

铜/硼复合防腐剂对膨胀型防火涂料的增效防火与抑烟研究

邓泽鹏, 付 腾, 郭德明, 王玉忠, 宋 飞

(四川大学化学学院 省部共建环境和火安全高分子材料协同创新中心
环保型高分子材料国家地方联合工程实验室 高分子材料国家重点实验室, 成都 610064)

摘要: 我国西南地区存在大量传统竹木民居建筑, 极具民族特色及历史文化价值。然而, 木材易燃且易被真菌腐蚀, 其在实际使用过程中存在极大的安全隐患。使用防火涂料和防腐剂对木材进行处理可以显著提高木材的阻燃及防腐性能, 但防火防腐双重处理对木材阻燃及抑烟行为的影响仍有待揭示。本文使用铜/硼复合防腐剂(CBCP)和防火涂料对木材进行两步处理, 并研究了防火防腐木材的阻燃及抑烟行为。结果表明, CBCP 可以通过促进炭化反应发生在木材表面形成物理屏障, 从而抑制热量和烟释放。值得注意的是, 与单一防火处理的木材相比, 防火防腐双重处理的木材具有更好的阻燃、隔热性能以及更少的烟排放量, 表明 CBCP 和防火涂料在提高木材火安全性方面具有协同作用。

关键词: 木材; 防腐剂; 防火涂料; 阻燃; 抑烟

中图分类号: S782.39 文献标识码: A DOI: 10.19907/j.0490-6756.2022.055004

The synergistic effect of copper/boron composite preservatives and intumescent fire-retardant coatings in fire protection and smoke suppression of wood

DENG Ze-Peng, FU Teng, GUO De-Ming, WANG Yu-Zhong, SONG Fei

(The Collaborative Innovation Center for Eco-Friendly and Fire-Safety Polymeric Materials (MoE),
National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan),
State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Chemistry,
Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: In southwest China, there are a large number of traditional bamboo and wood residential buildings with national characteristics, which are of great historical and cultural value. However, due to the flammability and susceptibility to the fungal attack of wood, it has a great potential safety hazard in daily life. Using fire-retardant coatings and preservatives has endowed wood with significantly improved safe performances, but the effects of dual treatments on the fire-retardant and smoke-suppression behavior of wood remain to be revealed. In this paper, a two-step treatment of wood with copper/boron composite preservatives (CBCP) and fire-resistant coatings was performed, and the flame-retardant and smoke-suppressive behaviors of treated wood were investigated. The results show that CBCP can suppress the release of heat and smoke by promoting the charring reaction to form a physical barrier on the wood surface. More importantly, the dual-treated wood has better flame retardant, thermal insulation

收稿日期: 2022-07-07

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFD1100702)

作者简介: 邓泽鹏(1994—), 男, 山东滨州人, 博士研究生, 主要研究领域为阻燃涂层. E-mail: dengzp77@foxmail.com

通讯作者: 付腾. E-mail: Futeng@scu.edu.cn; 宋飞. E-mail: songfei520@gmail.com

properties and less smoke emission than the single fire treated wood, indicating that CBCP and fire-retardant coatings have a synergistic effect on improving wood fire safety.

Keywords: Wood; Preservatives; Fire-resistant coatings; Flame-retardant; Smoke suppression

1 引言

我国西南地区地处热带湿润区,区内气候炎热,全年雨量充沛,森林覆盖面积大,并且盛产竹木材。当地人就地取材,构筑出传统竹木民居建筑,极具民族特色^[1]。竹木建材是天然有机高分子材料,十分易燃,具有极大的火灾风险,其在使用过程中还易受到白蚁、真菌、霉菌、昆虫等生物侵害。一旦发生上述危害,极易造成潜在的财产损失及人员伤亡风险^[2, 3]。因此,亟需对当地木制建筑进行物理或化学处理以提高其使用安全性。

对竹木建材进行阻燃防火处理,可提升其火安全性,并延缓或控制建筑物内的火势蔓延^[4]。目前,阻燃防火处理的方法主要有浸渍法和涂覆法。表面涂覆可以有效控制火势蔓延,对木材的理化性质影响小,而且药剂量少、设备简单、操作方便^[5, 6]。其中,膨胀型防火涂料在竹木制品阻燃中的应用最为广泛。传统的膨胀型防火涂料主要由粘结剂(如氨基树脂)、充当成炭剂的碳源(如季戊四醇)、充当脱水催化剂的酸源(如多磷酸盐)和有助于形成多孔屏障的气源(如三聚氰胺)组成。当暴露在火中时,其能够快速膨胀并形成蜂窝状/多孔状炭化层,可作为阻隔热量、空气和热解产物的屏障,并最终保护基材免受火势蔓延影响^[7-9]。尽管膨胀阻燃涂层能够在一定程度上延缓火势蔓延,但其构成组分中的某些物质(如环氧化合物等),在燃烧过程中会释放出大量的有毒烟气,不仅增加人员逃生难度,更易导致火灾隐患增加。如何设计防火涂料体系,使其兼具优异的防火阻燃性能和较低的烟释放量具有十分迫切的需求。

在木材防腐方面,化学防腐剂可以有效抵抗真菌侵蚀,延长木材使用寿命。早期研究发展的基于铜铬砷(CCA)、林丹、五氯酚(钠)等的防腐剂虽在一定程度上抑制了木材腐朽,但它们会对环境造成潜在危害^[10, 11]。当前木材防腐趋向于使用硼基防腐剂(如硼砂)、含铜防腐剂(如氨溶烷基胺铜ACQ)、三唑类防腐剂(如丙环唑)等几大类^[12]。这些防腐剂凭借良好的杀菌性,可以有效地保护木材免受微生物的侵袭。随着防腐木材的广泛应用,防腐剂对于木材,尤其是防火处理木材的阻燃性能的

影响变得不容忽视。有研究显示,防腐剂中的铜离子和硼酸能够与木材中的纤维素、半纤维素及木质素发生相互作用,促使它们热解时形成芳香化结构,进而发挥炭化阻燃作用^[13-15]。因此,木材防腐剂不仅能够有效抑菌防腐,还可能对木材的阻燃性能具有积极作用。然而,很少有报道详细研究防腐剂及防火涂料的协同阻燃抑烟效果。

基于以上内容,本文基于铜/硼复合防腐剂与膨胀型防火涂料的有机组合,设计制备具有优异阻燃防火性能和抑烟性能的木制建材,实现木材的增效防火与高效抑烟;研究防腐剂与膨胀型防火涂料对防火抑烟性能的影响规律,揭示防腐剂和膨胀型防火涂料的防火抑烟增效作用机理。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

樟子松购自于木材厂;X-1型饰面型防火涂料(主要阻燃成分为聚磷酸铵、季戊四醇、三聚氰胺,树脂粘结剂为三聚氰胺脲醛树脂)和铜/硼复合防腐剂(CBCP,主要成分为 Cu²⁺、硼酸盐)为实验室自制;机械搅拌器为德国 IKA(IKA RW 20 digital);气动喷枪为明治 W-77;空气压缩机为 OLF1500AF;红外热像仪为 FTLR T420。

2.2 实验方案与步骤

先将木材于 CBCP 溶液($m_{\text{CBCP}} : m_{\text{水}} = 1 : 10$)中浸泡 24 h,随后放置在阴凉处晾干。待木材完全干燥后,使用气动喷枪在其表面喷涂 X-1 型防火涂料,总喷涂次数为 3 次,每次喷涂间隔时间为 2 h,总涂覆量为 250 g/m²。待涂料实干后,即可得到防火防腐木材;未经处理过的原木、CBCP 处理的防腐木材和 X-1 防火涂料处理的防火木材作为对照样品。

为方便讨论,将不同样品分别命名为原木(Raw wood, 缩写为 RW)、防腐木材(Preservative wood, 缩写为 PW)、防火木材(Fire-retardant wood, 缩写为 FRW)、防火防腐木材(Fire-retardant and preservative wood, 缩写为 FRPW)。

2.3 测试与表征

(1) 采用 HC-2C 型极限氧指数仪(南京上元,中国)分析样品的极限氧指数(Limiting oxygen in-

dex, LOI); 参照标准 ASTM D2863-20a 进行测试, 测试样条规格为: 130 mm × 6.5 mm × 3.2 mm.

(2) 采用 CZF-4 型垂直燃烧仪分析样品的垂直燃烧等级(UL 94); 参照标准 GB/T 2408-2008 进行测试, 样条规格为: 130 mm × 13 mm × 3.2 mm. 评价等级由高到低依次为: V-0, V-1, V-2, NR.

(3) 采用锥型量热仪(Cone Calorimetry, Fire Testing Technology, UK)分析样品的烟释放性能, 参照标准为 ISO5660, 辐射功率 50 kW/m², 样品尺寸为 100 mm × 100 mm × 3 mm.

(4) 采用丁烷喷枪燃烧试验评估样品的耐燃性能. 通过丁烷喷枪与铁架台组成简易的耐燃性能测试装置, 将待测样板固定于铁架台上, 利用丁烷喷枪外焰灼烧待测样品直至样品被火焰烧穿, 其中木材的尺寸为 100 mm × 100 mm × 3 mm, 丁烷喷枪与木材之间的间距为 5 cm. 试验过程中, 使用红外热像仪监测样品背面温度变化, 通过相同时间点不同样品的背温及样品烧穿时间综合评价样品的耐燃性能.

3 结果与讨论

3.1 极限氧指数及垂直燃烧测试

首先, 采用 LOI 和 UL 94 测定了各样品的阻燃性能. LOI 指在规定的条件下, 材料在氧氮混合气流中进行有焰燃烧所需的最低氧浓度. 一般认为, 氧指数<22 的材料属于易燃材料, 氧指数在 22~27 的材料为可燃材料, 氧指数>27 的材料属难燃材料^[16, 17]. 由表 1 可知, RW 的 LOI 仅有 22.6%, 属于可燃材料; PW 和 FRW 的 LOI 分别为 32.8% 和 83.2%, 属难燃材料范畴, 阻燃性能均有显著提升; 而 FRPW 的 LOI 高达 85.0%, 较 FRW 增加了 1.8%, 说明在防火涂料处理的基础上 CBCP 的引入对木材的阻燃效果提升具有一定的促进作用.

表 1 不同样品 LOI 和 UL 94 测试结果

Tab. 1 LOI and UL 94 results of samples

Samples	UL 94				LOI /%	
	T ₁ /s	T ₂ /s	Dripping	Igniting		
RW	>30	/	N	N	NR	22.6
PW	2	>30	N	N	NR	32.8
FRW	0	0	N	N	V-0	83.2
FRPW	0	0	N	N	V-0	85.0

垂直燃烧(UL 94)也是评价材料阻燃性能的重要手段, 图 1 展示了不同处理样品在垂直燃烧测试中的燃烧情况. 由图 1 可知, RW 在第一次点火过程中被点燃, 且点火器移开后火焰无法自熄, 随后样品发生剧烈燃烧, 火焰持续蔓延直至木条燃尽, 其 UL 94 等级为无级(NR); PW 在第一次点火后 2 s 内实现了火焰自熄, 但在第二次点火过程中木条被点燃并开始持续燃烧, 最终燃尽, 其 UL 94 等级同样为无级; FRW 在第一次点火期间, 火焰灼烧后样品表面发生膨胀成炭, 且点火器移开后火焰立即自熄, 二次点火后涂层进一步膨胀, 且木条仍不能被点燃, 阻燃性能达到 UL 94 V-0 级; 同样, 在 FRPW 中也发现了类似结果, 样品在两次点火后均能实现离火自熄, 阻燃性能同样达到了 V-0 级.

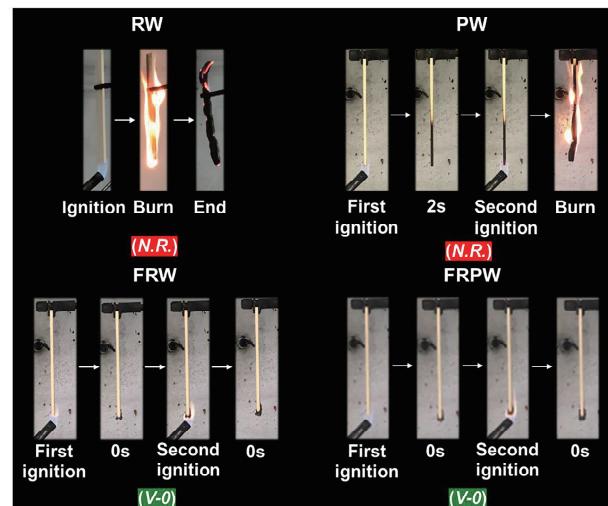


图 1 不同样品的垂直燃烧实验
Fig. 1 Vertical burning test of different samples

3.2 耐烧穿试验

丁烷喷枪能形成稳定、长度固定的火焰, 其温度可达 1300 °C; 红外热像仪是将物体发出的不可见红外能量转变为可见的红外热像图, 图中不同颜色表示被测物体的温度分布情况, 因此通过观察红外热像图的颜色变化即可得到所测样品的实时温度变化^[18]. 图 2 和图 3 展示了不同样品在丁烷喷枪实验过程中样板背部的温度变化情况及样板的被烧穿时间. 由图可以看出, 由于高度的可燃性, RW 在丁烷喷枪火焰灼烧情况下背温明显升高, 在 60 s 时即升至 423 °C, 且高温部分分布范围较大, 此时样品发生剧烈的燃烧及火焰蔓延, 并迅速向纵向发展, 最终在 67 s 左右被烧穿; PW 在火焰灼烧

过程中的温度升高较为缓慢,同样在受热 60 s 时,其背温仅有 267 °C,较 RW 下降了 156 °C,这说明 CBCP 处理能够一定程度上提升木材在燃烧时的隔热性能,但其最终的烧穿时间与 RW 相近,这可能是因为木材基体较薄,火焰的纵向发展过程较短导致;相比较而言,FRW 在丁烷火焰灼烧 60 s 后背面温度仅提高至 197 °C,且在约 360 s 之后样板才被烧穿,良好的隔热及耐燃性能归因于防火涂层的膨胀炭化行为,稳定的炭层结构起到了很好的隔热隔质作用,极大地延缓了高温的传递及火焰蔓延。

延^[19, 20];FRPW 同样保持了良好的隔热防火性能,甚至在相同时间节点下,其背温较 FRW 还要低,这可能归因于 CBCP 对木材的阻燃促进作用.CBCP 中的铜离子和硼酸组分在受热后促进木材中的纤维素与半纤维素等形成了稳定炭层,从而抑制了火焰温度向木材背面的传递和蔓延;此外,随着燃烧进行,CBCP 中的硼酸组分分解出具有较好的隔热、隔质作用的 B₂O₃,可以有效减缓炭层分解,因此 FRPW 的烧穿时间较 FRW 略微延长^[21, 22].

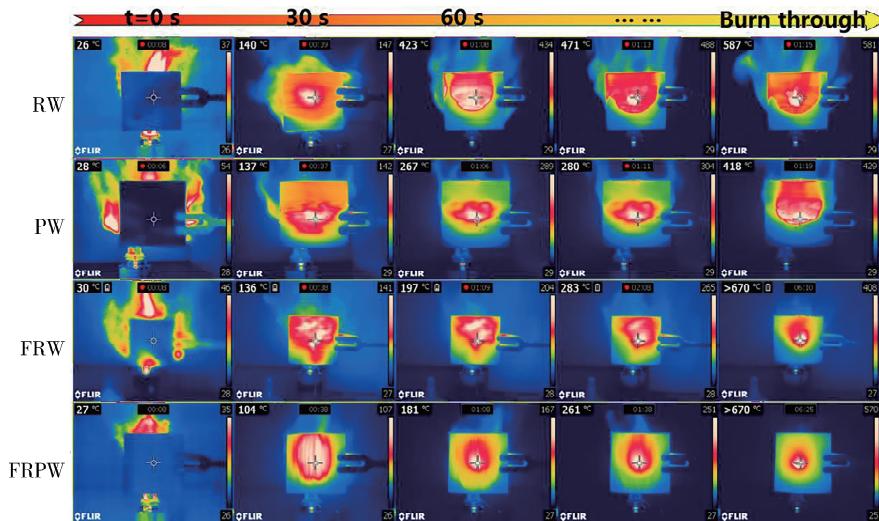


图 2 不同样品在耐烧穿实验中的背温图像

Fig. 2 Backside-temperature images of different samples in the burn-through resistance test

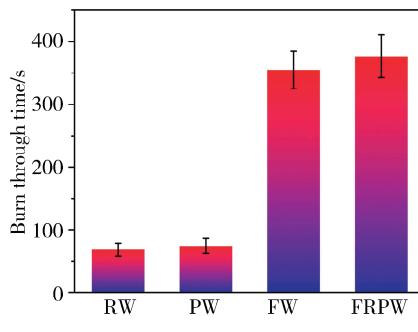


图 3 不同样品的烧穿时间

Fig. 3 Burn through time of different samples

3.3 锥形量热测试

含有烟尘颗粒和有毒气体的烟是火灾中最为致命的隐患,浓烟不仅降低了空间能见度,增加了被困者的逃生难度,也能直接导致被困者发生中毒、缺氧、窒息等情况,致使人员死亡^[23]. 因此,材料的发烟水平也是消防安全风险评估的主要关注点. 锥形量热测试可以获得包括发烟率(SPR)和总发烟量(TSP)在内的烟特征参数,可用于评估样品的烟释放风险,不同样品的 SPR 和 TSP 曲线如

图 4 和图 5 所示. 由图可知,RW 被点燃后有大量烟释放,其 SPR 曲线迅速上升至峰值,然后逐渐下降,并在 200 s 时降至为 0,其 TSP 约为 1.69 m². 相比之下,PW 的 SPR 峰值较低,且燃烧后的 TSP 仅为 0.66 m²,较 RW 降低了 60.9%,表明 CBCP 处理可以有效抑制木材的烟雾释放. 与 RW 相比,FRW 的 TSR 峰值出现明显滞后,但峰值大小与 RW 相当,且 TSP 值要显著高于 RW. 这是由于在热辐射初期,防火涂料受热形成的膨胀炭层可以抑制木材热解释放的部分烟雾,但其构成组分(APP、MUF 树脂等)也会进行热解放烟^[24, 25];此外,随着高温热辐射的持续进行,膨胀炭层由于氧化降解发生结构破坏,原本致密的炭层产生了裂痕,无法有效抑制木材的放烟,所以 TSP 并没有改善,反而发生了恶化^[26-28]. 也就是说,使用传统的膨胀型防火涂料处理木材往往不能抑制木材燃烧时的烟释放,反而会增加烟释放的可能,从而增加了疏散人员的逃跑难度和伤亡风险^[29]. 值得注意的是,FRPW 的 SPR 曲线峰值明显低于 FRW,其 TSP 仅为

0.85 m², 较 RW 和 FRW 分别降低了 49.7% 和 69.2%, 抑烟性能提升显著。烟释放的显著降低得益于 CBCP 中的铜离子和硼酸组分的促进成炭作用: 在高温热辐射条件下, 纤维素可转化成固体残炭、液态生物油以及可挥发性气体等, 铜离子和硼酸的存在使得纤维素更倾向于形成炭层, 从而减少了烟释放^[30-33]。

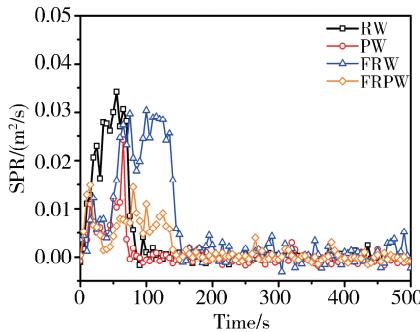


图 4 各样品的 SPR 曲线

Fig. 4 SPR curves of different samples

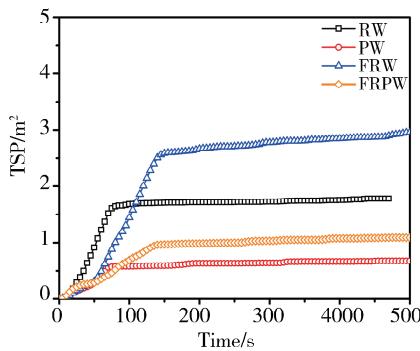


图 5 各样品的 TSP 曲线

Fig. 5 TSP curves of different samples

4 结 论

本文通过浸泡 CBCP 和冷喷涂膨胀型防火涂料两步法制备了防火防腐木材, 实现了木材的增效防火与高效抑烟, 分别研究了膨胀型防火涂料与防腐剂对防火抑烟性能的影响规律。FRW 虽表现出了优异的阻燃、防火效果, 然而样品的烟释放量有所增加; CBCP 防腐剂能够在高温下通过促进木材的成炭过程形成隔热、隔质的炭化层, 从而抑制热量传递和烟释放; CBCP 还能与防火涂料发挥良好的协同阻燃作用, 进一步提高 FRW 的阻燃性能。本研究对于提高木制品的火安全性能具有重要意义, 并为进一步设计合理、高性能的阻燃低烟释放木材提供了理论指导。

参考文献:

[1] 张浩. 森林环境下黔东南侗族传统民居绿色建筑评

价指标体系及设计策略研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2021.

- [2] Gan W, Chen C, Wang Z, et al. Dense, self-formed char layer enables a fire-retardant wood structural material [J]. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1807444.
- [3] Brocco V F, Paes J B, Costa L G D, et al. Potential of teak heartwood extracts as a natural wood preservative [J]. J Clean Prod, 2017, 142: 2093.
- [4] 郑锦, 朱国庆, 全玉, 等. 某阻燃处理方法在木结构建筑上的应用及分析[J]. 消防科学与技术, 2022, 41: 356.
- [5] Yan L, Xu Z, Liu D. Synthesis and application of novel magnesium phosphate ester flame retardants for transparent intumescence fire-retardant coatings applied on wood substrates [J]. Prog Org Coat, 2019, 129: 327.
- [6] Yan L, Xu Z, Wang X. Synergistic flame-retardant and smoke suppression effects of zinc borate in transparent intumescence fire-retardant coatings applied on wood substrates [J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 136: 1563.
- [7] Liang S, Neisius N M, Gaan S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings [J]. Prog Org Coat, 2013, 76: 1642.
- [8] Bourbigot S, Le Bras M, Duquene S, et al. Recent Advances for Intumescent Polymers [J]. Macromol Mater Eng, 2004, 289: 499.
- [9] 王成乐, 丁鹏, 李娟. 多层次炭结构对膨胀阻燃聚丙烯性能的调控作用研究[J]. 高分子学报, 2016 (11): 1594.
- [10] Madaj R, Sobiecka E, Kalinowska H. Lindane, kepone and pentachlorobenzene: chloropesticides banned by Stockholm convention [J]. Int J Environ Sci Te, 2018, 15: 471.
- [11] Gilbert F I, Minn C E, Duncan R C, et al. Effects of pentachlorophenol and other chemical preservatives on the health of wood-treating workers in Hawaii [J]. Arch Environ Con Tox, 1990, 19: 603.
- [12] Klein R G, Schmezer P, Amelung F, et al. Carcinogenicity assays of wood dust and wood additives in rats exposed by long-term inhalation [J]. Int Arch Occ Env Hea, 2001, 74: 109.
- [13] Molton P M, Demmitt T F. Reaction mechanisms in cellulose pyrolysis: a literature review: BNWL-2297 [R]. Richland: Battelle Pacific Northwest Labs, 1977.
- [14] Williams P T, Horne P A. The role of metal salts in

- the pyrolysis of biomass [J]. Renew Energ, 1994, 4: 1.
- [15] Wang Q, Li J, Winandy J E. Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood [J]. Wood Sci Technol, 2004, 38: 375.
- [16] Yang R, Chen L, Zhang W Q, et al. In situ reinforced and flame-retarded polycarbonate by a novel phosphorus-containing thermotropic liquid crystalline copolyester [J]. Polymer, 2011, 52: 4150.
- [17] Chen B, Gao W, Shen J, et al. The multilayered distribution of intumescent flame retardants and its influence on the fire and mechanical properties of polypropylene [J]. Compos Sci Technol, 2014, 93: 54.
- [18] Zhang T, Xi J, Qiu S, et al. Facilely produced highly adhered, low thermal conductivity and non-combustible coatings for fire safety [J]. J Colloid Interf Sci, 2021, 604: 378.
- [19] Gu J W, Zhang G C, Dong S L, et al. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings [J]. Surf Coat Technol, 2007, 201: 7835.
- [20] Xing W, Zhang P, Song L, et al. Effects of alpha-zirconium phosphate on thermal degradation and flame retardancy of transparent intumescent fire protective coating [J]. Mater Res Bull, 2014, 49: 1.
- [21] Wang J, Cao M, Li J, et al. Borate-Modified, Flame-Retardant Paper Packaging Materials for Archive Conservation [J]. J Renew Mater, 2022, 10: 1125.
- [22] Dogan M. Thermal stability and flame retardancy of guanidinium and imidazolium borate finished cotton fabrics [J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 118: 93.
- [23] Alarie Y. Toxicity of fire smoke [J]. Crit Rev Toxicol, 2002, 32: 259.
- [24] Yang G, Cai J, Geng Y, et al. Cu-modified ZSM zeolite has synergistic flame retardance, smoke suppression, and catalytic conversion effects on pulp fiber after ammonium polyphosphate flame-retardant treatment [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2020, 8: 14365.
- [25] Liu X, Guo J, Sun J, et al. The preparation of a bisphenol A epoxy resin based ammonium polyphosphate ester and its effect on the char formation of fire resistant transparent coating [J]. Prog Org Coat, 2019, 129: 349.
- [26] Hansen-Bruhn I, Poulsen A V, Abildgaard U, et al. Effect of titania, barite, and kaolinite fillers on char layer formation in water-based intumescent fire-retardant coatings [J]. J Coat Technol Res, 2022, 19: 1067.
- [27] Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, et al. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system [J]. Carbon, 1995, 33: 283.
- [28] Bourbigot S, Bras M L, Delobel R. Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system [J]. Carbon, 1993, 31: 1219.
- [29] O'Neill L A. Flame-retardant paints [J]. Fire Mater, 1984, 8: 17.
- [30] Chhiti Y, Kemiha M. Thermal conversion of biomass, pyrolysis and gasification [J]. Int J Eng Sci, 2013, 2: 75.
- [31] Podrojčková N, Oriňák A, Oriňáková R, et al. Effect of different crystalline phase of ZnO/Cu nanocatalysts on cellulose pyrolysis conversion to specific chemical compounds [J]. Cellulose, 2018, 25: 5623.
- [32] Richards G N, Zheng G. Influence of metal ions and of salts on products from pyrolysis of wood: Applications to thermochemical processing of newsprint and biomass [J]. J Anal Appl Pyrol, 1991, 21: 133.
- [33] Basak S, Patil P G, Shaikh A J, et al. Green coconut shell extract and boric acid: new formulation for making thermally stable cellulosic paper [J]. J Chem Technol Biot, 2016, 91: 2871.

引用本文格式:

- 中 文: 邓泽鹏, 付腾, 郭德明, 等. 铜/硼复合防腐剂对膨胀型防火涂料的增效防火与抑烟研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 055004.
- 英 文: Deng Z P, Fu T, Guo D M, et al. The synergistic effect of copper/boron composite preservatives and intumescent fire-retardant coatings in fire protection and smoke suppression of wood [J]. J Sichuan Univ; Nat Sci Ed, 2022, 59: 055004.