

典型硼化合物对毛竹热降解与燃烧性能的影响

杨守禄, 吴义强, 卿彦, 姚春花

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004)

[摘要] 利用热重和锥形量热仪研究硼酸、硼砂两种典型硼化合物对毛竹热降解和燃烧性能的影响。结果表明: 硼酸、硼砂能降低竹材的最大热解速率, 缩短高温热解区间, 促进残炭生成。与未处理材相比, 硼酸、硼砂明显减少竹材燃烧过程中的热量释放, 热释放速率降至未处理材的50%左右, 总热释放量的降幅分别达50.6%、44.1%。硼酸、硼砂也能抑制竹材燃烧时的烟释放, 总烟释放量分别下降95.3%、91.6%。硼酸、硼砂处理竹材能发挥高效的阻燃抑烟功效。

[关键词] 硼酸; 硼砂; 毛竹; 热降解; 燃烧性能

[中图分类号] TS61 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0051-05

1 前言

我国竹材资源丰富, 其产量和面积均居世界首位。竹材具有生产周期短、可再生、环保健康等优点, 是一种非常重要的生物质材料, 广泛用于装饰装修、园林景观及结构建筑等领域^[1]。竹质材料遇到火焰或强热辐射时容易燃烧^[2], 是引发火灾的主要源头之一, 这种不利因素很大程度限制了竹材的应用范围。国内外相关标准明确规定, 装饰、建筑用竹质材料需达到一定阻燃防火等级^[3]。因此, 在竹材加工利用过程中, 对其进行合适的阻燃处理非常重要。

阻燃处理能降低木竹材的热解温度, 阻滞可燃性气体生成, 减少有效燃烧热, 抑制放热和火焰传播^[4-5]。用于木质材料的阻燃剂一般以磷、氮、硼和卤素化合物为主^[6], 其中硼化合物在燃烧时难产生有害物质, 无毒环保, 是一种绿色型木竹材防护剂^[2-7]。硼酸(H_3BO_3)、硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)是两种典型的硼化合物, 成本低廉、极易溶于水, 能快速

进入木材细胞壁, 减缓木材热解与燃烧。Levan^[3]等曾用硼酸、硼砂阻燃处理木材, 发现它们具有催化成炭作用。李坚、王清文^[8-10]等研究硼酸以及硼酸和磷酸脒基脒(GUP)混合物处理木材的热降解, 表明硼、磷在很大的温度范围内具有协同作用。

竹材与木材组分相似, 但竹材中抽提物(挥发分)、半纤维素含量较多, 因而与木材的热解过程差异明显^[11-13], 对于硼酸、硼砂处理竹材的热降解及燃烧性能的综合研究少见报道。高黎^[14]等制备阻燃型竹篾层积材时, 使用聚磷酸铵、硼酸及硼砂等阻燃剂处理竹篾, 对其阻燃性能进行了初步研究。因此, 笔者采用两种经济易得的典型硼化合物——硼砂、硼酸处理竹材, 利用热重与锥形量热仪分析它们对毛竹的热降解与阻燃性能的影响及其作用机理, 以期开发一剂多效型硼基竹材防护剂提供参考。

2 材料与方法

2.1 试验材料

硼砂、硼酸均为分析纯, 购于西陇化工股份有

[收稿日期] 2013-12-03

[基金项目] 湖南省科技重大专项(2011FJ1006); 国家自然科学基金项目(31070496); 教育部博士点基金(20114321110005)

[作者简介] 吴义强, 1967年出生, 男, 河南固始县人, 博士、教授、博士生导师, 主要从事木材材性、木竹材功能性改良、生物质复合材料的研究; E-mail: wuyq0506@126.com

限公司;去离子水,由ZWL-PA1-20型超纯水机制备;酚醛胶粘剂由湖南恒盾集团提供,固含量为44.8%。选用6年生毛竹(*Phyllostachys Pubescens*),采自湖南益阳桃花江,直径约15 cm。将无缺陷的毛竹去掉竹青、竹黄,剩余部分在(103±2)℃条件下干燥至恒重,然后用植物粉碎机研磨成50目(1目=5/9 μm)粉末。

2.2 试验方法

1)竹材阻燃处理。为了使化学试剂充分浸渍到竹材中,同时满足锥形量热实验用试样的要求,本实验对竹粉进行浸渍处理。分别制备浓度为4%的硼砂、硼酸溶液,将约200 g竹粉在60℃上述溶液中浸渍2 h,随后将处理的试样在(103±2)℃条件下干燥至恒重。试样浸渍与制备过程参照Hu^[5]和Jiang^[15]等。

2)热压试验板。称量100 g浸渍硼化合物的竹粉,以酚醛树脂为胶黏剂在10 cm×10 cm的模具中热压厚度约为1 cm的竹粉板。施胶量10%,热压温度140℃,表压为10 MPa,热压时间为10 min,成板密度约为0.98 g/cm³。

2.3 性能测试

1)热重分析(TGA)。热重分析试验使用STA449 F3 Jupiter分析仪(NETZSCH,德国)。约10 mg样品从40℃加热到600℃,升温速率

10℃/min。热解在氮气保护下进行,吹扫风量速率60 mL/min。

2)锥形量热分析。按照测试标准ISO 5660-1,采用Stanton Redcroft Inc锥形量热仪(Fire Testing Technology Limited,英国)测量上述两种硼化合物处理与未处理竹材的燃烧性能。试样幅面10 cm×10 cm,辐射强度50 kW/m²,此辐射强度对应试样表面温度约为760℃^[16,17]。

3 结果与分析

3.1 热降解

图1为竹材的热重(TG)与热重的一次微分(DTG)曲线。由图1可知,竹材热解过程中,经历了失水过程、半纤维素热解、纤维素和木质素热解3个阶段。在80~220℃的温度范围内,竹材试样质量下降较少,这主要是由竹材中的水分散失引起的。在250~360℃范围内竹材失重急剧增加,半纤维素、纤维素、抽提物等主要化学成分发生热解反应;300℃和340℃左右分别出现的放热峰与纤维素的脱水、分解相关;木质素主要通过氧化缓慢分解^[18]。360℃以后,质量损失速率缓慢降低直到测试结束,在此温度范围内有残炭生成并伴随有气体的释放^[19]。

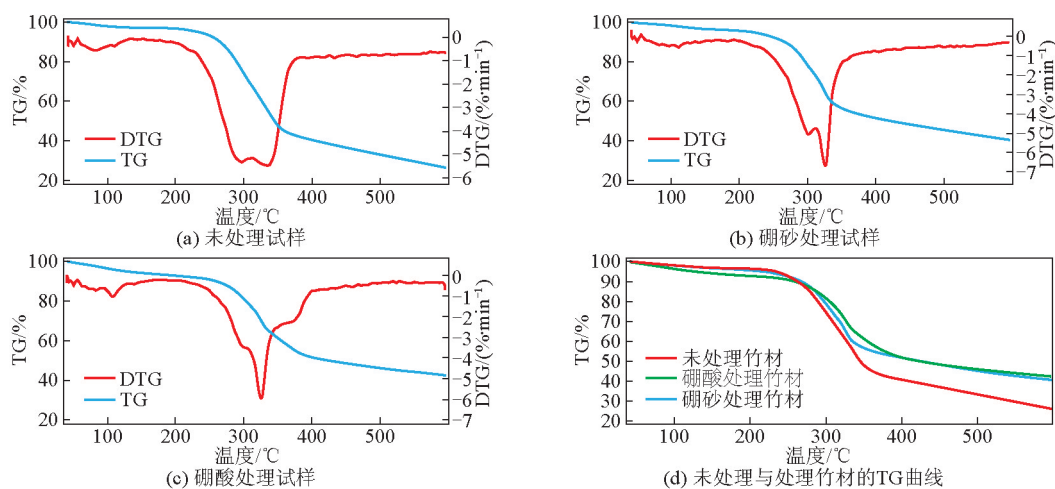


图1 竹材的TG与DTG曲线

Fig.1 TG and DTG curves of control and treated bamboo

图1b与图1c分别为硼砂、硼酸处理竹材的TG、DTG曲线。硼砂、硼酸处理竹材的热解过程基本相似,在300℃和325℃左右出现热解峰,第一个热解

峰出现温度比未处理竹材高(见表1),而第二个热解峰出现温度比未处理材提前15℃。比较DTG曲线还发现硼砂、硼酸处理竹材的第一个热解峰逐渐

消失,其质量损失速率明显降低。这说明硼酸、硼砂改变了竹材的热降解反应进程,抑制其低温热解,且高温热解区间缩减。在高温条件下,硼化合物在处理材表面生成玻璃状的残留物,形成保护层^[7],可以有效阻止处理材成分的进一步挥发,并能加速处理材成炭,从而使高温热解区间缩减^[20]。

木质材料在热解过程中的成炭量与阻燃剂有关^[21]。阻燃剂促使生成更多的残炭,并降低可燃性挥发气体的释放,从而抑制其可燃性。如表1所示,相对于未处理材,硼酸、硼砂处理材的残炭量分别增加了61.5%、54.5%。Levan和Tran^[3]研究发现,硼酸、硼砂阻燃处理木材时,具有催化成炭作用。硼酸、硼砂处理材的残炭量的差异可能是由于化学试剂的成分引起的,如硼的浓度和化合物的阻燃效力等。

表1 处理毛竹和对照样开始热解温度、最大热解温度及残炭含量

Table 1 Initial, maximum pyrolysis temperature, and residual char content for control and treated moso bamboo

材料	开始热解温度/℃	最大热解温度/℃	残炭含量/%
未处理竹材	262	360	26.39
硼酸处理竹材	297	363	42.61
硼砂处理竹材	281	346	40.78

3.2 燃烧特性

3.2.1 热释放

热释放是木(竹)材燃烧时的重要指标,通常用热释放速率(HRR)与总热释放量(THR)表征。图2a为硼化物处理与未处理毛竹试样的HRR曲线,第一个峰对应于试样点燃时的短暂有焰燃烧过程,第二个峰对应于第二次出现较高火焰时的燃烧过程。在80 s附近,所有材料出现第一个放热峰,峰值分别为218 kW/m²、119 kW/m²、117 kW/m²,热释放速率降低明显。未处理试样第二个峰出现在345 s附近,硼酸、硼砂处理试样的第二放热峰出现时间比未处理样分别晚90 s、55 s,且热释放速率明显降低,峰值分别为486 kW/m²、219 kW/m²、267 kW/m²,降幅达50%左右。表2说明,经过硼酸、硼砂处理的竹材平均热释放速率也远远低于未处理材。

图2b为硼化物处理与未处理竹材试样的THR曲线,从图中可以看出,从试样点燃到第二放热峰出现为有焰燃烧阶段,THR迅速增加,之后THR增

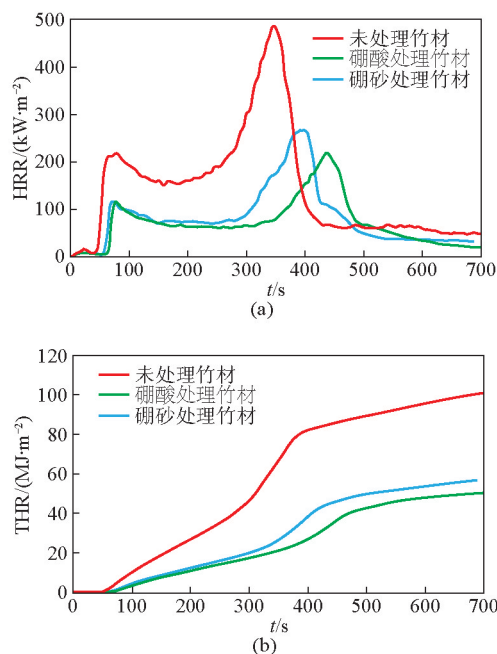


图2 不同竹材试样的HRR和THR曲线

Fig.2 HRR and THR curves of control and untreated moso bamboo

加缓慢,这说明材料燃烧释放的热量主要在有焰燃烧阶段,阻燃剂对材料燃烧放热的抑制作用也主要作用于此阶段^[7]。经过硼酸、硼砂处理试样的THR明显降低,降幅分别达50.6%、44.1%,说明硼化合物处理对抑制材料热释放有显著作用。此外,锥形量热测试中的平均有效燃烧热主要对应于火焰的燃烧条件,因此对应于材料中挥发物的燃烧^[22]。如表2所示,相对于空白对照样,经过硼酸、硼砂处理试样的平均有效燃烧热显著降低,分别从未处理样的12.0 MJ/kg降至8.0 MJ/kg、8.8 MJ/kg。这说明硼化合物处理明显减弱试样燃烧时可燃性挥发产物的生成,从而达到较好的阻燃防火效果。

剩余物质量分数(RMF)测试是阻燃剂阻燃性能的一种评价方法^[23],RMF越大,说明燃烧后的残炭越多。如表2所示,硼酸与硼砂处理试样的RMF值明显比未处理样高,高出约90%,这说明经硼酸与硼砂处理试样的燃烧残炭量更多。硼酸在处理材热解过程中催化脱水,且增加了炭的生成^[24],形成表面隔热层,阻止竹材成分的进一步挥发,浸渍到试样中硼砂的热解产物主要是Na₂O和B₂O₃,硼酸的热解产物主要是B₂O₃、B₂O₃有很高的蒸发温度^[22]。硼化合物的阻燃机理是一种物理机理,即高温下在处理材表面生成覆盖层,生成玻璃状的残留物,可

有效地阻止可燃性气体的传播^[3,18]。

表2 锥形量热实验测得的热及质量变化参数

Table 2 Heat release and mass loss of control and treated moso bamboo tested by CONE

材料	平均热释放速率 $a/(\text{kW} \cdot \text{M}^{-2})$		平均有效 燃烧热 $b/$ $(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	平均质量 损失速率 $b/(\text{g} \cdot \text{s}^{-1})$	剩余物质 质量分数 c
	60 s	300 s			
未处理 竹材	182	214	12.2	0.11	0.200
硼酸处 理竹材	87	72	8.0	0.08	0.379
硼砂处 理竹材	93	91	8.8	0.09	0.373

注: a 为持续燃烧 60 s 或 300 s 的平均值; b 为整个测试过程的平均值; c 为通过最终质量/初始质量计算

3.2.2 烟释放

燃烧时材料的烟释放也是衡量阻燃性能的重要指标。图3为不同竹材试样的总烟释放量(TSP)曲线。由图3可知,经硼酸、硼砂处理的竹材,TSP显著降低,最终的TSP值分别降低了7.77 m²、7.47 m²,降幅分别为95.3%、91.6%。这表明硼化合

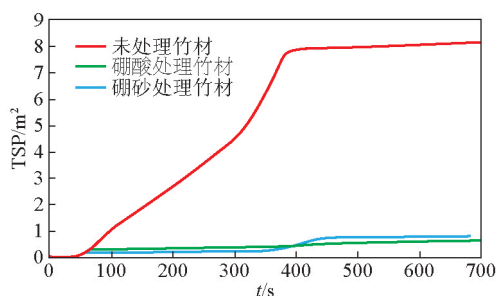


图3 不同竹材试样的TSP曲线

Fig.3 TSP history of control and treated moso bamboo

物对降低竹材燃烧时的烟产量有很好的作用。如表3所示,经药剂处理后的试样,CO生成量和CO₂生成量均有所降低,但是降低的效果不同。众所周知,试样未完全燃烧会生成更多的CO,火灾中的死亡事件大都是由于人呼吸了有毒气体CO,因此控制CO生成很有必要。硼酸对降低CO生成的作用更明显,其能抑制阴燃,但对阻止火焰传播影响较小^[20];硼砂趋向于减少火焰传播,但不能抑制阴燃或发热,因此硼砂处理样的CO更多,CO₂的生成降低,而钠离子降低CO,增加CO₂^[20,25]。平均比消光面积

(ASEA)也是评价材料燃烧烟释放的重要指标,是测量生成的可见烟产量,ASEA数值越大反映生成的可见烟越多。如表3,未处理竹材的ASEA约为硼酸处理竹材的20倍,约为硼砂处理竹材的10倍,这说明硼酸、硼砂的添加明显降低了可见烟产量。

表3 锥形量热实验测得的烟生成参数

Table 3 Smoke release of control and treated moso bamboo tested by CONE

材料	ASEA/ $(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	平均CO产率/ $(\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1})$	平均CO ₂ 产率/ $(\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1})$
未处理竹材	110.6	0.023 1	0.928 9
硼酸处理竹材	6.6	0.008 8	0.629 9
硼砂处理竹材	11.1	0.010 2	0.691 2

4 结语

1) 硼酸、硼砂的添加改变了竹材的热降解反应进程,降低竹材分解的最大热解速率,缩减高温热解区间,促进生成更多残余炭,具有较好的阻燃性能。

2) 两种硼化合物明显降低试样燃烧时的热释放速率、总热释放量以及平均热释放速率,抑制竹材燃烧过程的热量释放。经过硼化合物处理竹材的剩余物质质量分数明显高于未处理材,表明硼酸、硼砂具有催化成炭作用。

3) 硼酸、硼砂能显著降低竹材试样燃烧过程中的总烟释放量和平均比消光面积,具有良好的抑烟效果。

致谢

感谢中南林业科技大学木材科学与技术国家重点学科、湖南省普通高等学校生物质复合材料重点实验室、湖南省竹木加工工程技术研究中心提供平台支持。

参考文献

- [1] Wang Hui, Sheng Kuichuan, Chen Jie, et al. Mechanical and thermal properties of sodium silicate treated moso bamboo particles reinforced PVC composites[J]. Technological Sciences, 2010, 53(11): 2932-2935.
- [2] Yalinkilic M K, Imamura Y, Takahashi M, et al. Effect of boron addition to adhesive and/or surface coating on fire-retardant properties of particleboard[J]. Wood and Fiber Science, 1998: 30(4): 348-359.
- [3] Levan S L, Tran H C. The role of boron in flame-retardant treatments[C]//Proceedings of the 1st International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives. Nashville, TN.

- Forest Products Research Society, Madison, WI, 1990: 39-41.
- [4] Baysal E, Altinok M, Colak M, et al. Fire resistance of douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) treated with borates and natural extractives[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(5): 1101-1105.
- [5] Hu Yunchu, Zhou Peijiang, Qu Songsheng. TG-DTA studies on wood treated with flame-retardants[J]. *Holz Roh Werkst*, 2000, 58: 35-38.
- [6] McIntyre C R, Burley J, Evans J, et al. Protection from Fire in Encyclopedia of Forest Science[M]. Academic Press, San Diego, CA, 2004: 1283-1288.
- [7] Wang Qingwen, Li Jian, Winandy E J. Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood[J]. *Wood Science and Technology*, 2004, 38(5): 375-389.
- [8] Li Jian, Wang Qingwen. The role of boric acid in the pyrolysis and fire retardation of wood[C]// Proceedings of the 5th Pacific Rim bio-based composites, Canberra, Australia, 2000: 693-698.
- [9] 王清文,李淑君,崔永志,等. 新型木材阻燃剂FRW的阻燃性能[J]. 东北林业大学学报,1999,27(6):31-33.
- [10] 王清文,谢延军,李淑君,等. FTIR显微技术在阻燃木材炭化过程及阻燃剂渗透研究中的应用[J]. 东北林业大学学报,2000,28(4):60-63.
- [11] 阎昊鹏,陆熙娴,秦特夫. 热重法研究木材热解反应动力学[J]. 中国木材工业,1997,11(2):5-18.
- [12] 刘乃安,王海晖,夏敦煌,等. 林木热解动力学模型研究[J]. 中国科学技术大学学报,1998,28(1):40-48.
- [13] 邓天昇. 竹材热解过程的研究[D]. 杭州:浙江大学,2004.
- [14] 高黎,王正,任一萍. 阻燃处理竹篾层积材的性能分析[J]. 木材工业,2009,23(2):7-9.
- [15] Jiang Jinxue, Li Jianzhang, Hu Jing, et al. Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood[J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(12): 2633-2637.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Gao Ming, Sun Caiyun, Wang Caixia. Thermal degradation of wood treated with flame retardants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(3): 765-769.
- [19] Karastergiou P S, Philippou J L. Thermogravimetric analysis of fire retardant treated particleboards[J]. *Wood and Fire Safety*, 2000: 385-394.
- [20] Tomak E D, Baysal E, Peker H. The effect of some wood preservatives on the thermal degradation of Scots pine[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 547: 76-82.
- [21] Qu Hongqiang, Wu Weihong, Wu Hongjuan, et al. Study on the effects of flame retardants on the thermal decomposition of wood by TG-MS[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 103: 935-942.
- [22] Grexa O, Lübke H. Flammability parameters of wood tested on a cone calorimeter[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74: 427-432.
- [23] Terzi E, Kartal S N, Robert H W, et al. Fire performance and decay resistance of solid wood and plywood treated with quaternary ammonia compounds and common fire retardants[J]. *European Journal of Wood Products*, 2011, 69: 41-51.
- [24] Blasi C D, Branca C, Galgano A. Flame retarding of wood by impregnation with boric acid-pyrolysis products and char oxidation rates[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92: 752-764.
- [25] Uysal B, Ozciftci A. The effects of impregnation chemicals on combustion properties of laminated wood material[J]. *Combustion Science and Technology*, 2004, 176(1): 117-133.

Effect of typical boron compounds on the thermal degradation and combustion properties of *Phyllostachys pubescens*

Yang Shoulu, Wu Yiqiang, Qing Yan, Yao Chunhua

(College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

[Abstract] The combustion and thermal degradation of moso bamboo (*Phyllostachys Pubescens*) treated by boric acid and borax respectively, were characterized by thermogravimetry and the cone calorimeter. Results showed that, these two typical compounds had positive effects on decreasing the maximum pyrolysis rate, narrowing high-temperature decomposition, and promoting the yield of residual char when moso bamboo subjected to thermal decomposition. The

(下转 59 页)