); 北京林业大学大学生创新创业训练计划项目(X1310022048)

作者简介: 张蕾, 从事木材科学与工程研究。E-mail: 815132259@qq.com。通信作者: 王明枝, 讲师, 博士, 从事木质材料改性研究。E-mail: wmingzhi@bjfu.edu.cn

dant coating; APP; 4A zeolite; cone calorimeter; *Populus* wood

木材是一种性能优良的建筑材料,应用广泛,但木材的使用存在火灾隐患,火灾的发生会造成经济损失。因此,对木材的阻燃处理十分必要。膨胀型木材阻燃涂料施工简便,成本低廉,环保性好,在遇火时能膨胀形成均匀致密的泡沫炭层,减少热传递,可有效地保护基材,降低火灾危害,值得应用于木材阻燃^[1]。木材涂料多用于实木及人造板家具表面的装饰及保护,同时也在门窗、护墙板、地板等木制品上得到广泛应用,人们对涂料的性能有了更高要求,对于易燃的木材,提高涂料的阻燃性显得十分必要。三聚氰胺改性脲醛树脂(MUF)是一种重要的涂料树脂,具有耐水性好、耐磨性好、游离甲醛释放量低等优点,以其制备的阻燃涂料也就具有了相应的优点。聚磷酸铵(APP)是膨胀型阻燃涂料的重要组成部分,具有酸源及气源双重功能,由于具有含磷量高、含氮量多、热稳定性好、近于中性、阻燃效果好等优点已成为阻燃技术研究领域中的一个热点^[2-3]。分子筛是一类由氧化硅和氧化铝四面体通过氧桥连接而成的晶体硅铝酸盐,具有均匀的孔结构、较大的比表面积及较高的热稳定性^[4]。近年来,不断有用分子筛提高阻燃性的研究。孙文婧等^[5]向脲醛树脂/磷酸二氢铵/磷酸氢二铵体系中添加分子筛,研究发现合适的物质配比可提高阻燃性;韦平等^[6]用热重分析(TGA)和 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 4A 分子筛对 APP/季戊四醇(PER)膨胀阻燃剂的协同作用,发现分子筛的存在可降低 TGA 的第 3 失重峰,增强 XPS 的 C1s 相对谱峰强度,说明分子筛的添加有利于提高膨胀阻燃体系的阻燃性能;鲍文波等^[7]以分子筛作为膨胀阻燃剂(IFR)的协效剂,用于聚丙烯(PP)的阻燃,结果分子筛改变了 IFR 和 IFR-PP 的热降解过程,提高了高温成炭量、炭层的热稳定性,使 IFR-PP 的阻燃性能得到提高;夏燎原等^[8]研究了锡掺杂介孔分子筛与聚磷酸铵复合在木材燃烧过程中的阻燃性能和烟气转化作用,发现分子筛使材料的热释放速率、总释放热、烟生成速率和总烟释放量降低。本研究以 MUF 树脂作为基料,添加 APP 和 4A 分子筛制备膨胀型阻燃涂料,将制得的不同配方涂料涂饰于杨木表面,利用锥形量热仪检测处理杨木的燃烧性能,分析 APP 与 4A 分子筛对涂料阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

杨木 *Populus* spp.; 三聚氰胺, 尿素, 甲醛, 购于北京蓝弋化工产品有限责任公司; 聚磷酸铵, 北京市津同乐泰化工产品有限公司; 4A 分子筛, 上海久宙化学品有限公司。

1.2 涂料的制备

参考 Ma 等^[9]和 Tohmura 等^[10]的研究,制备初始摩尔比为 $n(\text{甲醛}):n(\text{尿素}):n(\text{三聚氰胺})=4.5:1.0:1.0$ 的 MUF 树脂,将体积分数为 37% 甲醛溶液及尿素加入三口烧瓶并不断搅拌,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调酸碱度为 pH 7.0~7.5,在 30 min 内加热至 85 °C 并保温 1 h,随即加入三聚氰胺并保温 45 min。隔 5 min 测 1 次浑浊点,当 1 滴胶液在 100 mL 水中产生雾状沉淀时,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠调酸碱度为 pH 8.5~9.0,降温至 60 °C。加入尿素和三聚氰胺使摩尔比 $n(\text{甲醛}):n(\text{尿素}):n(\text{三聚氰胺})=3.0:1.0:1.0$,保温 1 h 后降至室温出料,得到的树脂作为涂料的基料。

将所得树脂、APP、分子筛按质量比 100:50:0/1/3 进行共混,充分搅拌后,得到阻燃涂料。

1.3 测试样品的制备

将杨木加工成 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的试件,并用 200 目砂纸对其表面进行砂光。根据 Ma 等^[9]的研究结果,为达到较好的阻燃效果,将所得涂料按 $400\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 均匀涂在试件表面,即涂 $4\text{ g}\cdot\text{试件}^{-1}$ 。

1.4 锥形量热仪测试

锥形量热仪(CONE): 型号 FTT0007,按 ISO 5660-1 测试,辐射能量为 $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。利用 Excel 和 Origin 8.5 软件对实验数据进行分析 and 处理。

2 结果与讨论

为了考察 APP 和 4A 分子筛对膨胀型木材阻燃涂料阻燃性能的影响,采用锥形量热仪对各个试件的燃烧性能进行了测试,得到相关燃烧参数:点燃时间(TTI),热释放速率(HRR),总释放热(THR),质

量损失速率(MLR), 燃烧残重(Mass), 总发烟量(TSR)和火灾性能指数(FPI)等。

2.1 点燃时间

点燃时间(TTI)是指在预置的入射热流强度下, 从材料表面受热到表面持续出现燃烧时所用的时间。一般来说点燃时间越大, 材料越不易点燃, 火灾危险性越小^[11]。表 1 为不同涂料配方处理试件的 TTI。

从表 1 可以看出: 处理 1 的 TTI 与空白组的 TTI 15 s 相比略有增大。处理 2(加入 APP)的 TTI 与空白组相比延长了 9.20 倍, 为 138 s。处理 3 和处理 4 的 TTI 分别为 123, 137 s。与处理 2 相比, 变化不大。

2.2 热释放速率

热释放速率(HRR)是指在预置的入射热流强度下, 材料被点燃后, 单位面积的热量释放速率, 是评定材料火灾安全性能最重要的参数之一^[12]。HRR 越大, 则材料的燃烧放热量越大, 形成的火灾危害性就越大。图 1 为不同配方涂料处理试样的 HRR。由图 1 可以看出: 各试件的燃烧过程均出现了 2 个放热峰。结合实验时的燃烧现象与木材燃烧阶段, 第 1 个放热峰的形成是由于木材分解产生大量可燃气体, 形成有焰燃烧, 从而释放大量热量^[13]。木材燃烧时表面形成碳层, 生成气体不再扩散, 对应图 1 中的平缓曲线阶段。随着燃烧的进行, 温度越来越高, 木材表面碳层被破坏, 放出气体产生剧烈燃烧, 形成第 2 个放热峰^[14]。处理 2 的 2 个放热峰均明显下降, 说明加入 APP 可抑制杨木木材受热时快速热解释放小分子有机挥发物的过程。处理 3 和处理 4 的第 1 个放热峰与处理 2 相比大幅降低, 说明加入分子筛能有效减少可燃气体的释放。

表 2 为不同配方涂料处理试样的 HRR 峰值出现时间、峰值(pk_1 -HRR, pk_2 -HRR)与 FPI。与空白组相比, 处理 1 的 2 个 HRR 峰值的出现时间分别延迟了 45 s 和 20 s, 第 1 个峰值由 $186.73 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 降至 $157.98 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, 减小了 15.40%。处理 2 的 2 个 HRR 峰值相对于空白组出现时间

表 2 不同配方涂料处理试样的峰值出现时间、峰值及火灾性能指数

实验组号	pk_1 -HRR 出现时间/s	pk_1 -HRR/ ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	pk_2 -HRR 出现时间/s	pk_2 -HRR/ ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	FPI TTI/ pk_1 -HRR
空白组	55	186.73	295	251.34	0.08
处理 1	100	157.98	315	277.43	0.13
处理 2	195	128.70	355	212.38	1.07
处理 3	315	97.94	500	246.79	1.26
处理 4	235	99.12	470	240.61	1.38

分别延迟 140 s 和 60 s。处理 3 和 4 的 HRR 峰值出现时间又呈现不同程度的延迟, 处理 3 的第 1 个峰值出现时间甚至在空白组第 2 个峰值之后, 这说明加入 4A 分子筛使材料的热解反应有了明显的滞后, 显著提高了杨木的耐燃性能。处理 3 和处理 4 的第 1 个峰值比处理 2 的小, 说明分子筛能减缓木材有焰燃烧阶段的热解程度, 第 2 个峰值略有增大。

2.3 总释放热

总释放热(THR)是单位面积的材料从着火到燃烧全过程中所释放热量的总和。总释放热越多, 则材料越易燃烧。图 2 为不同配方涂料处理试样的总释放热。与空白组相比, 处理 1 的 THR 基本无变化, 处理 2 的 THR 明显下降。这说明加入 50% 的 APP 有效抑制了材料燃烧的热释放。根据木材燃烧特点, 木材被点燃后的有焰燃烧阶段会产生大量热量, 对应 THR 曲线较陡部分, 红热燃烧阶段火焰释放热量速度减缓, 对应 THR 曲线后期较平缓部分。图 2 中各试样曲线的斜率比较相近, 说明材料的热释放规律相同。在燃烧前 440 s 内, 处理 3 和处理 4 的 THR 与处理 2 的 THR 相比明显下降, 说明分子筛能降低杨木有焰燃烧阶段的释热量。这是因为分子筛的孔径可吸附木材热解产生的可燃气体, 减少了可燃气体燃烧释放的热量。随着燃烧的进行, 在 440 s 之后, 处理 3 和处理 4 的 THR 较处理 2 的 THR 略有上升。这可能是因为分子筛骨架在高温下被破坏, 吸附的可燃气体又释放出来, 增大了杨木的释热量。但其 THR 仍小于空白组与处理 1。

表 1 不同涂料配方处理试件的点燃时间

实验组号	MUF 树脂 质量分数/%	APP 质量 分数/%	4A 分子筛 质量分数/%	点燃时间/s
空白组				15
处理 1	100	0	0	20
处理 2	100	50	0	138
处理 3	100	50	1	123
处理 4	100	50	3	137

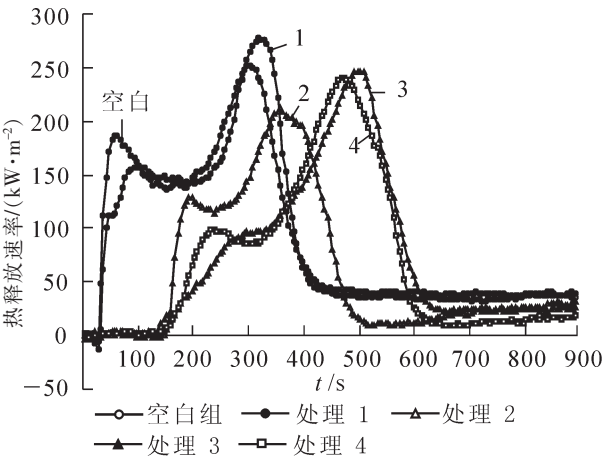


图 1 不同涂料配方处理试样的热释放速率
Figure 1 HRR of different specimen

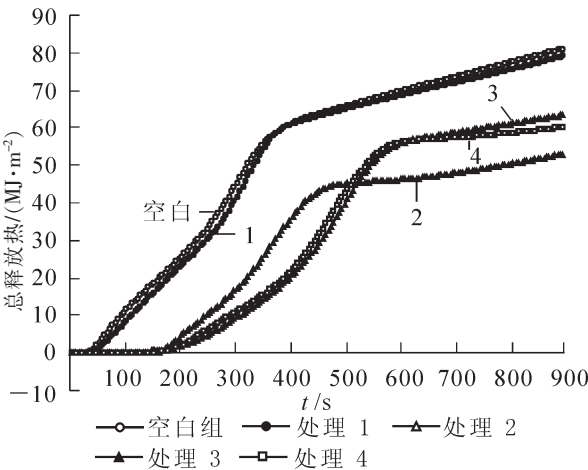


图 2 不同涂料配方处理试样的总释放热
Figure 2 THR of different specimen

2.4 质量损失速率

质量损失速率(MLR)是指材料在燃烧过程中质量随时间的变化率，它反映了材料在一定火强度下的热裂解、挥发及燃烧程度。不同配方涂料处理试样的前 360 s 及整个过程的平均质量损失速率参见表 3。

从表 3 可以看出：前 360 s 内空白组的 MLR 为 $10.88\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ，处理 1 的 MLR 与空白组的接近，处理 2 的 MLR 为 $7.40\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ，比空白组的 MLR 减小了 40.00%。处理 3 和处理 4 的前 360 s 内的 MLR 比处理 2 的分别减小了 33.11%和 35.68%。材料的 MLR 与热释放基本同步，木材有焰燃烧阶段热解产生大量可燃气体，质量损失速率越大，热释放速率越高。这说明 50.00%的 APP 与 1.00%的 4A 分子筛能有效降低木材有焰燃烧的热释放，而木材燃烧时释放的热量主要来源于有焰燃烧，因此，少量的分子筛即可显著提高杨木的火灾安全性能。

表 3 不同配方涂料处理试样的前 360 s 及整个过程的平均质量损失速率

Table 3 MLR of different specimen					
实验组号	MUF 树脂质量分数/%	APP 质量分数/%	4A 分子筛质量分数/%	前 360 s 平均质量损失速率/ $(\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2})$	平均质量损失速率/ $(\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2})$
空白组				10.88	5.07
处理 1	100	0	0	10.74	4.94
处理 2	100	50	0	7.40	3.89
处理 3	100	50	1	4.95	4.90
处理 4	100	50	3	4.76	4.67

2.5 燃烧残重

燃烧残重(mass)是材料随时间变化燃烧剩余的质量。为了更好地对比，这里用残余物质量分数来表示，即某一时刻残余物质量占最初质量的百分数。质量明显降低时，标志有焰燃烧结束，此时试件完全炭化，成炭率即残炭质量分数或残余物质量分数^[15]。图 3 为不同配方涂料处理试样的残余物质量分数。从图 3 可以看出：在 800 s 时，空白组的残余物质量分数与处理 1 的较为接近，处理 2 的残余物质量分数较处理 1 的提高了 5.90%。处理 3 和处理 4 的残余物质量分数较处理 2 的又有一定程度的增加，结合热释放曲线可知增加残炭质量分数有利于降低热释放。说明加入少量分子筛，可降低杨木的有焰燃烧程度。

2.6 总发烟量

总发烟量(TSR)反映材料燃烧时释放的烟气量，发烟量是评价材料火灾安全性的重要参数^[16]。火灾发生时，材料燃烧产生的烟和有害气体会对人们的生命安全产生威胁，因此，阻燃涂料的抑烟性能显得尤为重要。图 4 为不同配方涂料处理试样的总发烟量。从图 4 可以看出：空白组的 TSP 为 $388.2\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$ ，处理 1 的 TSR 为 $298.8\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$ ，较空白组的降低了 23.00%。处理 2 前 380 s 内的 TSR 与处理 1 的接近，380 s 之后的 TSR 较空白组与处理 1 的 TSR 大，这是由于聚磷酰胺(APP)促进了木材脱水成炭，延长了木材的红热燃烧过程，使得后期产烟量增加。处理 3 前 450 s 内的 TSR 小于处理 2 的，450 s 之后的 TSR 较处理 2 的大。处理 4 的 TSR 低于处理 2 和处 3 的，前 400 s 内处理杨木燃烧时基本无烟产生，600 s 之后的 TSR 与空白组的相近。这说明加入 3.00%的分子筛能起到良好的抑烟作用。

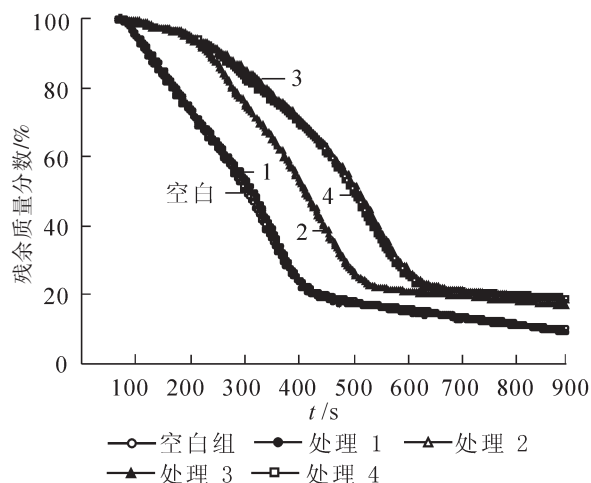


图 3 不同配方涂料处理试样的残余物质量分数

Figure 3 Mass ratio of different specimen

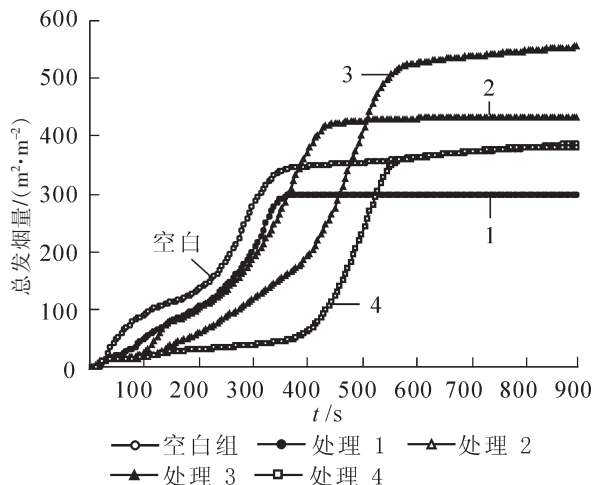


图 4 不同配方涂料处理试样的总发烟量

Figure 4 TSR of different specimen

2.7 火灾性能指数

火灾性能指数(FPI)与封闭空间(如室内)火灾发展到轰燃临界点的时间(即轰燃时间)有一定的相关性。轰燃时间在一定程度上能代表材料燃烧的潜在危险性,是消防工程设计中的一个重要参数和设计消防逃生时间的重要依据。FPI 数值越大,说明材料的轰燃时间越长,材料燃烧潜在危险性越低。从表 2 可知:处理 1 与空白组的 FPI 值均较低,说明仅涂饰 MUF 树脂不能起到好的阻燃作用。处理 2,处理 3 和处理 4 涂饰阻燃涂料的杨木的 FPI 较处理 1 提高显著,分别为处理 1 的 8.23, 9.69 和 10.62 倍。在涂料中加入 50.00% 的 APP(处理 2)可显著抑制杨木发生轰燃的倾向,大大延长轰燃时间。在此基础上,加入少量分子筛(处理 3,处理 4)也可降低处理杨木发生轰燃的危险性,火灾发生时,为消防扑救和人员逃生赢得更多时间。

2.8 含分子筛涂料的阻燃机制

木材燃烧包括一系列复杂的物理变化和化学反应。木材通常不会直接燃烧,在足够强的热源影响下,分解为挥发性气体、焦油混合物和碳质木炭等物质。可燃气体和焦油混合物的气相氧化,产生有焰燃烧,残炭的固相氧化,产生白热燃烧或发烟燃烧。

结合含分子筛涂料的燃烧参数,分子筛可吸附木材燃烧产生的部分可燃气体,使得燃烧第 1 个热释放速率峰值下降并延迟。同时,分子筛作为 Lewis 酸可催化酯化反应,有利于木材成炭反应,铝-硅-磷酸盐的配合物使得燃烧过程中生成的残炭更致密稳定,表现为第 2 个热释放峰延迟,减慢热和质在气相和凝缩相之间的传播,限制燃烧过程中氧气的传播,增强涂料体系的阻燃性能。

3 结论

将分子筛与 APP 加入 MUF 树脂中,制备膨胀阻燃涂料。利用 CONE 检测了制备的阻燃涂料涂饰杨木的燃烧性能,得出以下主要结论:①MUF 中加入质量分数为 50.00% 的 APP 能延长杨木的点燃时间(TTI),降低杨木的热释放速率(HRR),总释放热(THR)和质量损失速率(MLR),提高杨木的 FPI(1.07),但会增大总发烟量(TSR)。②在阻燃涂料中加入少量的 4A 分子筛即可显著降低杨木的热释放速率峰值(pk_1 -HRR, pk_2 -HRR),推迟峰值出现时间,降低杨木有焰燃烧阶段的 THR, MLR, 提高杨木的 FPI(处理 3 和处理 4 分别为 1.26 和 1.38)。加入质量分数为 1.00% 的分子筛可平衡由于 50.00% APP 存在增加的发烟量,加入 3.00% 的分子筛后处理杨木燃烧前 400 s 内基本无烟产生,TSR 显著降低。

4 参考文献

- [1] 冯建稳,王奉强,孙理超,等. MUF-PVAc 共混树脂基膨胀型水性木材阻燃涂料的研究[J]. 北京林业大学学报, 2012, 34(4): 160 - 164.
FENG Jianwen, WANG Fengqiang, SUN Lichao, *et al.* Fire retardant properties of intumescent waterborne fire-retardant coatings based on MUF-PVAc mixed resin for wood [J]. *J Beijing For Univ*, 2012, 34(4): 160 - 164.

- [2] 屈红强, 武伟红, 武红娟, 等. 聚磷酸铵为主的膨胀型阻燃剂的协效研究进展[J]. 中国塑料, **24**(7): 7 – 12.
QU Hongqiang, WU Weihong, WU hongjuan, *et al.* Research progress in synergistic agents of intumescent flame retardants containing ammonium polyphosphate [J]. *China Plast*, **24**(7): 7 – 12.
- [3] 韦平, 王建祺. 分子筛对聚丙烯膨胀型阻燃体系热降解行为的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, **18**(5): 124 – 127.
WEI Ping, WANG Jianqi. The influence of zeolites on the thermal degradation IFR and IFR-PP [J]. *Polym Mat Sci Eng*, 2002, **18**(5): 124 – 127.
- [4] 吕志平, 李丽霞, 李福祥, 等. 分子筛在聚合物中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, **20**(4): 16 – 19.
LÜ Zhiping, LI Lixia, LI Fuxiang, *et al.* Research development of the applications of molecular sieve in polymer [J]. *Polym Mat Sci Eng*, 2004, **20**(4): 16 – 19.
- [5] 孙文婧, 姬海平, 王明枝. 分子筛对磷酸盐处理胶合板的性能研究[C]//中国木材保护工业协会. 第 6 届中国木材保护大会暨 2012 中国景观木竹结构与材料产业发展高峰论坛 2012 橡胶木高效利用专题论坛论文集. 海口: 中国木材保护工业协会, 2012: 225 – 232.
- [6] 韦平, 王建祺. 4A 分子筛对 APP/ PER 膨胀阻燃剂协同作用的 TGA/ XPS[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, **19**(3): 179 – 186.
WEI Ping, WANG Jianqi. The TGA/XPS study on synergy of 4a zeolites in the intumescent flame retardant APP/PER [J]. *Polym Mat Sci Eng*, 2003, **19**(3): 179 – 186.
- [7] 鲍文波, 高苏亮, 季洋, 等. 分子筛对膨胀阻燃聚丙烯性能的影响[J]. 塑料科技, 2011, **39**(11): 42 – 45.
BAO Wenbo, GAO Suliang, JI Yang, *et al.* Effect of zeolites on properties of intumescent flame-retardant polypropylene [J]. *Plast Sci Technol*. 2011, **39**(11): 42 – 45.
- [8] 夏燎原, 吴义强, 胡云楚. 锡掺杂介孔分子筛在木材阻燃中的烟气转化作用[J]. 无机材料学报, 2013, **28**(5): 532 – 536.
XIA Liaoyuan, WU Yiqiang, HU Yunchu. Study on catalytic conversion by sn-substituted mesoporous silica composite in wood in fire retardance [J]. *J Inorg Mat*. 2013, **28**(5): 532 – 536.
- [9] MA Xingxia, WU Yuzhang, ZHU Hailong. The fire-retardant properties of the melamine-modified urea-formaldehyde resins mixed with ammonium polyphosphate [J]. *J Wood Sci*, 2013, **59**(5): 419 – 425.
- [10] TOHMURA S, INOUE A, SAHARI S H. Influence of the melamine content in melamine-urea-formaldehyde resins on formaldehyde emission and cured resin structure [J]. *J Wood Sci*, 2001, **47**(6): 451 – 457.
- [11] 周国模, 周宇峰, 余树全, 等. 利用锥形量热仪研究不同含水率的树种枯落物燃烧性[J]. 林业科学, 2008, **44**(5): 96 – 101.
ZHOU Guomo, ZHOU Yufeng, YU Shuquan, *et al.* Combustibility of litters of three woody species with different water contents by cone calorimeter [J]. *Sci Silv Sin*, 2008, **44**(5): 96 – 101.
- [12] 王庆国, 张军, 张峰. 锥形量热仪的工作原理及应用[J]. 现代科学仪器, 2003(6): 36 – 39.
WANG Qingguo, ZHANG Jun, ZHANG Feng. The principle and application of the cone calorimeter [J]. *Modern Sci Instrum*, 2003(6): 36 – 39.
- [13] 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: 15 – 20.
ZAHNG Zhijun. *Influence of Oxygen Concentration on the Flammability Characteristics of Fire-Retardant Cellulose* [D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2007: 15 – 20.
- [14] 杨佳庆. 防火涂料阻燃机理的研究[J]. 消防技术与产品信息, 2007(5): 36 – 37.
YANG Jiaqing. The fire retardant mechanism of fireproof coating [J]. *Fire Techn Prod Inf*, 2007(5): 36 – 37.
- [15] 王清文, 李坚. 用 CONE 法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. 林产化学与工业, 2004, **24**(2): 29 – 34.
WANG Qingwen, LI Jian. Study on fire-retardation mechanism of fire-retardant FRW by CONE calorimetry [J]. *Chem Ind ForProd*, 2004, **24**(2): 29 – 34.
- [16] 杨优优, 鲍滨福, 沈哲红. 纳米氧化锌处理马尾松材室外防霉及阻燃性能初步研究[J]. 浙江农林大学学报, 2012, **29**(2): 197 – 202.
YANG Youyou, BAO Binfu, SHEN Zhehong. Outdoor mold-resistance and flame retardance of *Pinus massoniana* treated with nano-ZnO [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2012, **29**(2): 97 – 202.