

文章编号: 0253-9721(2007)08-0005-04

铜离子络合处理棉纤维的阻燃抑烟效果

刘纵宇¹, 李桂芬², 唐圣华³

(1. 承德石油高等专科学校, 河北 承德 067000; 2. 华北科技学院, 河北 三河 065201; 3. 拖船中学, 江西 丰城 331122)

摘要 采用一种有效的阻燃剂 DFP 对棉纤维进行阻燃处理得到阻燃棉纤维, 之后用铜离子进行络合反应。对所得阻燃棉纤维采用锥形量热分析研究其阻燃、抑烟效果。结果表明: 经铜离子络合阻燃处理后, 棉纤维的热量释放速率、总热释放量及有效燃烧热比未处理棉纤维有较大幅度的降低, 点火时间推迟, 火发生指数有较大提高, 烟气、CO 和 CO₂ 排放等参数大大降低, 经铜离子络合的阻燃棉纤维具有很好的阻燃效果和抑烟效果, 并且减少了有毒气体的排放。

关键词 棉纤维; 阻燃; 络合; 锥形量热; 抑烟

中图分类号: TQ340.472 文献标识码: A

Flame retardation and smoke suppression of cotton fiber incorporated with Cu²⁺

LIU Zongyu¹, LI Guifen², TANG Shenghua³

(1. Chengde College of Petroleum, Chengde, Hebei 067000, China; 2. North China Institute of Science & Technology, Sanhe, Hebei 065201, China; 3. Middle School of Tuochuan, Fengcheng, Jiangxi 331122, China)

Abstract Cotton fiber was treated with an effective flame retardant DFP, which was then incorporated with Cu²⁺ to get flame retardant cotton fiber. Then the flame retarding and smoke suppression of the flame retardant cotton fiber were determined by cone calorimetry. The data show that for the flame retardant cotton fiber, as compared with untreated cotton fiber, the rate of heat release, total heat release and effective heat of combustion are much decreased, which shows that the flame retardant cotton fiber has good flame retarding and smoke suppression effects with much less release of smoke, fume, CO and CO₂ and toxic gas.

Key words cotton fiber; flame retarding; incorporation; cone calorimetry; smoke suppression

一般认为, 阻燃处理的棉纤维比未处理的棉纤维在燃烧时产生的烟量多, 而且一氧化碳的生成量^[1]也增多, 因此如何抑制烟的生成, 在环保意识日益加强的今天, 已经成为迫切需要解决的问题。比较成功的方法是将金属化合物, 如含铁类化合物、钼酸铵类化合物^[2]等作为添加剂加到棉纤维基质中, 由于此类化合物在棉纤维基质中以附着形式存在, 不具有耐水洗性, 故其使用受到一定的限制。文献[3, 4]采用 Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) 等过渡金属离子对磷酸化后的棉纤维进行后处理, 金属离子以化学键形式结合在纤维素上, 从而具有耐水洗性。金属离子的存在能有效抑制烟的生

成量, 并减少有毒气体的产生。

本文采用一种有效的阻燃剂 DFP (dicyandiamide, formaldehyde and phosphoric acid) 对棉纤维进行阻燃处理得到阻燃棉纤维, 之后用铜离子进行络合反应, 通过锥形量热仪研究铜离子对其阻燃、抑烟效果的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以二氰二胺、甲醛和磷酸为原料, 在 80~100 ℃ 配制 45% 的羟甲基化磷酸脒基脒水溶液 (DFP)^[5]。

收稿日期: 2006-12-11 修回日期: 2007-05-06

作者简介: 刘纵宇(1966—), 女, 讲师。主要从事阻燃材料方面的研究。李桂芬, 通讯作者, E-mail: ligf1965@ncist.edu.cn。

调节 pH 值为 6.5,将丝光化后的棉浸入阻燃剂溶液,室温下反应 40 min,然后在 85 °C 烘干,在 160 °C 下烘焙 5 min,烘焙后冷却,用蒸馏水反复洗涤数次,烘干即得阻燃棉纤维。用 5% 的铜离子溶液处理阻燃棉纤维,搅拌下反应 72 h。用去离子水反复洗涤至洗涤液中不含游离铜离子,在 80 °C 干燥,即可得到分析样品,增重率为 7.2%。

1.2 性能测定

锥形量热法是一种评价材料阻燃性能的有效方法^[6-7]。锥形量热分析采用 Stanton Redcroft 锥形量热仪 (CONE2A,美国 ATLAS 公司) 进行 CONE 实验。将阻燃棉纤维编织成 100 mm × 100 mm × 5 mm 的素材。为了更接近实际火灾温度, CONE 实验辐射功率为 35 kW/m²。

2 结果与讨论

2.1 阻燃效果

棉纤维试样的热释放速率、总热释放量和有效燃烧热的实验结果见图 1~3,相关数据见表 1~2。从图 1 和表 1 中可以看出未处理棉纤维的热释放速率峰值为 49.06 kW/m²,而铜离子络合阻燃棉纤维的热释放速率峰值为 16.94 kW/m²,降低 65.5%,其原有放热峰几乎消失,热释放速率平均值降低 82.4%。从图 2 中可以看出铜离子络合阻燃棉纤维的总热释放量也大大降低,其总热释放量最大值降低 78.5%。有效燃烧热表示某一瞬间所测的热释放速率与其质量损失速率之比。该值反映可燃性挥发物气体在气相火焰中的燃烧程度。图 3 中有效燃烧热曲线最前一段表示棉纤维受热阶段,包括水分蒸发、表物质挥发、可燃气体的释放。燃烧一段时间后有效燃烧热迅速增加,陡峰是高温分解物燃烧的结果。虽然有效燃烧热峰值降低不大(19.3%),但受热初始阶段有效燃烧热一直很低,致使有效燃烧热平均值降低很大(84.1%)。

从棉纤维点燃的难易程度上看(见表 1),铜离子络合阻燃棉纤维不易点燃,点燃时间为 50 s,而未处理棉纤维点燃时间仅为 8 s,推迟了 42 s,与其热量释放一致。材料受热时放出热量少,返回到材料表面的热量少,升温慢,因此所需时间较长。

火发生指数(FPI)表示火险程度^[8],它是点燃时间(TTI)与热释放速率峰值的比值。FPI 值越大,阻燃性越强。从表 1 可以看出,铜离子络合阻燃棉纤维火发生指数为 2.952,而未处理棉纤维的仅为

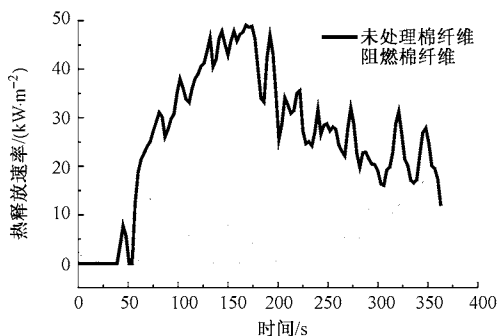


图 1 样品的热释放速率曲线

Fig.1 Rate of heat release profiles of samples

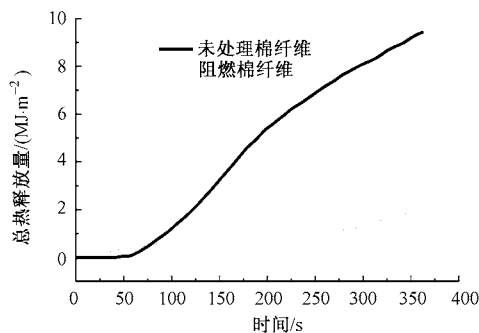


图 2 样品的热释放量曲线

Fig.2 Total heat release profiles of samples

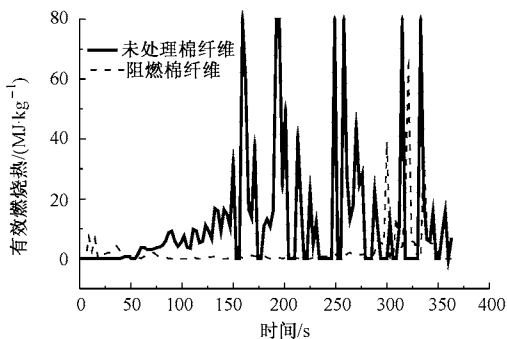


图 3 样品的有效燃烧热曲线

Fig.3 Effective heat of combustion profiles of samples

0.163,比未处理棉纤维提高 1 711%,阻燃性大大提高。

2.2 抑烟效果

比消光面积(SEA)是样品每消耗单位质量所产生的烟气量,其值越大,说明挥发物产烟量越大。从图 4 和表 2 可看出,铜离子络合阻燃棉纤维的比消光面积大大降低,其峰值降低 76.0%,均值降低 80.0%。由图 3、4 可知烟释放是与热释放过程同步进行的,热释放速率高,则烟释放速率大。图 5、6 分别为样品的 CO 和 CO₂ 产率。从图中可以看出

表 1 样品的阻燃效果参数

Tab.1 Flame retardant parameters of samples

样品	热释放速率/(kW·m ⁻²)		总热释放量 最大值/(MJ·m ⁻²)	有效燃烧热/(MJ·kg ⁻¹)		点燃时间/ s	火发生 指数
	峰值	平均值		峰值	平均值		
未处理棉纤维	49.06	28.43	9.39	80.00	6.23	8	0.163
阻燃棉纤维	16.94	5.00	2.02	64.55	0.99	50	2.952
降低百分比/%	65.5	82.4	78.5	19.3	84.1	- 525	- 1.711

表 2 样品的抑烟效果参数

Tab.2 Smoke suppression effect of samples

样品	比消光面积/ (m ² ·kg ⁻¹)		CO 产率/ (kg·kg ⁻¹)		CO ₂ 产率/ (kg·kg ⁻¹)	
	峰值	平均值	峰值	平均值	峰值	平均值
未处理棉纤维	2 900	186	1.76	0.008 2	34.46	1.44
阻燃棉纤维	697	38	0.36	0.002 8	27.04	1.02
降低百分比/%	76.0	80.0	80.0	65.9	21.5	29.2

铜离子络合阻燃棉纤维的 CO 和 CO₂ 产率大大降低,尤其是有毒性气体 CO 产率更明显,峰值降低 80.0%,均值降低 65.9%。

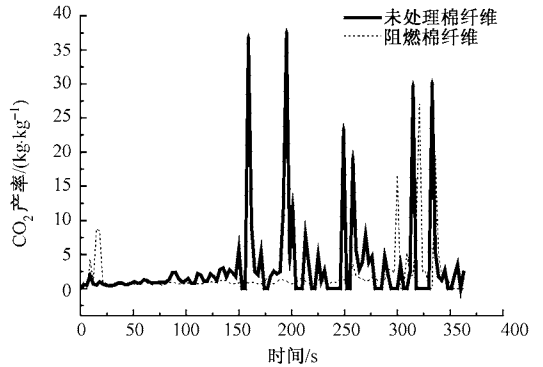


图 6 样品的 CO₂ 产率曲线

Fig.6 CO₂ yield profiles of samples

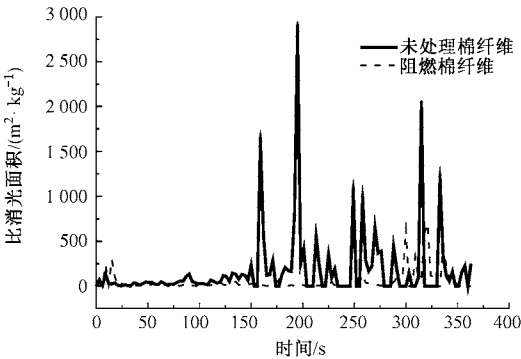


图 4 样品的比消光面积曲线

Fig.4 Specific extinction area of smoke profiles of samples

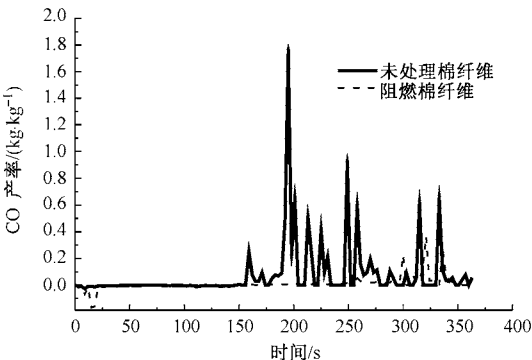


图 5 样品的 CO 产率曲线

Fig.5 CO yield profiles of samples

实验表明,经铜离子络合处理的阻燃棉纤维具有很好的抑烟性,可充分发挥其阻燃优越性。

3 结 论

与未处理棉纤维相比,采用铜离子络合 DFP 阻燃处理棉纤维,其热释放速率峰值降低 65.5%,平均值降低 82.4%;总热释放量最大值降低 78.5%;有效燃烧热峰值降低 19.3%,平均值降低 84.1%;点燃时间推迟了 42 s;火发生指数提高 1.711 倍,表明经铜离子络合处理后阻燃棉纤维的可燃性大大降低。铜离子络合阻燃棉纤维的比消光面积峰值降低 76.0%,均值降低 80.0%;有毒性气体 CO 产率峰值降低 80.0%,均值降低 65.9%,CO₂ 产率也大大降低,说明铜离子络合阻燃棉纤维具有优良的抑烟效果。

FZXB

参考文献:

[1] Xu J Z, Tian C M, Gao M. Study on the thermal behavior and flammability of the modified PAN fibers [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 63 : 501 - 506 .
 [2] Mitchell L C. Flame retardant of wood: US Patent, 3821151 [P]. 1974 - 06 - 28 .
 [3] Kaur B, Jain R K, Gur I S. Thermal stability of phosphorylated cellulose modified with various transition metals [J], J Anal Appl Pyrolysis, 1986, 9(3) : 173 - 206 .

(下转第 22 页)

(上接第 7 页)

- [4] Kaur B, Jain R K. Studies on the flame-retardant properties of transition metal complexes of cellulose ammonium phosphate [J]. J Anal Appl Pyrolysis , 1987 , 11 : 465 - 498 .
- [5] Juneja S C. Flame retardant composition and method for treating wood : US Patent , 3 887 511 [P]. 1975 - 06 - 03 .
- [6] Stark M N, White R H. Heat release rate of wood-plastic composites [J]. SAMPLE J , 1997 , 33 (5) : 26 - 31 .
- [7] Goff J L. Investigation of polymeric materials using the cone calorimeter [J]. Polym Eng Sci , 1993 , 33 (8) : 497 - 500 .
- [8] Wickstrom Ulf Goransson. Full-scale/Bench-scale Correlations of Wall and Ceiling Linings (Chapter 13) [M] // Elsevier. Heat Release in Fires. London : Eds V Babrauskas and S J Grayson , 1992 : 461 - 487 .