

竹束热处理对 CS/APP 自组装重组竹阻燃抑烟性能的影响

刘 娇,曹旭东,尚诗媛,蔡金澄,母 军*

(木质材料科学与应用教育部重点实验室,北京林业大学 材料科学与技术学院,北京 100083)

摘 要:壳聚糖(CS)/聚磷酸铵(APP)层层自组装(LBL)是一种表面改性工艺,通过对竹束单元进行热处理,研究其对 CS-TiO₂/APP 自组装重组竹(BS)的阻燃抑烟性能的影响及协同关系。采用不同热处理温度(160、180 ℃)和处理时间(2、3、4 h)对竹束单元进行水蒸气保护的热处理,首先对不同的竹束特性进行研究,优选竹束热处理工艺条件,然后在竹束表面进行 CS-TiO₂/APP 自组装后制备重组竹,分析热处理对重组竹阻燃抑烟性能的影响及与 LBL 阻燃层的协同作用。结果表明,热处理后的竹束热稳定性提高,同时表面阻燃涂层增重率相比未热处理提高了 27.0%,LBL 后的极限氧指数较未热处理直接负载的提高了 14.4%。综合不同热处理工艺下竹束的特性以及和负载 LBL 涂层的竹束阻燃效果,确定 160 ℃下 3 h 为重组竹的热处理工艺条件。通过锥形量热测试,热处理后的 BS(W-HT)重组竹较 BS 重组竹,燃烧热释放速率峰值 pk-HRR 降低了 30.1%,产烟速率 pk-SPR 峰值降低了 50.8%,热处理后的 BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 重组竹与 BS/CS-TiO₂/APP 重组竹比较,pk-HRR 降低了 9.7%,pk-SPR 降低了 36.4%,CO 产量峰值降低了 24.15%。竹束热处理后的重组竹具有较好的阻燃抑烟效果,并且和 CS-TiO₂/APP 层层自组装具有良好的协同作用,提高了竹束表面的 CS-TiO₂/APP 自组装阻燃涂层的负载,减少了 BS/CS-TiO₂/APP 重组竹板材的烟释放和有毒气体的生成。

关键词:竹束;重组竹;热处理;层层自组装;阻燃处理

中图分类号:S781.3

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2023)03-0203-08

Effect of Heat Treatment on the Flame Retardancy and Smoke Suppression Performance of CS/APP Self-assembled Bamboo Scrimber

LIU Jiao, CAO Xu-dong, SHANG Shi-yuan, CAI Jin-cheng, MU Jun*

(MOE Key Laboratory of Wood Material Science and Application, College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: CS/APP layer by layer (LBL) self-assembly is a surface modification process. In this research, the effects of heat treatment on the flame retardancy and smoke suppression of CS-TiO₂/APP self-assembled bamboo scrimber were studied. Different heat treatment temperatures (160, 180 ℃) and treatment time (2, 3, and 4 h) were used to conduct heat treatment for the bamboo bundles protected by steam. Firstly, the characteristics of different bamboo bundles were studied, and the suitable heat treatment conditions for the preparation of bamboo scrimber were determined. Then bamboo scrimbers were prepared after CS-TiO₂/APP self-assembly on the bamboo bundle surface. The effects of heat treatment on the flame retardancy and smoke suppression of bamboo scrimber and synergistic effect with LBL flame retardant layer were analyzed. The weight gain rate of flame retardant coating on the surface of bamboo bundles after heat treatment was 27.0% higher than that of non-heat treatment, and limiting oxygen index of LBL was 14.4%

收稿日期:2022-06-18 修回日期:2022-11-04

基金项目:北京林业大学青年教师科学研究中长期项目(2015ZCQ-CL-01)。

第一作者:刘 娇。研究方向:木质材料制备及阻燃。E-mail:liujiao0829@qq.com

*通信作者:母 军,博士,教授,博士生导师。研究方向:木质生物质材料利用。E-mail:mujun@bjfu.edu.cn

higher than that of direct load without heat treatment. Based on characteristics of bamboo bundles under different heat treatment processes and flame retardant effect of bamboo bundles loaded with LBL coating, the heat treatment conditions of bamboo scrimber were determined as 160 °C for 3 h. The pk-HRR of BS (W-HT) was reduced by 30.1%, pk-SPR decreased by 50.8% compared with untreated BS, pk-HRR of BS (W-HT)/CS-TiO₂/APP decreased by 9.7%, pk-HRR decreased by 36.4%, the peak CO yield decreased by 24.15% compared with BS/CS-TiO₂/APP. Heat-treated bamboo scrimber has a good effect of flame retardancy and smoke suppression, and has a good synergistic effect with CS-TiO₂/APP layer-by-layer self-assembly, which increases load of CS-TiO₂/APP self-assembly flame retardant coating on surface, reduces smoke release and toxic gas formation of BS/CS-TiO₂/APP bamboo scrimber.

Key words: bamboo bundle; bamboo scrimber; heat treatment; layer by layer self-assembly; flame retardant treatment

作为一种新型的人造板,重组竹(bamboo scrimber,BS)是由竹束(bamboo bundle)或纤维化竹单板为基本构成单元,按顺纹组坯、胶合、压制而成的板材或方材。与木材一样,重组竹也具有一定的可燃性,国家标准 GB 20286—2006《公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求和标识》强制要求,用于特殊公共领域装饰装修的人造板必须进行阻燃处理,因此加强重组竹阻燃处理具有十分重要的意义^[1]。

目前,国内外对竹基复合材料的防火阻燃研究刚起步,对重组竹阻燃研究更少^[2-4]。层层自组装(layer-by-layer,LBL)是利用分子间的相互作用,逐层交替吸附带相反电荷的聚电解质或者无机纳米粒子,构筑有序的具有某种特定功能的复合多层薄膜技术,在阻燃领域存在大量的应用,Zhou 等^[5]采用层层自组装的方法在木材表面涂覆了壳聚糖/植酸钠/TiO₂-ZnO 纳米粒子(CH/SP/纳米 TiO₂-ZnO)复合涂层,其涂层试样的自熄灭仅需 6 s 左右,极限氧指数比原木提高了 8.4%。赵霏越等^[6]在木材表面负载了循环组装层数为 10 层,各组剂浓度均为 1%,搭配体积比例为 1:1:1 的壳聚糖/植酸钠/纳米 MgO 复合涂层,获得了较好的耐火性能。然而层层自组装阻燃方式主要集中在竹束表面构建隔氧隔热阻燃层来达到阻燃的目的^[7],关于竹束基材阻燃性能的提高却鲜有研究。

竹束热处理对提升重组竹的阻燃抑烟性能也有一定的效果,杨凯等^[8]研究了 190 °C、10 h 的炭化处理对重组竹阻燃抑烟性能的影响,观察到炭化处理一定程度提高了阻燃抑烟性能,重组竹燃烧热释放速率降低,并且燃烧产生的多孔性竹炭有效减少了粉尘烟雾的释放。部分研究针对热处理后竹材内成分的变化进行了研究,娄志超等^[9]在 180 °C 的饱和蒸汽热处理竹束后,观察到随着热处理时间的延长,木质素含量逐渐提高,半纤维素含量逐渐降低,纤维素含量呈现先降低后提高再降低的趋势。莫军

前^[10]对毛竹竹条分别进行了 150、180 °C 和 210 °C、时间均为 2 h 的热处理,处理后竹材内部半纤维素分解,抽提物挥发,宏观尺度上竹材的密度发生下降。

本研究联合热处理和层层自组装阻燃处理 2 种工艺方法,以竹束基材为对象,对竹束采用不同条件的蒸汽保护热处理,旨在研究热处理对重组竹基体竹束单元结构和性质的影响,其次对壳聚糖-二氧化钛/聚磷酸铵(BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP)层层自组装阻燃体系的重组竹进行了试验,分析研究热处理工艺与层层自组装阻燃重组竹在构建阻燃层和增强基材阻燃 2 种工艺下的阻燃协同作用,可为重组竹在阻燃生产应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料、仪器设备

竹束:由大庄竹业有限公司提供,规格为 300 mm×40 mm×3 mm 的毛竹竹束(*Phyllostachys edulis*)。

试剂:壳聚糖 CS(黏度 200~400 mPa·s,上海迈瑞尔化学技术有限公司);聚磷酸铵 APP($n > 1000$,安徽泽升科技有限公司);纳米二氧化钛 TiO₂(99.8%,20 nm,金红石型,上海迈瑞尔化学技术有限公司);水溶性酚醛树脂由福建有竹科技有限公司提供;冰醋酸为市售分析纯。

1.2 材料处理与制备

1.2.1 竹束热处理 在配有内置水槽的电热恒温鼓风干燥箱里内,对竹束进行不同温度(160、180 °C)和不同处理时间(2、3、4 h)蒸汽保护下的热处理 BS(W-HT),每个工艺制作 6 组平行样,并设置空白对照,处理后在室温下平衡 7 d,并计算其失重率(N)

$$N = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为经过竹束热处理前绝干的质量(g); m_1 为热处理后竹束绝干的质量(g)。

1.2.2 自组装阻燃处理 分别制备 0.75% 质量分数的 CS 阳离子聚电解质溶液和 3.75% 质量分数的 APP 聚磷酸铵阴离子电解质溶液,之后将质量分数为 1% 的 Nano-TiO₂ 分散在 CS 溶液(用冰醋酸调节 pH 至 4.8)中,用磁力搅拌器搅拌使其混合均匀。使用层层自组装 LBL 技术,将不同热处理前后的竹束分别在阳离子溶液和阴离子溶液浸渍 15 min 记为 1 层,后续每层均分别浸渍 5 min,共计 3 层,每在 1 个溶液中浸渍后,均在 103 °C 的烘箱中干燥 15 min,浸渍完成后将竹束在 103 °C 的烘箱中干燥 3 h,并计算增重率 W

$$W = \frac{(m_2 - m_3)}{m_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_2 为经过自组装后竹束绝干的质量(g); m_3 为自组装前竹束绝干的质量(g)。

1.2.3 重组竹制备 将含水率为 3.9% 左右的竹束在固含量 20% 的酚醛树脂中浸渍 10 min 后沥胶 30 min,然后在 75 °C 的电热鼓风干燥箱内干燥 3 h,将不同处理后的竹束经热压工艺压制成重组竹板材,设置热压温度为 140 °C、热压压力为 5.0 MPa,热压时间为 30 min,为防止板材鼓泡,热压结束后置于 5.0 MPa 压力的冷压机下冷却 15 min。重组竹板材密度为 1.1 g·cm⁻³,尺寸为 300 mm×300 mm×8 mm。其中,未处理竹束压制成的重组竹命名为 BS,经热处理的竹束压制成的重组竹命名为 BS(W-HT),经 LBL 处理后的竹束压制成的重组竹命名为 BS/CS-TiO₂/APP,先经过热处理后又经 LBL 处理后的竹束压制成的重组竹命名为 BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP。

1.3 性能测试与表征

1.3.1 颜色测定 在不同热处理条件的竹束表面取 5 个点,采用国际照明委员会推荐的 CIE 标准颜色系统,使用 CM-23d 分光测色仪(北京利凯乐科技发展有限公司)测定 3 个主要视觉物理参数明度(L^*)、蓝黄轴色品指数(b^*)和红绿轴色品指数(a^*),并计算处理前后的总色差(ΔE^*)

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3)$$

1.3.2 红外分析 试样干燥后,使用 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔公司)采集不同热处理条件的竹束样品的衰减全反射红外光谱谱图(ATIR-FTIR),谱图测试扫描范围为 4 000~600 cm⁻¹,精度为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

1.3.3 热重分析 试样干燥后,取不同热处理条件的竹束样品质量约 1.6 mg,在 STA 449 F5 热分析

仪(德国耐驰公司)上进行热重分析,测试的气氛为 N₂,气流量是 10 mL·min⁻¹,温度范围是常温至 600 °C,升温速率是 20 °C·min⁻¹。

1.3.4 极限氧指数测试 参照 GB/T 2406.2—2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分:室温试验》对竹束样品进行极限氧指数测定,氧浓度用体积分数来表示。每组重复 20 个样品,样品规格为 100 mm×10 mm×3 mm(长×宽×厚)

1.3.5 微观形貌观察 使用 Gemini SEM300 场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司)和 Xplore 30 X 射线能谱分析(英国牛津仪器公司)观察竹束表面 LBL 涂层微观形貌变化,试样尺寸为 3 mm×3 mm×2 mm,真空状态下镀金,扫描电压为 3 kV 和 10 kV,采用低倍和高倍模式进行观察。

1.3.6 燃烧及发烟性能测试 使用 FTT0007 锥形量热仪(英国 FTT 公司),按 ISO5660—1 标准进行,辐射功率为 50 kW·m⁻²,样品尺寸为 100 mm×100 mm×8 mm,在热辐射强度为 50 kW·m⁻²,时间为 1 000 s 的条件下,测试重组竹素材和处理材试样的引燃时间(TTI)、热释放速率(HRR)、产烟速率(SPR)、1 000 s 内的热释放总量(THR_{1000s})和总发烟速率(TSR_{1000s})、质量损失速率(MLR)和 CO 产量。

2 结果与分析

2.1 热处理对竹束的影响

2.1.1 热处理对竹束的表面颜色的影响 由表 1 可知,经过不同条件的热处理后,随着热处理温度和时间增大,竹束的失重率增加, L^* 和 b^* 降低, a^* 升高且 ΔE^* 增大,表明热处理表面着色度增大。依据前人的研究结果^[11],热处理后竹束中水分和易挥发物质首先流失,竹束中的纤维素和半纤维素上的羟基被氧化成羰基或羧基,木质素被氧化成醌类物质,木质素发色基团增多,助色基团也发生了变化,从而导致了热处理竹材的诱发变色,使木材颜色加深^[12-13]。

2.1.2 热处理对竹束官能团的影响 图 1 为不同热处理后竹束的红外光谱,位于 3 388 cm⁻¹ 内弯曲振动峰的红外吸收峰附近的属于羟基面,随着半纤维素降解程度的提高,这个峰的强度降低。这是由于在热处理作用下,半纤维素降解产生的乙酸催化纤维素分子羟基间的脱水缩聚,使游离羟基的数量明显减少。1 605~1 728 cm⁻¹ 为半纤维素的 C=O 伸缩振动吸收峰,在热处理过程中,半纤维素在热作用下发生脱乙酰基反应,该峰的强度在热处理后减弱。897 cm⁻¹ 属于竹束纤维素中异头碳(C₁)振动

表 1 不同热处理条件对竹束质量和颜色的影响

Table 1 Effects of different heat treatment conditions on the quality and color of bamboo bundles

竹束组别	失重率(%)	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
未处理	—	77.26	4.78	25.33	—	—	—	—
160 ℃ 2 h	9.26	53.61	10.03	25.19	-23.65	5.25	-0.14	24.23
160 ℃ 3 h	9.77	52.00	9.81	23.91	-25.26	5.03	-1.42	25.79
160 ℃ 4 h	9.91	46.79	10.66	23.79	-30.47	5.88	-1.54	31.07
180 ℃ 2 h	10.49	48.89	10.06	23.05	-28.37	5.28	-2.28	28.94
180 ℃ 3 h	11.23	40.48	9.75	19.10	-36.78	4.97	-6.23	37.64
180 ℃ 4 h	13.00	39.22	9.87	18.95	-38.04	5.09	-6.38	38.90

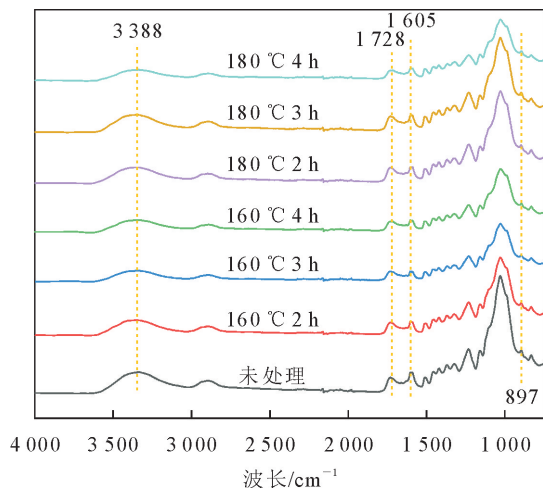
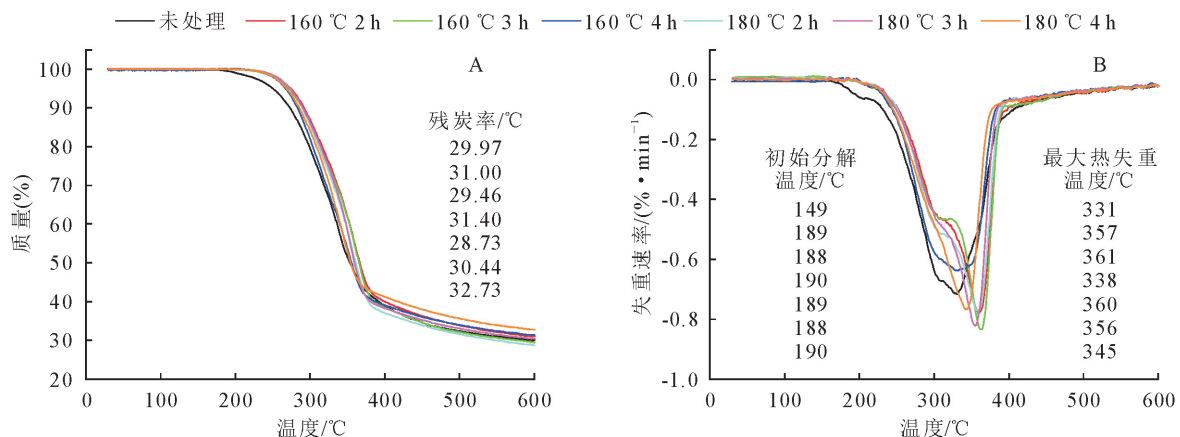


图 1 不同热处理后竹束的 ATR-FTIR 图谱

Fig. 1 ATR-FTIR patterns of the bamboo bundle after different heat treatments

峰,该峰强度有所降低,说明热处理对纤维素热解具有一定促进作用。



注:A. TGA 曲线,B. DTG 曲线

图 2 不同热处理后竹束在 N_2 氛围下的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 2 TGA and DTG curves of the bamboo bundles after different heat treatments in N_2 atmosphere

2.1.4 热处理对竹束 LBL 阻燃涂层增重率和极限氧指数的影响 通过对竹束不同热处理条件下的自组装涂层载药率以及自组装前后极限氧指数(LOI)的测试,观察到经过热处理后的竹束极限氧指数普

2.1.3 热处理对竹束热稳定性的影响 热处理前后竹束的热解曲线见图 2。由于样品在受热前都处于绝干状态,0~105 ℃范围内,样品的 TG 曲线趋于一条水平线,内部组分未发生化学变化。在 150~400 ℃,首先是竹材中的一些抽提物和热稳定性较差的半纤维素的降解,后续竹束的失重急剧增加,纤维素和半纤维素几乎完全降解,木质素部分降解,在 340 ℃左右时失重速率达到峰值,在 400 ℃以后,竹材的失重速率逐渐减缓,为煅烧阶段,主要是残余物氧化成低分子量的气体产物,残余部分芳环化,形成石墨结构^[14]。此外,特定温度下较高的热解温度或较慢的失重意味着木材样品的热稳定性更好^[15]。

由图 2 可以看到,经过热处理后的竹束初始分解温度和最大热失重温度后移,结束温度提前,热解区间缩短,说明热处理能够提升竹束基材的热稳定性,其中 160 ℃下 3 h 的初始分解温度较未处理组后移了 39 ℃,最大热失重温度后移了 30 ℃。

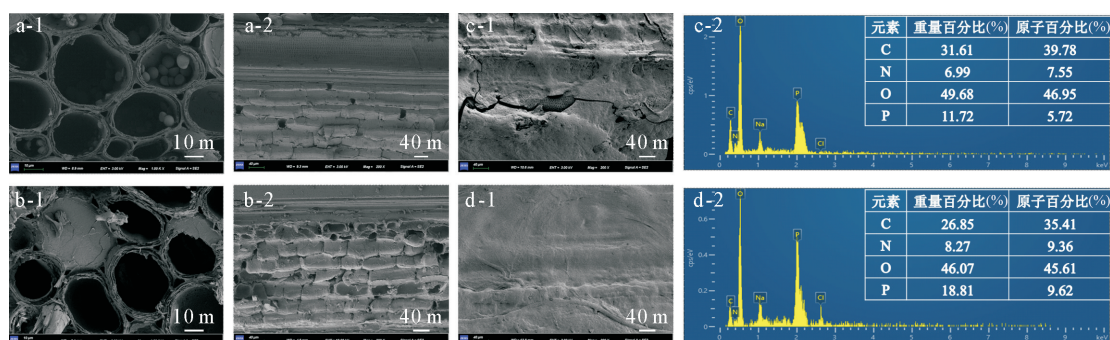
遍较未处理的竹束($L_{OI} = 24.0$)略有下降,160 ℃ 3 h 热处理条件下 L_{OI} 为 22.7,但经过 CS-TiO₂/APP 层层自组装后的竹束中,热处理后的极限氧指数均较未热处理的竹束有所提高,160 ℃ 3 h 组能

达到 35.4%,比未处理组提高了 13.5%。这是由于热处理后竹束内的营养成分流失,内部孔隙增加,增大的孔隙率使竹束表面更利于 CS-TiO₂/APP 层层自组装的负载,这也使表面阻燃涂层的沉积现象更显著,增重率更高,通过计算,160 °C 下 3 h 热处理的竹束经过 LBL 后,增重率可以达到 18.46%,比未处理的竹束提高了 27.0%。

2.1.5 热处理对竹束及自组装表面微观形貌的影响

未处理的竹束 BS 和 160 °C 下 3 h 热处理竹束的横截面和侧表面微观结构特征见图 3a 和图 3b,BS 的薄壁组织细胞的细胞壁光滑平整,且细胞腔中都含有大

量的淀粉颗粒。而 160 °C 下 3 h 热处理竹束的薄壁细胞组织呈现明显扭曲变形,细胞壁变薄并发生分层破裂,这是由于竹材中的半纤维素发生热解,细胞壁韧性下降并造成破坏,使得淀粉分子以及一些营养物质流失。从图 3c 和图 3d 中可以观察到 BS/CS-TiO₂/APP 表面阻燃涂层破裂不连续,而 160 °C 下 3 h 热处理竹束/CS-TiO₂/APP 的阻燃涂层完整均匀地涂覆在竹束表面,160 °C 3 h 热处理竹束/CS-TiO₂/APP 表面涂层中 P 元素重量百分比为 9.2%,N 元素的重量百分比为 8.95%,较 BS/CS-TiO₂/APP 表面涂层 P、N 含量分别提高了 54%和 18.3%。



(a)BS, (b)160 °C 3 h 热处理竹束, (c)BS/CS-TiO₂/APP, (d)160 °C 3 h 热处理竹束/CS-TiO₂/APP。

图 3 竹束的 SEM 图像及能谱图

Fig. 3 SEM images and energy spectrum of the bamboo bundles

2.2 热处理对重组竹燃烧性能的影响

结合处理能耗、处理时间、热稳定性、极限氧指数以及材色美观方面的考量,选用 160 °C、3 h 的热处理条件作为后续重组竹板材制备的竹束热处理工艺 BS(W-HT)。用锥形量热仪 CONE 测试了阻燃重组竹的燃烧行为,将 BS、BS(W-HT)、BS/CS-

TiO₂/APP 和 BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 4 组重组竹进行比较,图 4 显示了不同重组竹试样的放热率(HRR)、1 000 s 内的总放热率(THR_{1 000 s})、产烟速率(SPR)、1 000 s 内的总发烟速率(TSR_{1 000 s})、质量损失速率(MLR)和 CO 产量。表 2 为不同重组竹试样的 CONE 性能参数对比。

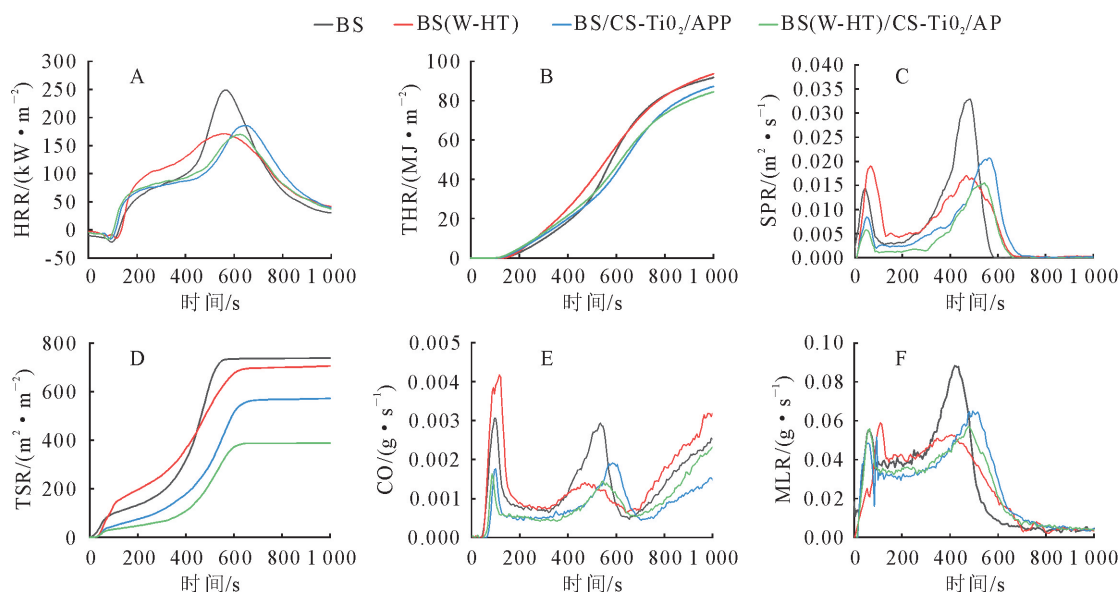


图 4 CONE 中不同燃烧性能的变化曲线

Fig. 4 Variation curves of different combustion performances in CONE

表 2 CONE 中不同试样的性能参数对比

Table 2 Comparison of performance parameters of different samples in CONE

主要参数	试样			
	BS	BS(W-HT)	BS/CS-TiO ₂ /APP	BS(W-HT)/CS-TiO ₂ /APP
pk-HRR/(kW·m ⁻²)	250.84	175.38	188.02	169.79
Time to pk-HRR/s	600	590	635	635
THR _{1000s} /(MJ·m ⁻²)	88.54	92.62	86.39	83.54
pk-SPR/(m ² ·s ⁻¹)	0.038	0.019	0.022	0.016
Time to pk-SPR/s	520	470	525	540
TSR _{1000s} /(m ² ·m ⁻²)	737.95	705.59	571.74	388.11

2.2.1 热处理对重组竹燃烧性能的影响 材料的燃烧特性决定了火灾发生的时间、发展程度、蔓延速度和火势大小。放热率(HRR)和总放热率(THR)是评价火灾规模和材料火灾危险性的重要参数^[16]。图 4A、4B 和表 2 的试验结果显示 BS(W-HT)的热释放峰值 pk-HRR 达到 175.38 kW·m⁻²,比 BS 降低了 30.1%,这是由于热处理提高了材料的热稳定性后对热的传导速度降低,从而降低了热释放速率;4 组试样中,BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 具有最低的 pk-HRR 和 THR_{1000s},为 169.79 kW·m⁻² 和 83.5 MJ·m⁻²,相比 BS 降低了 32.3%和 5.6%,并且达到 pk-HRR 的时间相比 BS 也增加了 65 s,为火灾现场的逃生增加了宝贵的时间。根据前人研究结果,一方面热处理和 CS-TiO₂/APP 体系在降低热释放方面共同作用延缓了火焰的快速蔓延,减缓了重组竹的后续强化燃烧;另一方面热处理的竹束表面对 CS-TiO₂/APP 阻燃涂层的承载能力增强,外层热量向内传导的阻隔成分增加,对热的传导速度降低,抑制了内部的燃烧反应^[17-19]。

2.2.2 热处理对重组竹抑烟性能的影响 产烟速率(SPR)为样品比消光面积与样品质量损失速率比值,总发烟速率(TSR)表示单位样品面积燃烧时的累积生烟总量,可由 SPR 积分计算得到^[20]。从图 4C、4D 中和表 2 中可以看到,热处理对降低重组竹烟气的逸出也有良好的效果,对比 BS/CS-TiO₂/APP 的 pk-SPR 以及 TSR_{1000s},BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 分别降低了 36.4%和 32.1%,这主要由于热处理后竹束内部的淀粉、蛋白质、脂肪等有机物成分的挥发以及半纤维素和纤维素的降解使竹束内孔隙度增加,酚醛树脂在浸胶过程中也更容易进入竹束内部,导致压制的板材密度增加,炭化层结构致密,进一步阻止了烟气的逸出^[21]。

竹材在热辐射作用下热解燃烧,碳元素完全氧化生成 CO₂,不完全氧化生成有毒的 CO^[22]。CO 的曲线变化趋势见图 4E,在燃烧前期,BS 和 BS(W-HT)的 CO 产量在短时间内急剧增加,BS/CS-

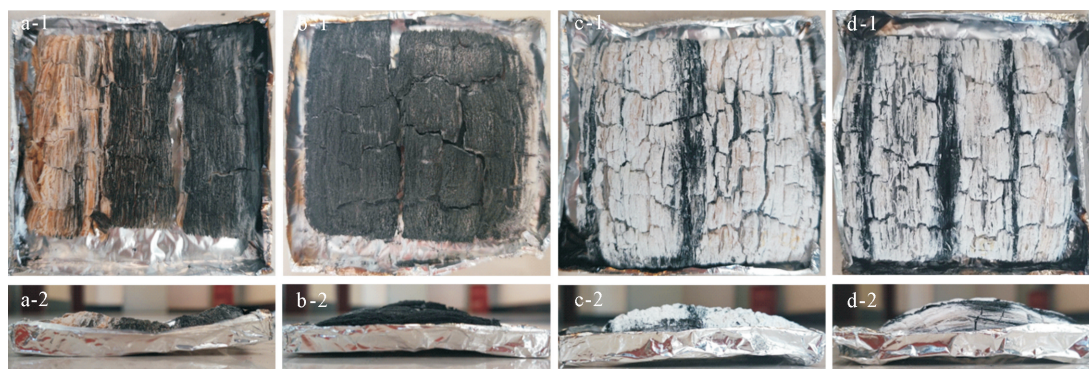
TiO₂/APP 和 BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 由于表面 APP 遇热分解后促使有机物表面脱水炭化形成的非挥发性磷的氧化物,对基材表面进行覆盖,隔绝了空气使燃烧和 CO 释放更平缓。重组竹热解时,消耗单位质量的重组竹,生成的挥发性可燃气体量减少,必然导致固态炭的生成量增加,燃烧中后期,BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 的 CO 释放量最低,在 550 s 左右的 CO 产量峰值较 BS/CS-TiO₂/APP 降低了 24.2%,从侧面证实了热处理和 CS-TiO₂/APP 自组装阻燃涂层在催化成炭方面具有良好的协同作用。

2.2.3 热处理对重组竹残炭的影响 MLR 是指燃烧样品在燃烧过程中质量随时间的变化率,反映了材料在一定火强度下的热裂解、挥发及燃烧程度^[20,23],对比图 4F MLR 曲线和图 4A HRR 曲线可知,两者的变化情况相似,这说明在燃烧时热量释放的强弱和其质量损失的大小基本同步,由此可推知,重组竹发生有焰燃烧的最快时期,也是其热解发生可燃性物质的最快时期。从图 4F 中可知,BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 的热失重速率最低,具有较优的阻燃性能。

通过图 5 的锥形量热测试,残炭的数码照片可以直观地反映燃烧后阻燃体系成炭的情况,有助于了解其燃烧行为^[24]。BS 试样炭层较为疏松,隔热隔氧作用较差,而 BS(W-HT)形成的炭层表面较为致密,炭层结构较为完整,热处理后抑制了重组竹的分解和质量损失。从 BS/CS-TiO₂/APP 和 BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 试样燃烧残炭表面可以观察到由于 APP 的催化作用形成的连续白色膨胀层,BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP 的炭层厚度更厚,说明具有更好的膨胀阻燃效果。

3 结论

通过对热处理温度 and 时间的优化,确定 160 °C 下 3 h 为较佳的热处理条件,处理后的竹束材色均匀稳定,热稳定性提高,竹束表面更利于 CS-TiO₂/



(a)BS, (b)BS(W-HT), (c)BS/CS-TiO₂/APP, (d)BS(HT)/CS-TiO₂/APP。

图5 燃烧后的残炭表面及侧面形貌数码照片

Fig. 5 Digital photos of the surface and side topography of carbon residue after combustion

APP的层层自组装的均匀涂覆,与LBL工艺结合后的表面具有较好的阻燃性,极限氧指数较未热处理直接负载LBL提高了14.4%。

热处理竹束可以提高重组竹的阻燃抑烟效果,与BS重组竹相比,BS(W-HT)重组竹的pk-HRR降低了30.1%,pk-SPR降低了50.8%;并且热处理工艺和CS-TiO₂/APP层层自组装在重组竹阻燃中共同作用,在降低烟释放和减少有毒气体的生成方面具有良好的协同效果,与BS/CS-TiO₂/APP相比,BS(W-HT)/CS-TiO₂/APP的产烟速率峰值pk-SPR降低了36.4%,总烟释放速率TSR降低了32.1%,CO产量峰值降低了24.2%。

本研究结合重组竹的制备工艺,从增强竹束基材的热稳定性和构建阻燃层两方面出发,为重组竹的阻燃改性提供了解决思路,也为竹质材料的大规模、安全使用提供了一定的理论依据。

参考文献:

- [1] YANG Z, HU Y, QIU X. Study on bending properties of recombinant bamboo and glued bamboo[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 768: 1-5.
- [2] 靳肖贝, 张祿晟, 李瑜瑶. 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. 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)
- [3] ZHAO F Y, TANG T L, HOU S J. Preparation and synergistic effect of chitosan/sodium phytate/MgO nanoparticle fire-retardant coatings on wood substrate through layer-by-layer self-assembly[J]. Coatings, 2020, 10: 848-856.
- [4] LI Z, CHEN C, XIE H. Sustainable high-strength macrofibres extracted from natural bamboo[J]. Nature Sustainability, 2021, 5: 235-244.
- [5] ZHOU L, FU Y C. Flame-retardant wood composites based on immobilizing with chitosan/sodium phytate/nano-TiO₂-ZnO coatings via layer-by-layer self-assembly[J]. Coatings, 2020, 10: 296-308.
- [6] 赵霏越, 富艳春. 壳聚糖/植酸钠/纳米MgO复合涂层的组装层数对木材阻燃性能的影响[J]. 家具, 2021, 42(2): 48-51.
ZHAO F Y, FU Y C. Effect of assembly layers of chitosan/sodium phytate/nano-MgO composite coating on wood flame retardancy of [J]. Furniture, 2021, 42(2): 48-51. (in Chinese)
- [7] 王嘉辉, 袁峰, 刘子江. APP-PER-MEL阻燃剂对竹粉/PP复合材料性能的影响[J]. 西北林学院学报, 2020, 35(4): 212-217.
WANG J H, YUAN F, LIU Z J. Effect of ammonium polyphosphate-pentaerythritol-pentaerythritol-melamine flame retardant on properties of bamboo powder/powder polypropylene composites [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2020, 35(4): 212-217. (in Chinese)
- [8] 杨凯, 李新功, 郑霞. 炭化处理对重组竹阻燃抑烟性能影响[J]. 功能材料, 2018, 49(3): 3020-3024.
YANG K, LI X G, ZHENG X. Flame-retardant wood composites based on immobilizing with chitosan/sodium phytate/Nano-TiO₂-ZnO coatings via layer-by-layer self-assembly[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(3): 3020-3024. (in Chinese)
- [9] 娄志超, 袁成龙, 李延军. 饱和蒸汽热处理对竹束化学成分和结晶度的影响[J]. 林业工程学报, 2020, 5(2): 29-35.
LOU Z C, YUAN C L, LI Y J. Effect of saturated steam heat treatment on the chemical composition and crystallinity properties of bamboo bundles[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(2): 29-35. (in Chinese)
- [10] 莫军前. 基于近红外光谱技术的高温热处理竹材物理化学性质研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020: 22.
- [11] 曹钰, 王新洲, 李延军. 高温油热处理对竹材淀粉含量及防霉性能的影响[J]. 林业工程学报, 2020, 5(2): 109-115.
CAO Y, WANG X Z, LI Y J. Effect of high temperature oil heat treatment on the starch content and mold-resistant property of bamboo[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(2): 109-115. (in Chinese)
- [12] 孟凡丹, 王超, 向琴. 疏解竹单板高温干热处理对竹基纤维复合材料性能的影响[J]. 林业科学, 2019, 55(9): 142-148.
MENG F D, WANG C, XIANG Q. Effect of hot dry air treated defibering bamboo veneer on the properties of bamboo-based fiber composites [J]. Scientia Silvae Sinicae 2019, 55

- (9):142-148. (in Chinese)
- [13] 范慧. 建筑楼面板用重组竹材关键制备技术研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2018: 25.
- [14] 李晖, 吕黄飞, 陈美玲. 阻燃处理竹丝装饰材的热解及燃烧特性[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3): 12-17.
LI H, LÜ H F, CHEN M L. Pyrolysis and combustion characteristics of flame retardant treated decorative bamboo filament[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3): 12-17. (in Chinese)
- [15] GAUSS C, KADIVAR M, HARRIES K A. Chemical modification of *Dendrocalamus asper* bamboo with citric acid and boron compounds: effects on the physical-chemical, mechanical and thermal properties[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 279: 1-16.
- [16] 陈博, 房轶群, 司月月. 胶合板表面层层自组装聚磷酸铵-壳聚糖/氮化硼及其阻燃性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(4): 1252-1261.
CHEN B, FANG Y Q, SI Y Y. Flame retardancy of ammonium polyphosphate-chitosan/boron nitride on plywood surface via layer-by-layer self-assembly method [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2021, 38(4): 1252-1261. (in Chinese)
- [17] 卢金汉, 姜鹏, 陈志林. 基于 3 种评价方法的阻燃刨花板燃烧特性分析 [J]. 林业工程学报, 2020, 5(5): 28-34.
LU J H, JIANG P, CHEN Z L. Characteristic analysis of flame retardant particleboard using three methods of combustion performance evaluation [J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(5): 28-34. (in Chinese)
- [18] ZHAO P, GUO C, LI L. Exploring the effect of melamine pyrophosphate and aluminum hypophosphite on flame retardant wood flour/polypropylene composites [J]. Construction and Building Materials, 2018, 170: 193-199.
- [19] LU J, JIANG P, CHEN Z. Flame retardancy, thermal stability, and hygroscopicity of wood materials modified with melamine and amino trimethylene phosphonic acid [J]. Construction and Building Materials, 2021, 267: 1-12.
- [20] 周中玺. 水基型阻燃剂阻燃处理竹材的主要性能研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2018: 47.
- [21] 杜春贵, 余辉龙, 周中玺. 阻燃毛竹重组竹地板的阻燃特性 [J]. 林产工业, 2017, 44(2): 7-11.
DU C G, YU H L, ZHOU Z X. Fire-resistant properties of fire-retardant moso bamboo scrimber flooring [J]. China Forest Products Industry, 2017, 44(2): 7-11. (in Chinese)
- [22] WANG S, ZHANG L, SEMPLÉ K. Development of biodegradable flame-retardant bamboo charcoal composites, Part II: thermal degradation, gas phase, and elemental analyses [J]. Polymers, 2020, 12: 2238-2253.
- [23] 李任. 阻燃重组竹的制备工艺与燃烧特性研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2014: 35.
- [24] 司月月, 陈博, 慕春霖. CS/h-BN/APP 层层自组装涂层阻燃杨木的研究 [J]. 建筑材料学报, 2020, 23(4): 984-992.
SI Y Y, CHEN B, MU C L. Effect of CS/h-BN/APP coating by LBL technology on flame-retardant poplar [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(4): 984-992. (in Chinese)
-
- (上接第 145 页)
- [11] 孟丹, 刘玲童, 宫辉力, 等. 京杭大运河沿线地区城市化与生态环境耦合协调关系研究[J]. 自然资源遥感, 2021, 33(4): 162-172.
- [12] 郭城, 陈颖彪, 郑子豪, 等. 顾及时空背景的遥感生态指数适用性分析——以粤港澳大湾区为例[J]. 地理与地理信息科学, 2021, 37(5): 23-30.
GUO C, CHEN Y B, ZHENG Z H, *et al.* Applicability analysis of remote sensing ecological index considering temporal and spatial background——taking Guangdong, Hong Kong and Macao Bay Area as an example [J]. Geography and Geo-Information Science, 2021, 37(5): 23-30. (in Chinese)
- [13] 陈炜, 黄慧萍, 田亦陈, 等. 基于 Google Earth Engine 平台的三江源地区生态环境质量动态监测与分析[J]. 地球信息科学学报, 2019, 21(9): 1382-1391.
- [14] GORELICK N, HANCHER M, DIXON M, *et al.* Google earth engine: Planetary-scale geospatial analysis for everyone [J]. Remote Sensing of Environment, 2017, 202: 18-27.
- [15] XIONG Y, XU W H, LU N, *et al.* Assessment of spatial-temporal changes of ecological environment quality based on RSEI and GEE: a case study in Erhai lake basin, Yunnan Province, China [J]. Ecological Indicators, 2021, 125: 107518.
- [16] 张华, 宋金岳, 李明, 等. 基于 GEE 的祁连山国家公园生态环境质量评价及成因分析[J]. 生态学杂志, 2021, 40(6): 1883-1894.
ZHANG H, SONG J Y, LI M, *et al.* Eco-environmental quality assessment and cause analysis of Qilian Mountain national park based on GEE [J]. Chinese Journal of Ecology, 2021, 40(6): 1883-1894. (in Chinese)
- [17] 王劲峰, 徐成东. 地理探测器: 原理与展望 [J]. 地理学报, 2017, 72(1): 116-134.
WANG J F, XU C D. Geodetector: principle and prospective [J]. Acta Geographica Sinica, 2017, 72(1): 116-134. (in Chinese)
- [18] DU Z, XU X, ZHANG H, *et al.* Geographical detector-based identification of the impact of major determinants on aeolian desertification risk [J]. PLoS One, 2016, 11(3): e151331.
- [19] LIANG P, YANG X P. Landscape spatial patterns in the Maowusu (Mu Us) sandy land, northern China and their impact factors [J]. Catena, 2016, 145: 321-333.
- [20] 黄传响, 崔秋华. 攀枝花干热河谷区森林火灾特征及对策初探 [J]. 绿色科技, 2019(7): 116-118.
- [21] 宋慧敏, 薛亮. 基于遥感生态指数模型的渭南市生态环境质量动态监测与分析 [J]. 应用生态学报, 2016, 27(12): 3913-3919.
SONG H M, XUE L. Dynamic monitoring and analysis of ecological environment in Weinan City, Northwest China based on RSEI model [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2016, 27(12): 3913-3919. (in Chinese)