

多孔材料协同 APP 处理木纤维/PVC 复合材料的阻燃与抑烟研究

范友华¹, 吴袁泊², 袁利萍^{2*}

(1. 湖南省林业科学院, 湖南 长沙 410004; 2. 中南林业科技大学 理学院, 湖南 长沙 410004)

摘要:对比测试不同多孔材料协同聚磷酸铵(APP)阻燃处理木纤维/聚氯乙烯(PVC)复合材料热释放特性参数,探究不同多孔材料的协同效应对复合材料 CONE 热、烟释放特性参数的影响规律,为选择多孔材料协同阻燃提供依据。在 $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 热辐照功率下,通过 CONE 测定 3 种不同多孔材料协同 APP 阻燃处理的木纤维/PVC 复合材料的热释放速率(HRR)及其峰值(PHRR)、总热释放量(THR)、有效燃烧热(EHC)等 CONE 热释放特性参数。结果表明,APP 阻燃处理的木纤维/PVC 复合材料的热释放峰值(PHRR)比未阻燃木纤维/PVC 复合材料降低了 $56\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, 膨化石墨协同 APP 阻燃处理的复合材料的 PHRR 降低了 $103.9\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$;活性炭协同 APP 阻燃处理的木纤维/PVC 复合材料的总烟释放量(TSP)为 $36.2\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,比未阻燃木纤维/PVC 复合材料降低了 12%。聚磷酸铵(APP)阻燃剂能有效地降低木纤维/PVC 复合材料的热释放,多孔材料与 APP 的协同效应,在降低热释放的同时更能降低烟气释放。

关键词:多孔材料;木纤维;聚氯乙烯;阻燃;抑烟

中图分类号:S781.37 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2018)05-0208-06

Flame Retardant and Smoke Inhabitation of Wood Fiber/PVC Composite Material Treated by APP and Porous Materials

FAN You-hua¹, WU Yuan-bo², YUAN Li-ping^{2*}

(1. Hunan Forestry Academy, Changsha, Hunan 410004, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

Abstract: In order to clarify the heat release characteristic parameters of the wood fiber/polyvinyl chloride (PVC) composite materials treated by different porous materials cooperative with poly ammonium polyphosphate (APP) flame retardant, the effects of different porous materials on the heat release and smoke characteristic parameters by CONE tests were investigated. The wood fiber/PVC composite materials treated by three different porous materials cooperative with APP were investigated by cone calorimeter under a heat flux of $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Parameters were measured, such as peak of heat release rate (PHRR), heat release rate (HRR), total heat release (THR), effective heat combustion (EHC). The PHRR of the wood fiber/PVC composite materials treated by APP reduced $56\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ compared with the wood fiber/PVC composite materials without flame retardant treatment. While, the PHRR of the wood fiber/PVC composite materials treated by APP cooperated with expanded graphite reduced $103.9\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ compared with the blank samples. The total smoke release (TSP) of the composite materials treated by APP cooperated with activated carbon was $36.2\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, decreased by 12% compared to the bland samples. The results showed that poly-ammonium polyphosphate (APP) flame retardant could effectively reduce the heat

收稿日期:2017-12-13 修回日期:2018-03-15

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2015JJ2204)。

作者简介:范友华,男,副研究员,博士,研究方向:生物质材料。E-mail:yh_fan@163.com

* 通信作者:袁利萍,女,副教授,研究方向:有机合成和材料阻燃。E-mail:tiansiyuan@126.com

release of wood fiber/PVC composite materials, while synergistic effect of the porous materials and flame retardant APP reduce the release of heat and smoke gas.

Key words:porous material; wood fiber flexible; polyvinyl chloride (PVC); inflaming retarding; smoke inhibition

木塑复合材料(WPCs)因其性价比高、可循环利用等特点,广泛应用于景观、室内装饰和建筑等领域^[1-2]。然而,木塑复合材料遇火易燃烧,严重危害人居环境安全,其材料安全性受到人们的广泛重视,这使得 WPCs 的阻燃研究变得紧迫而且具有实际意义^[3]。对复合材料进行阻燃处理以改善其易燃性,是目前最为有效的防火途径之一。阻燃剂通常为各类阻燃剂的复合体系,如果复配适当,可获得更优良的阻燃效果,并减少阻燃剂的用量。磷酸铵类作为一种常用的非卤阻燃剂,兼具酸源和气源双重功能。基于其含磷、氮量大、较环保、阻燃性价比高等优点已成为阻燃技术研究领域的一个热点,多用于材料阻燃及膨胀型防火涂料的制备等方面^[4-10]。然而,有研究表明,以 APP 作为单一阻燃剂,其阻燃效果并不理想,相比之下,复配型阻燃剂由于协同效应,可发挥多项阻燃剂的复合功效,达到更理想的阻燃效果^[11]。微胶囊化聚磷酸铵(MAPP)和三聚氰胺氰尿酸盐(MC)对聚(1,4-丁二醇)(PBT)具有较好的协同阻燃效果,单一的聚磷酸铵(APP)并未提高 PBT/MC 复合材料的阻燃性,但同时添加微胶囊化聚磷酸铵(MAPP)阻燃剂后,表面分别硅胶化和聚氨酯化的 MAPP 协同促进了膨胀成炭及提高了 PBT 的阻燃性能,其阻燃性能达到 UL-94 标准的 V-0 级,这 2 种无卤阻燃剂的极限氧指数分别为 32%和 33%^[12]。聚磷酸铵(APP)与乙醇胺(ETA)通过离子交换反应形成 ETA-APP 阻燃剂,水合胺基与 ETA-APP 能促进木塑材料和阻燃剂之间的醚化脱水反应,有利于形成稳定的残炭复合物。ETA-APP 具有酸源和气源双重功能,也是一种优良的成炭剂^[13-14]。但是,在使用 APP 对材料进行阻燃处理时,伴随着 APP 自身的分解、材料及其产物的不完全燃烧等,将有大量的有毒烟雾和气体生成,如:CO、CO₂ 等,而且烟气产量与 APP 的添加量呈正相关。众所周知,在实际火灾中,导致人员伤亡的主要原因往往都是火灾现场中 CO 等有毒烟雾的浓度局部骤升^[15]。因此,在利用 APP 阻燃木材的同时,抑制有毒烟气生成及释放,是改善 APP 阻燃剂缺陷的重要方法。

多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成网络结构的材料,具有均匀的孔结构、较大的比表面积及较高的热稳定性。近年来,将分子筛应用于阻

燃领域,成为许多学者研究的热点之一^[16-20]。研究表明,4A 分子筛与 APP/季戊四醇(PER)膨胀阻燃剂协同作用,可使 TGA 的第三失重峰峰值降低,XPS 的 C1s 相对谱峰强度增强,并促使生成高稳定性的多孔炭层,从而提高膨胀阻燃体系的阻燃性能^[18]。在木材燃烧过程中,锡掺杂介孔分子筛与 APP 阻燃剂协同作用使材料的热、烟释放特性参数均明显降低,表现出较好的阻燃和抑烟性能^[20]。多孔材料具有高孔隙率、大比表面积以及吸附性等特点,故可用于改善木材阻燃剂的抑烟效果,以降低木材燃烧产生的有毒烟雾浓度。因此,本研究对比测试活性炭、分子筛、膨化石墨三种多孔材料协同 APP 阻燃处理木纤维/聚氯乙烯(PVC)复合材料热释放特性参数,探究不同多孔材料的协同效应对复合材料热释放特性参数的影响规律,探讨其阻燃抑烟作用机理,以期获得具有优异阻燃抑烟性能的功能型木塑复合材料。

1 材料与方法

1.1 材料

聚氯乙烯(PVC)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、聚磷酸铵(APP)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、活性炭,国产分析纯试剂;木纤维,宜华木业有限公司提供;5A 分子筛、膨胀石墨,国产化学纯试剂。

1.2 仪器及设备

炼胶机(XK-160):青岛盛华隆橡胶机械有限公司;压板机(QD-86107):上海人造板机器厂;锥形量热仪(Stanton Redcroft):英国 FTT 公司;电子天平(FA2104):上海舜宇恒平科学仪器有限公司;强力低噪音塑料粉碎机(PC-300):韩穗塑机。

1.3 木纤维/PVC 复合材料的制备

将 200 份 PVC 和 64 份塑化剂 DOP 在 80℃恒温下搅拌 3 min,再加入 96 份 EVA、9 份硬脂酸、6 份石蜡、30 份复合稳定剂、60 份重钙、90 份木粉以及 20 份阻燃剂 APP 和 20 份不同的多孔材料,在 80℃恒温继续搅拌 3 min,将搅拌均匀的样品,在 160℃下混炼,再将混炼样品粉碎至 60 目颗粒,在 160℃、10MPa 下压板成型,即得木纤维/PVC 复合材料样品。多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的不同配方见表 1。

1.4 锥形量热仪(CONE)试验

用铝箔纸将制好的 CONE 试样除加热面外的

所有面包裹,并将样品水平放置在不锈钢样品架上,试样底部用隔热棉阻隔热量。参照 ISO5660-1 标准,将试样架置于 CONE 辐射锥下,辐射强度为 $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,电弧点燃,计算机每 5 s 自动采集数据 1 次。使用相关软件进行数据处理,获得多个燃烧特性参数。

表 1 几种多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的配方

Table 1 The formulation of porous materials and APP for treating wood fiber/PVC composites			
试样	木粉+PVC/g	APP/g	多孔材料/g
S-0	90+200	0	0
S-1	90+200	20	0
S-2	90+200	20	活性炭/20
S-3	90+200	20	5A 分子筛/20
S-4	90+200	20	膨胀石墨/20

2 结果与分析

2.1 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料燃烧过程中的热释放规律

热释放速率(*HRR*)是指样品点燃后单位面积上释放热量的速率,是表征火灾强度的最重要参数。最大热释放速率峰值(*PHRR*)表征了材料燃烧时的最大热释放程度。*HRR* 和 *PHRR* 越大,材料燃烧时释放热量越大,形成的火灾危险性也越大。

多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的热释放参数见表 2,可以看出,S-0 的热释放峰值 *PHRR* 为 $332.1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,高于其他阻燃试样。加入 APP 的试样 S-1 的 *PHRR* 比 S-0 减少了 $56\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,约 17%;多孔材料的加入能进一步降低 *PHRR*,其中膨胀石墨的效果最佳。添加膨胀石墨的 S-4 的 *PHRR* 为 $228.2\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,比 S-0 降低 $103.9\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,超过 31%;比 S-1 降低 17%多,其次是活性炭和 5A 分子筛,它们的 *PHRR* 分别是 $253.5\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $263.1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,比 S-1 降低了 8%和 5%。此外,从表 2 中平均热释放速率 *MHRR*

的数值也同样可以看出,S-0 的 *MHRR* 是 $169.6\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,高于其他 4 组数据,其中 APP/膨胀石墨阻燃的 S-4 具有最低 *MHRR* 为 $129.1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,比 S-0 降低了 24%。

图 1(a)为试样在 $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 热辐射作用下的热释放速率 *HRR* 曲线,从图可知,未添加阻燃剂的木纤维/PVC 复合材料(S-0)的 *HRR* 曲线有 2 个峰,表明其有 2 次剧烈燃烧的放热过程;第 1 个 *HRR* 峰出现在 45 s 附近,对应上层复合板的燃烧;上层复合板成炭后,在 200 s 左右,炭层发生破裂,此时下层复合板继续燃烧,对应第 2 个 *HRR* 峰值。添加 APP 和多孔材料后,试样的 *HRR* 曲线变化趋势与 S-0 相似。从 *HRR* 曲线可以看出,相比于 S-0 试样,其他 4 个样品的 *HRR* 值都有减小,说明 APP 与多孔材料的加入能够有效减缓木板的燃烧。其中 APP/膨胀石墨阻燃的 S-4 在 400 s 之前效果最佳,但是形成的炭层在高温下稳定性不佳,燃烧后期的 *HRR* 值升高,明显高于 APP/分子筛、APP/活性炭阻燃的木塑复合材料。图 1(b)为试样在 $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 热辐射作用下的热释放总量(*THR*)曲线,APP/木纤维/PVC 复合材料试样 S-1 的 *THR* 值低于试样 S-0,说明 APP 能够抑制其热释放。其中,试样 S-2 的 *THR* 曲线明显处在所有曲线下方,说明其燃烧比其他试样缓和,燃烧过程中热释放总量较小,能较有效地抑制木塑复合材料的降解和热释放。而 APP/膨胀石墨阻燃的 S-4 试样早于其他试样熄灭,其燃烧时间远小于其他试样的燃烧时间,能更好地防止火焰蔓延,减低火灾危险性。

综合 *PHRR*、*THR*、有效燃烧热 *MEHC* 等热释放参数可知,APP 与活性炭阻燃的 S-2 试样比 APP 与分子筛、膨胀石墨复合阻燃试样具有更好的协同阻燃作用。虽然 APP/膨胀石墨能有效降低木塑复合材料的 *PHRR*、*MHRR*,但是由于其形成的炭不能长时间耐受高温,无法保护炭层下的内部物质,燃烧后期的 *HRR* 值高于其他试样,所以对 *THR* 的贡献不佳。

表 2 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的 CONE 试验数据

Table 2 Cone calorimeter test data of wood fiber/PVC composite treated with APP and porous materials									
试样	<i>PHRR</i> /($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	<i>MHRR</i> /($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	<i>MMLR</i> /($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	<i>MEHC</i> /($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	<i>THR</i> /($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	<i>YCO</i> /($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	<i>TSR</i> /($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$)	<i>TSP</i> /($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Residues /%
S-0	332.1	169.6	0.083	16.6	96.4	104	4676	41.3	14.9
S-1	276.1	152.9	0.084	16.1	94.9	97	4957	43.8	15.5
S-2	253.5	146.1	0.079	16.2	94.4	92	4094	36.2	17.1
S-3	263.1	150.9	0.081	18.5	97.1	101	4394	38.8	17.4
S-4	228.2	129.1	0.076	17.7	96.9	97	4632	40.9	17.9

2.2 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料燃烧过程中的烟气释放规律

图 2 为木纤维/PVC 复合材料在 $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 热辐射强度下的烟气释放速率(*SPR*)曲线图。从图 2 中可看出,未添加 APP 的 S-0 的 *SPR* 峰值为 $0.173\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,其中试样 S-3 的曲线峰值在 $0.118\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,低于试样 S-1 的 $0.134\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,试样 S-2 的 *SPR* 曲线峰值在 $0.117\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,是所有试样中最低的。木纤维/PVC 复合材料在 $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 热辐射强度下的总烟释放量(*TSP*)曲线如图 3,结合表 2 中数据可以看出,除了 S-1 以外,其他试样曲线的 *TSP* 值都低于 S-0, S-0 的 *TSP* 为 $41.3\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,加入 APP 的 S-1 的 *TSP* 增加了 $2.5\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,

为 $43.8\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。说明 APP 阻燃剂的加入能较好地抑制木塑复合材料的热量释放,但会在阻燃过程中产生了大量烟气,特别是燃烧后期,不利于抑烟减毒。而加入了多孔材料的 S-2、S-3、S-4 样品的 *TSP* 值分别是 $36.2\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $38.8\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $40.9\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,都有不同程度的降低;其中 S-2 的 *TSP* 是所有试样中最低的,比 S-0 降低了 $5.1\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,约 12.3%。这说明活性炭、5A 分子筛、膨胀石墨类多孔材料的加入能够有效降低木纤维/PVC 复合材料燃烧过程中烟气的释放,其中活性炭协同 APP 的抑烟效果在 3 个多孔材料中最为显著,其次是 5A 分子筛。说明因不同多孔材料的结构、性能差异,其对木塑复合材料的抑烟效果也不同。

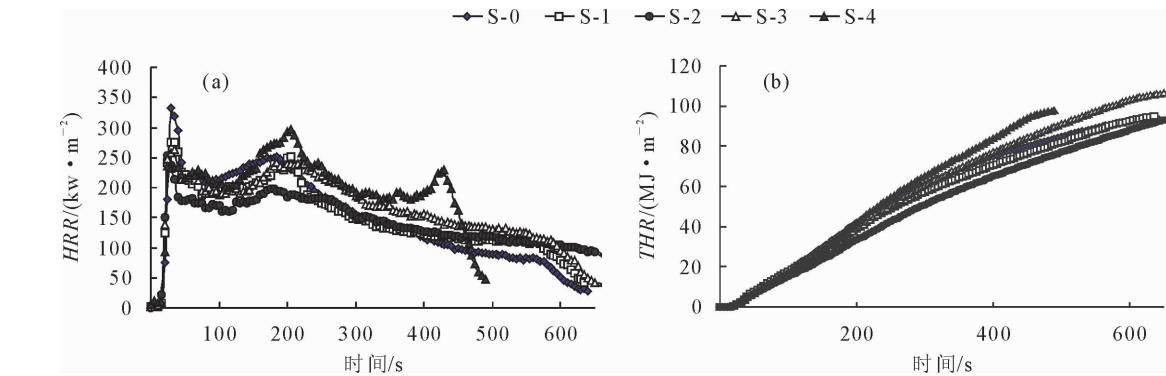


图 1 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的 (a)热释放速率(*HRR*)曲线和 (b)总热释放量(*THR*)曲线
Fig. 1 (a) Heat release rate and (b) total heat release of wood fiber/PVC composites treated with APP and porous materials

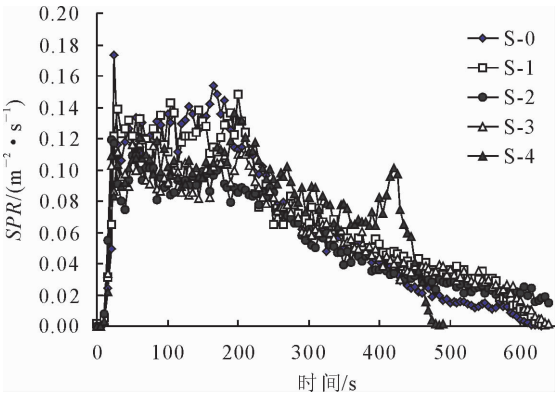


图 2 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的烟释放速率曲线

Fig. 2 Rate curve of smoke release of wood fiber/PVC composite treated with APP and porous materials

多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的 COP 曲线和 CO_2P 曲线见图 4,由图 4 可知,多孔材料与 APP 协同阻燃的试样燃烧时 CO 和 CO_2 的生成速率都有一定程度的下降。在燃烧初期(燃烧时间 $<400\text{ s}$),活性炭 S-2 的 CO 和 CO_2 的产生速率是最低的,其次是 5A 分子筛协同的 S-3 抑制效果最好。从图 4(a)可知,APP/膨胀石墨阻燃的

试样 S-4 具有最高的 CO 释放峰值,且在 $400\sim450\text{ s}$ 还有一个明显高于其他试样的 CO 释放峰值。在抑烟减毒方面,表现最佳的是活性炭,其次是 5A 分子筛,最后是膨胀石墨。

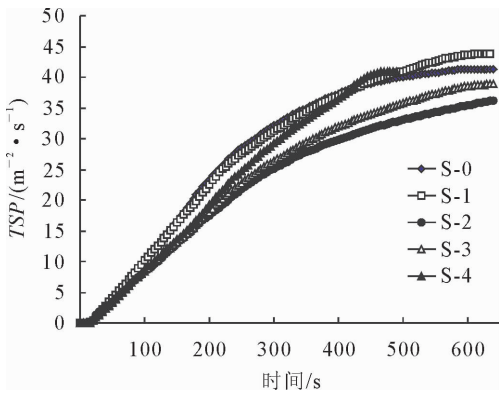


图 3 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的总烟释放量曲线

Fig. 3 Total smoke production of wood fiber/PVC composite treated with APP and porous materials

2.3 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料燃烧残余物分析

多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材

料燃烧残余物数码照片见图 5,结合表 2 与图 5 可以看出,未阻燃抑烟的木纤维/PVC 复合材料 S-0 在燃烧后残余物为 14.9%,S-1 的残余物为15.5%,比 S-0 高出 0.6%。APP 阻燃的 S-1 在燃烧后表面颜色变浅,这可能是 APP 分解产物与复合材料共同作用的结果。S-2 和 S-3 的残余物分别为 17.1%、

17.4%比 S-1 高了 1.6%和 1.9%,最好的是 S-4,残余物是 17.9%,比 S-1 高出了 2.4%,超过15.5%。APP 和多孔材料加入后的复合材料燃烧后的残炭,虽然还存在裂缝和空隙,但是炭整体的坚固性、致密性和稳定性增加,不仅有利于抑制热的释放,也使得燃烧过程中的烟气、粉尘减少。

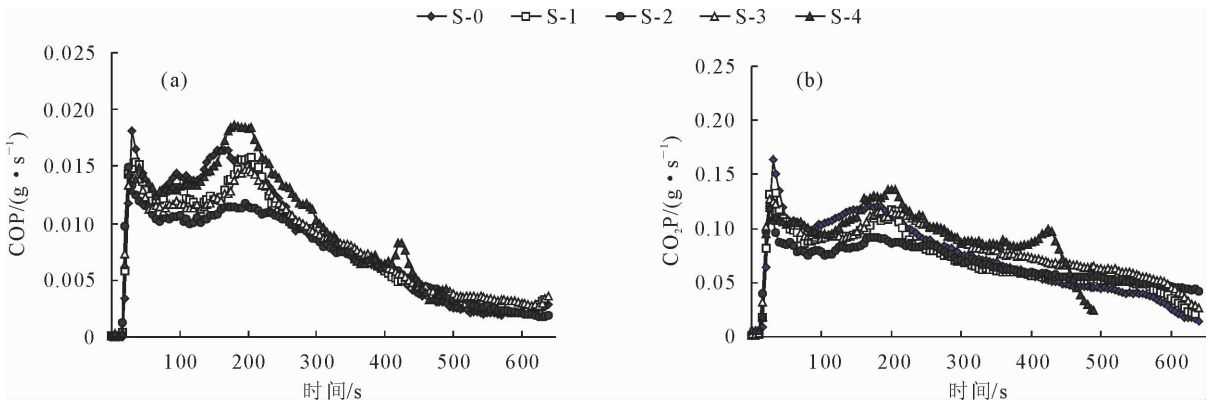


图 4 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料的(a)COP 曲线和(b)CO₂ P 曲线

Fig. 4 (a) CO production and (b) CO₂ production of wood fiber/PVC composite treated with APP and porous materials

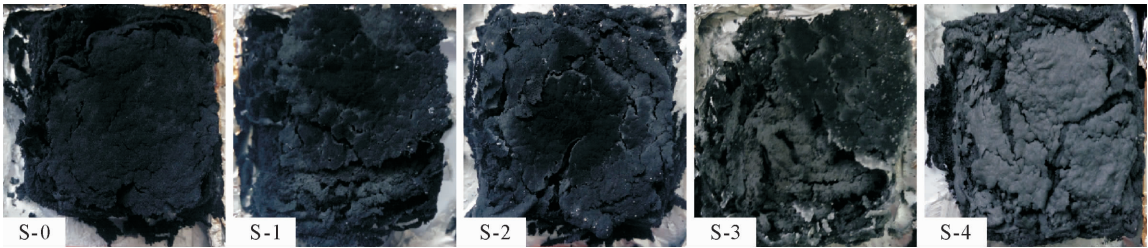


图 5 多孔材料协同 APP 阻燃木纤维/PVC 复合材料燃烧残余物照片

Fig. 5 Photos of combustion residues after cone calorimeter test

3 结论与讨论

APP 能有效降低木塑复合材料燃烧过程中的热量释放,但是会增加被阻燃基材的烟气释放。而活性炭、5A 分子筛、膨胀石墨类多孔材料与 APP 协同阻燃木塑复合材料时,不仅能有效抑制阻燃基材的热分解,还能克服 APP 引起的烟气释放增加的情况,达到阻燃和抑烟的双重效果。其中 APP/活性炭阻燃的木塑复合材料 S-2 在所有试样中热释放、烟气释放、CO 产率值最小,综合效果最佳,其次是 APP/5A 分子筛阻燃的 S-3。这说明多孔材料特殊的孔结构、吸附能力能有效减少烟气、CO 释放,但是不同材料因孔结构的不同、性能的差异,其作用效果不一样。

参考文献:

[1] 朱晓冬,王梦蝶,黄金鑫,等. 木塑复合材料吸声性能的研究现状[J]. 林业工程学报,2017,2(3):10-15.
ZHU X D,WANG M D,HUANG J X,*et al.* Research progress of

sound absorption properties of wood-plastic composites [J]. Journal of Forestry Engineering,2017,2(3):10-15. (in Chinese)
[2] 王清文,易欣,沈静. 木塑复合材料在家具制造领域的发展机遇[J]. 林业工程学报,2016,1(3):1-8.
WANG Q W,YI X,SHEN J. Tailoring wood-plastic composites for furniture production:possibilities and opportunities[J]. Journal of Forestry Engineering,2016,1(3):1-8. (in Chinese)
[3] SHAN B,YAN H,SHEN J,*et al.* Ozone-induced grafting of a sulfoammonium zwitterionic polymer onto low-density polyethylene film for improving hemocompatibility [J]. Journal of Applied polymer Science,2006,101(6):3697-3703.
[4] 靳肖贝,张禄晟,李瑜瑶,等. 3 种阻燃剂对重组竹燃烧性能和物理力学性能的影响[J]. 西北林学院学报,2015,30(5):214-218.
JIN X B,ZHANG L S,LI Y Y,*et al.* Effects of three flame retardants on combustion,physical and mechanical properties of bamboo scrimber [J]. Journal of Northwest Forestry University,2015,30(5):214-218. (in Chinese)
[5] ZHAO C X,LI Y T,XING Y L,*et al.* Flame retardant and mechanical properties of epoxy composites containing APP-PSt core-shell microspheres [J]. Journal of Applied Polymer Science,2014,131(9):40218.
[6] YANG W G,YANG F,YANG R D,*et al.* Ammonium polyphos-

phate/melamine cyanurate synergetic flame retardant system for use in papermaking[J]. *Bioresources*, 2016, 11(1): 2308-2318.

[7] LIM K S, BEE S T, SIN L T, *et al.* A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 84: 155-174.

[8] QIN Z L, LI D H, YANG R J. Study on inorganic modified ammonium polyphosphate with precipitation method and its effect in flame retardant polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 126: 117-124.

[9] 韦鹏练, 秦志永, 符韵林, 等. 桉木阻燃胶合板胶合强度及润湿性研究[J]. *西北林学院学报*, 2017, 32(3): 244-247.

WEI P L, QIN Z Y, FU Y L, *et al.* Bonding strength and wettability of eucalyptus flame-retardant plywood[J]. *Journal of Northwest Forestry University*. 2017, 32(3): 244-247. (in Chinese)

[10] 王惠芸, 曹平祥, 王俊, 等. 阻燃重组木的研究分析[J]. *森林工程*, 2016, 32(3): 48-52.

WANG H Y, CAO P X, WANG J, *et al.* Research and analysis of flame retardant recombinant wood[J]. *Forest Engineering*, 2016, 32(3): 48-52. (in Chinese)

[11] 储德森, 母军, 张晓滕, 等. 5 种 N-P 阻燃剂阻燃抑烟性能的 CONE 分析[J]. *西南林业大学学报*, 2015, 35(3): 82-89.

CHU D M, MU J, ZHANG X T, *et al.* Comparative study on fire resistance of poplar treated with five kinds of nitrogen-phosphorus fire retardants by CONE calorimetry [J]. *Journal of Southwest Forestry University*, 2015, 35(3): 82-89. (in Chinese)

[12] YANG W, LU H D, TAI Q L, *et al.* Flame retardancy mechanisms of poly(1,4-butylene terephthalate) containing micro-encapsulated ammonium polyphosphate and melamine cyanurate [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(12): 2136-2144

[13] SHAO Z B, DENG C, TAN Y, *et al.* Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene [J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2014, 2: 13955-13965.

[14] GUAN Y H, HUANG J Q, YANG J C, *et al.* An effective way to flame-retard biocomposite with ethanolamine modified ammonium polyphosphate and its flame retardant mechanisms [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(13): 3524-3531.

[15] JIA Y Y, SONG Y M, YU F L, *et al.* Synergistic fire retarding study of guanylurea phosphate and ammonium polyphosphate treated wood flour /HDPE composite [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2013, 49(5): 154-159.

[16] BOURBIGOT S, LE B. M, DELOBEL R, *et al.* Synergistic effect of zeolite in an intumescence process; study of the carbonaceous structures using solid-state NMR[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1996, 92: 149-158.

[17] 王晓蒙, 王明枝, 李黎. 分子筛对聚磷酸铵处理杨木吸湿性与阻燃性能的影响[J]. *西南林业大学学报*, 2015, 35(1): 82-85.

WANG X M, WANG M Z, LI L. Effect of zeolite on the hygroscopicity and fire retardant properties of poplar wood treated with APP[J]. *Journal of Southwest Forestry University*, 2015, 35(1): 82-85. (in Chinese)

[18] 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 P, WANG J Q. The TGA/XPS study on the synergy of 4A zeolites in the intumescent flame retardant APP/PER [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003, 19(3): 179-186. (in Chinese)

[19] 夏燎原, 田梁材, 胡云楚, 等. 改性 13X 分子筛在聚磷酸铵阻燃碎料板中的协同作用与烟气转化行为[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(3): 31-36.

XIA L Y, TIAN L C, HU Y C, *et al.* Synergistic effect between modified 13X molecular sieves and ammonium polyphosphate on the flammable properties and smoke conversion behavior of shaving-board[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2014, 34(3): 31-36. (in Chinese)

[20] 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 L Y, WU Y Q, HU Y C. Study on smoke catalytic conversion by sn-substituted mesoporous silica composite in wood fire retardance [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(5): 532-536. (in Chinese)