

磷-胺-醛树脂型阻燃剂处理落叶松的热分析及其动力学

高明^{1,2}, 李桂芬², 杨荣杰¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081; 2. 华北科技学院环境工程系, 河北 三河 065201)

摘要: 将落叶松用一系列磷-胺-醛树脂型阻燃剂进行阻燃处理, 所得阻燃落叶松采用热分析、锥形量热研究其热解行为, 用氧指数、剩炭率、热释放速率、总热释放量等参数表征它的阻燃性能, 并用 Broido 方程计算落叶松的动力学参数。结果发现, 阻燃落叶松氧指数、剩炭率增加, 热释放速率、总热释放量降低, 表明经阻燃剂处理的落叶松燃烧性降低。落叶松经阻燃剂处理后, 热解活化能降低很多, 表明阻燃剂对落叶松热解具有催化作用, 其主要热解阶段在低于 300 °C 进行。在此温度下, 落叶松热解主要发生脱水、重排交联炭化反应, 产生水、CO 及 CO₂、固体残渣, 可燃性气体大大降低, 达到降低落叶松燃烧性的目的。

关键词: Broido 方程; 落叶松; 热分析; 锥形量热; 阻燃剂

中图分类号: X932 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)04-0738-05

1 前言

木材属于纤维素材料, 在 300 °C 以上热解产生大量挥发性的可燃性气体^[1], 极易燃烧而引发火灾。对木材进行阻燃处理降低其可燃性具有很高的使用价值和现实意义。有关木材阻燃剂的研究已有很多报道, 其中以磷-胺-醛树脂型阻燃剂^[2-4]效果最好。该类阻燃剂处理的木材耐水洗、耐有机溶剂, 适用期长, 且抗潮、防浸出, 同时改善木材稳定性, 使木材溶胀性减小, 属木材阻燃处理中最有效的阻燃剂之一。

木材成分复杂, 因而使其阻燃的热动力学参数研究较少, 其中 Eickner 等^[5,6]曾采用热分析方法研究了阻燃木材的热解行为, 并指出阻燃化合物降低了木材的热解活化能、燃烧热和热解起始温度, 增加了剩炭率。Browne 等^[7]研究了阻燃剂在热解过程中对木材的作用, 指出阻燃化合物改变了木材的热降解过程, 增加了剩炭率、水, 降低了可燃性焦油含量和燃烧热值。Hirata 等^[1]采用热重(TG)和差热(DTA)分析方法, 通过热解活化能考察了阻燃剂浓度和类型对木材热解过程中不同反应的促进作用。虽然如此, 相比于纤维素的热解研究, 对木材热解的研究尚有待进一步的量化, 而关于磷-胺-醛树脂型阻燃剂处理木材热解行为的深入、系统研究迄今尚未发现。

本工作采用磷-胺-醛树脂类阻燃剂对落叶松进行处理, 通过热分析、锥形量热、剩炭率和氧指数等参数, 对比纯落叶松和阻燃落叶松及不同阻燃剂处理落叶松的 DTA, TG 曲线, 研究阻燃及未阻燃落叶松的裂解过程, 从热解温度与阻燃性的关系方面深入、系统地探讨了阻燃落叶松的热解机理。

2 实验

2.1 阻燃剂的制备

(1) 羟甲基化磷酸脒基脲水溶液(Dicyandiamide, Formaldehyde and Phosphoric Acid, DFP), 以二氰二胺、甲醛和磷酸(85%)为原料, 在 80~100 °C 下反应而得^[2]。

(2) 羟甲基化磷酸三聚氰胺(Melamine, Formaldehyde and Phosphoric Acid, MFP), 以三聚氰胺、甲醛和磷酸(85%)为原料, 在 80~100 °C 下反应而得^[3]。

(3) 以尿素和二氰二胺、甲醛和磷酸(85%)为原料, 制成含羟甲基化磷酸脒基脲和羟甲基化磷酸脲的混合溶液(Dicyandiamide, Urea, Formaldehyde and Phosphoric Acid, DUFP)^[4]。

2.2 样品的制备

木材样品(落叶松)在沸水中加热 1 h 预处理, 以除去其中的松油成分, 使阻燃剂易浸入, 增加落叶松对阻燃化合物的吸附量。烘干后用含 20% 阻燃剂的水溶液(木材样品与阻燃剂溶液的质量比为 1:30)在 80 °C 搅拌状态下浸渍 50 min, 再于 60 °C 下烘至恒重。样品的阻燃参数见表 1, 样品 I~IV 分别为纯落叶松和经 DFP, MFP, DUFP 处理的落叶松。

2.3 样品分析

2.3.1 热分析

热分析采用 DT-40 热分析仪(Shimadzu, 日本), 试样重 6 mg, 粒度约 50 目(0.27 mm), 温控范围 0~700 °C, 升温速率 10 °C/min, 空气为介质, α -Al₂O₃ 作参比样。

2.3.2 元素分析

磷含量用比色法测定, 氮含量用 Kjeldahl 方法测定。

2.3.3 极限氧指数(Limiting Oxygen Index, LOI)

表1 不同阻燃剂处理落叶松样品的阻燃参数
Table 1 Flame retardant parameters of larch treated with flame retardants

Sample	Flame retardant	P (% , ω)	N (% , ω)	Limiting oxygen index	Char yield (% , ω)	2 nd peak heat release rate (kW/m ²)	Maximum total heat release (MJ/m ²)
I				18	6.0	135	20.4
II	DFP	2.23	2.15	36	26.0	91	15.3
III	MFP	2.58	2.17	38	27.6	84	14.9
IV	UDFP	2.97	2.36	40.5	30.8	80	14.1

极限氧指数是在氮氧混合气体中维持样品燃烧所需的最小氧气含量,用来表征阻燃效果的参数,按照 ASTM D2863-70 标准用常规型 HC-1 氧指数测定仪测定。

2.3.4 剩炭率

剩炭率是样品在氮气保护下,于马弗炉中保持 400 °C 加热 40 min 剩炭量占原来质量的百分数,用来表征阻燃效果。

3 实验结果与讨论

3.1 阻燃效果

从表 1 可看出,纯落叶松的极限氧指数为 18,属易燃材料,经阻燃处理的样品(II~IV)的氧指数均大于 35,属不燃材料。说明该磷-胺-醛树脂型阻燃剂具有很好的阻燃效果,且与氮、磷含量相对应。很明显,随着氧指数的增加,剩炭率升高,且基本呈线性关系。落叶松阻燃性增加,产生的可燃性挥发气体减少,因而剩余的残炭量增加。

3.2 锥形量热

锥形量热仪(Cone Calorimeter, CONE)是以氧耗原理为基础的新一代聚合物燃烧实验测定仪,其实验结果与大型火灾实验结果之间存在较好的相关性。因此锥形量热仪可望在评价聚合物材料燃烧和阻燃性时来代替和部分代替传统的实验方法,并能进行阻燃机理、裂解原理和抑烟机理等方面的研究工作^[8,9]。本工作采用英国 PL 公司的 Stanton Redcroft 锥形量热仪,并按照 ASTM E 1354 标准进行实验。将样品水平放置并用不锈

丝网保护样品,以避免样品的翘曲和膨胀。用 35 kW 热辐照功率对样品进行了系统的研究,热辐射功率为 35 kW 时热辐射温度接近实际火灾温度^[10]。每个样品(100 mm×100 mm×3 mm)进行 2~3 次平行实验。实验数据由锥形量热仪的专用软件,配合 EXCEL5.0 软件进行分析和处理。实验获得了热释放速率(Heat Release Rate, HRR)和总热释放量(Total Heat Release, THR)等参数。

HRR 是指在预设的加热器热辐射热流强度下,单位面积样品释放热量的速率(kW/m²)。THR 是指材料燃烧过程放热量在每一时刻的积分值,表示放热的多少,其最大值用 Max THR 表示。HRR 的最大值为热释放速率峰值(PkHRR)。HRR 是最重要的火行为参数之一,被定义为火强度。HRR 或 PkHRR 愈大,热反馈给材料的表面就加快了热裂解速度,从而产生更多的挥发性可燃物,加速了火焰的传播,因此材料在火灾中的危险性就愈大。从火增长循环过程可以看出热量的释放是火增长的关键,减少热释放速率和释放热有助于控制火的大小和火焰的蔓延,还可减少烟、毒气、腐蚀性气体的释放量。样品(I, II)的热释放速率和总热释放量实验结果见图 1, 2,其他样品的热释放速率和总热释放量见表 1。表中只给出了热释放速率的第二峰值(2nd PkHRR),因为从图 1 中很明显看出第二峰值远高于第一峰值,对热释放起决定作用。从表 1 和图 1, 2 可以看出,阻燃处理后落叶松的热释放速率和总热释放量均降低约 30%,表明处理的落叶松燃烧时放热减慢,放热量降低,与阻燃效果参数一致。落叶松受热时热释放降低,不利于火焰的蔓

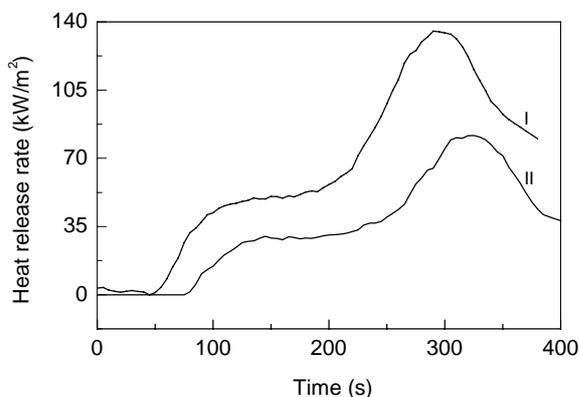


图1 落叶松样品 I, II 的热释放速率曲线
Fig.1 Heat release rate curves of the larch samples I, II

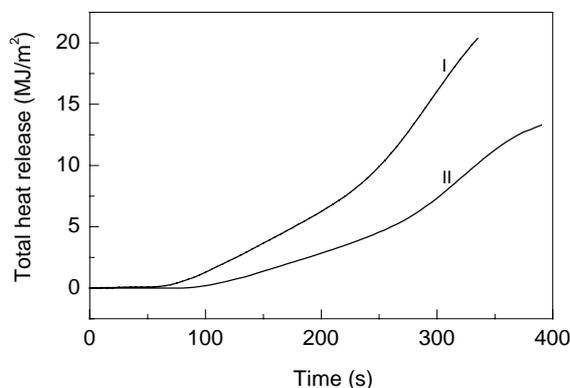


图2 落叶松样品 I, II 的总热释放量曲线
Fig.2 Total heat release curves of the larch samples I, II

延, 燃烧性下降.

3.3 热分析

木材属天然高分子, 其中含有3种主要成分^[1]: (1) 纤维素, 重复单元为葡聚糖的线性高分子, 占木材含量的50%左右; (2) 木质素, 重复单元为聚丙烯及其衍生物的大分子, 含量为20%~35%; (3) 半纤维素, 己糖及其衍生物的聚合物, 含量为15%~25%. 木材受热时, 在其内部和表面发生一系列的物理与化学变化. 纤维素的裂解反应沿2个方向交替进行^[11,12]: 低于300℃时, 主要发生脱水、重排交联炭化反应, 产生水、CO及CO₂、固体残渣; 高于300℃时, 木材解聚主要生成不挥发的液体左旋葡萄糖和一系列含葡萄糖单元混合物, 低分子糖衍生物随机交联、挥发, 而后, 左旋葡萄糖进一步裂解, 生成低分子量的裂解产物, 并形成二次焦炭. 在氧存在下, 左旋葡萄糖的裂解产物发生氧化, 燃烧产生大量热, 又引起木材发生裂解, 这2个反应相互竞争, 存在于木材裂解的整个过程中. 当温度达到400℃时, 葡聚糖单元逐渐消失, 相对稳定的剩炭结构中含约30%的脂肪烃和约70%的芳香烃成分, 进一步受热时, 不太稳定的脂肪烃基团通过C—C键和C—H键的断裂而降解, 随后形成稳定的剩炭结构, 如图3所示. 而木质素和半纤维素的热解速率较慢, 虽然二者的起始热解温度较低. 因此, 在木材的热解过程中, 纤维素的热解对木材的燃烧性能起了最主要的作用^[13].

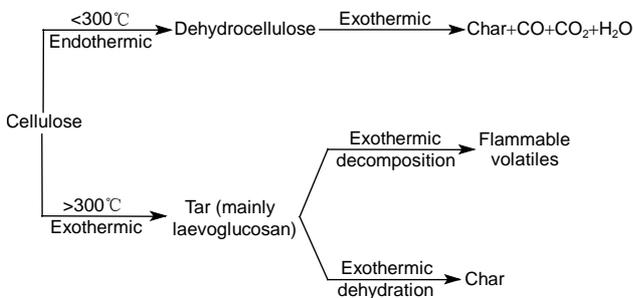


图3 纤维素的热解过程
Fig.3 Stages in the pyrolysis of cellulose

图4为纯落叶松在空气介质中0~600℃温度范围的差热-热重曲线, 从TG曲线可将样品的热解过程分为4个阶段: (1) 初始热解阶段(230~290℃), 主要是木质素和半纤维素的缓慢热解及脱水炭化, 样品失重率约7.2%. (2) 主要热解阶段(290~350℃), 热失重快, 包括脱水、重排及左旋葡萄糖的生成、裂解反应, 期间产生水、CO和CO₂、挥发性低分子糖衍生物及左旋葡萄糖的裂解产物, 形成的固体残渣中主要为脂肪烃成分, 对应DTA曲线上第1个大的放热峰(227~401℃)是由于脂肪烃成

分的氧化放热^[11], 此过程中样品总失重率约43.3%. (3) 炭化阶段(350~420℃), 热失重较缓慢, 主要为分子间的交联、芳构化、脱小分子反应及左旋葡萄糖的裂解, 不太稳定的脂肪烃基团通过C—O和O—H键的断裂而分解, 反应后期固体残渣中主要为芳香烃成分^[14], 最后形成稳定的剩炭结构. (4) 二次失重阶段(420~540℃), 热失重较快, 剩炭开始氧化分解. 对应DTA曲线上的第2个大的放热峰(401~540℃)是由于剩炭的氧化放热^[15]所致.

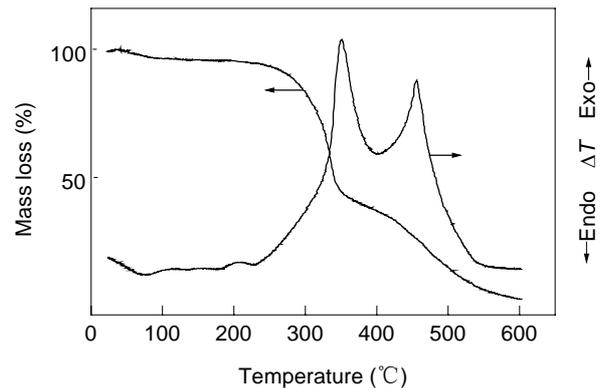


图4 纯落叶松的热分析曲线
Fig.4 TG-DTA curves of pure larch in air

图5分别为DFP, MFP, DUFP阻燃树脂处理的样品差热-热重曲线, 对比纯落叶松的热分析曲线, 阻燃性能变化如下:

(1) 起始降解温度降低(分别为180, 160, 160℃)是由于样品的脱磷酸和酸催化脱水^[15,16], TG曲线上此阶段(180~250, 160~230, 160~232℃)可以看出较明显的热失重, 而DTA曲线上也能看出由于样品分解而产生的小吸热峰.

(2) 主要热解阶段提前约50℃, 分别为250~296, 230~285, 232~290℃, 说明阻燃剂对落叶松的热解具有催化作用, 且热解均在低于300℃进行. 低于300℃时, 落叶松中纤维素主要发生脱水、重排交联炭化反应而使落叶松热解的产物中可燃性气体大大降低.

(3) 阻燃样品的主要热解阶段失重率减小, 分别为27.4%, 26.7%, 26.3%, 热解完全后剩炭增多. 由于落叶松主要成分纤维素热解沿着炭化方向进行, 因而失重减小, 剩炭增多.

(4) 二次失重阶段几乎消失, 说明炭化阶段在阻燃剂的作用下产生的剩炭变得更稳定, 不易分解, 也说明了阻燃剂的催化成炭作用.

(5) 放热峰变小、变宽, 即放热量和放热速率减小, 与CONE中热释放速率和总热释放量结果一致.

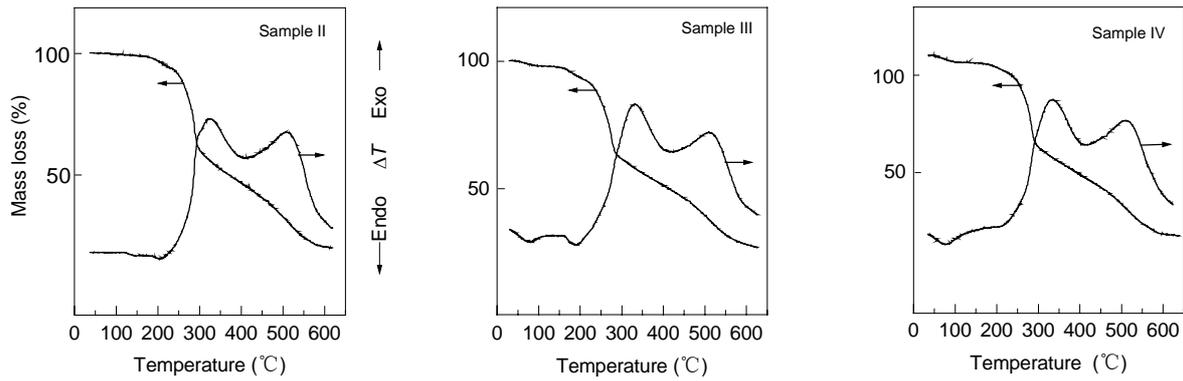


图 5 样品的热分析曲线
Fig.5 TG-DTA curves of the samples II, III, IV in air

3.4 动力学

由于木材起始热分解阶段反应级数小于或等于 1^[1], 因此, 样品热分解阶段的动力学参数使用 Broido 方程^[17]计算:

$$\ln(\ln y^{-1}) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{R}{E_a} \frac{Z}{\beta} T_m^2\right),$$

其中, y 为未分解的样品分数, E_a 为活化能(kJ/mol), R 为摩尔气体常数[J/(mol·K)], T 为热解温度(K), Z 为频率因子(min⁻¹), β 为升温速率(K/min), T_m 为最大的反应速率温度(K). 以 $\ln(\ln y^{-1})$ 对 T^{-1} 作图, 由斜率可得表观活化能. 由于落叶松的主要热解阶段决定落叶松的燃烧性能, 因此只计算了此阶段的表观活化能, 如图 6 所示, 相关数值列于表 2.

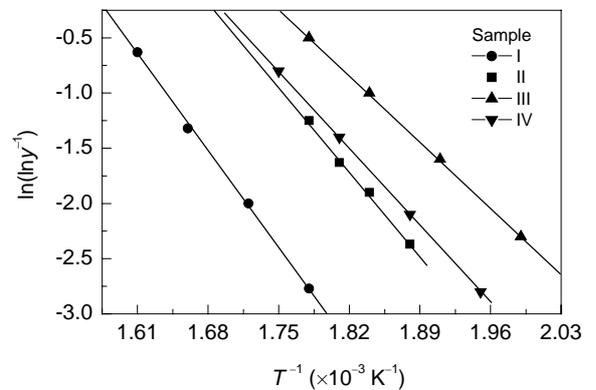


图 6 样品 I~IV 热解第二阶段 $\ln(\ln y^{-1})$ 与 T^{-1} 的关系
Fig.6 Plots of $\ln(\ln y^{-1})$ versus T^{-1} using Broido equation for the samples I~IV in the second stage of thermal degradation

表 2 不同阻燃剂处理落叶松样品第二热解阶段的表观活化能

Table 2 Activation energies in the second stage of thermal degradation of larch treated with flame retardants						
Sample	Flame retardant	Stage	Mass loss (%)	Temperature (°C)	E_a (kJ/mol)	R
I		1st	7.2	230~290	122	-0.999 6
		2nd	43.3	290~350		
		3rd	10.2	350~420		
		4th	20.0	420~540		
II	DFP	1st	6.6	180~250	92	0.999 7
		2nd	27.4	250~296		
		3rd	37.4	296~582		
III	MFP	1st	6.8	160~230	72	0.999 4
		2nd	26.7	230~285		
		3rd	35.4	285~584		
IV	UDFP	1st	4.5	160~232	84	-0.999 8
		2nd	26.3	232~290		
		3rd	35.0	290~577		

表 2 中相关因子 R 均接近 1, 说明用 Broido 方程计算活化能的可信度较高. 从表可以看出, 纯落叶松的表观活化能为 122 kJ/mol, 阻燃样品的表观活化能分别为 92, 72 和 84 kJ/mol, 比未处理样品降低 30~50 kJ/mol, 说明阻燃落叶松热解变得更容易. 这主要是由于阻燃剂对落叶松热解反应的催化作用, 最终使落叶松主要成分

纤维素热解沿着炭化方向进行, 热解产物中可燃性气体减少, 达到降低落叶松燃烧性的目的.

4 阻燃机理

落叶松经阻燃剂处理后, 受热时首先发生脱磷酸及磷酸催化脱水反应, 使落叶松初始热解温度降低, 且使

落叶松主要热解阶段温度降低约 50 °C, 在低于 300 °C 进行。此温度下, 落叶松中纤维素主要发生脱水、重排交联炭化反应而使落叶松热解产物中可燃性气体大大降低, 剩炭增加, 达到降低落叶松燃烧性的目的。

5 结论

阻燃落叶松氧指数、剩炭率增加, 热释放速率、总热释放量降低, 表明经阻燃剂处理的落叶松燃烧性降低。通过对热解动力学参数表观活化能的计算, 纯落叶松的表观活化能为 122 kJ/mol, 阻燃样品的表观活化能分别为 92, 72 和 84 kJ/mol, 比未处理样品降低 30~50 kJ/mol, 表明阻燃剂对落叶松的热解具有催化作用, 其结果使落叶松主要热解阶段在低于 300 °C 进行, 其热解主要发生脱水、重排交联炭化反应, 可燃性气体降低, 阻燃性能提高。

参考文献:

- [1] Hirata T, Kawamoto S. Thermogravimetry of Wood Treated with Water-insoluble Retardants and a Proposal for Development of Fire-retardant Wood Materials [J]. *Fire Mater.*, 1991, 15: 27–36.
- [2] Juneja S C. Flame Retardant Composition and Method for Treating Wood [P]. US Pat.: 3887511, 1975–06–03.
- [3] Getto H, Ishihara S. Functionally Graded Wood in Fire Endurance with Basic Nitrogen Compounds and Phosphoric Acid [J]. *Fire Mater.*, 1998, 22: 77–83.
- [4] Juneja S C. Stable and Leach-resistant Fire Retardants for Wood [J]. *Forest Products J.*, 1972, 22(6): 17–23.
- [5] Eickner H W. Basic Research on the Pyrolysis and Combustion of Wood [J]. *Forest Products J.*, 1962, 12(4): 194–199.
- [6] Eickner H W, Schaffer E L. Fire-retardant Effects of Individual Chemicals on Douglas Fire Plywood [J]. *Fire Technol.*, 1967, 3(2): 90–104.
- [7] Browne F L, Brenden J J. Heat of Combustion of the Volatile Pyrolysis Products of Fire-retardant-treated Ponderosa Pine [R]. United Sate Agriculture Department: Forest Service Research, 1964. 19–34.
- [8] Stark M N, White R H. Heat Release Rate of Wood-Plastic Composites [J]. *SAMPE J.*, 1997, 33(5): 26–31.
- [9] Goff J L. Investigation of Polymeric Materials Using the Cone Calorimeter [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1993, 33(8): 497–500.
- [10] Giraud S, Bourbigot S, Rochery M. Flame Behavior of Cotton Coated with Polyurethane Containing Microencapsulated Flame Retardant Agent [J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2001, 31: 11–26.
- [11] Sekiguchi Y, Shafizadeh F. The Effect of Inorganic Additives on the Formation, Composition, and Combustion of Cellulosic Char [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29: 1267–1286.
- [12] Kandola B, Horrocks A R. Flame-retardant Treatments of Cellulose and Their Influence on the Mechanism of Cellulose [J]. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 36(4): 7–21.
- [13] Gao M, Sun C Y, Zhu K. Thermal Degradation of Wood Treated with Guanidine Compounds in Air [J]. *J. Therm. Anal. Cal.*, 2004, 75: 221–232.
- [14] Gao M, Zhu K, Sun C Y. Thermal Degradation of Wood Treated with Amino Resins and Amino Resins Modified with Phosphate in Nitrogen [J]. *J. Fire Sci.*, 2004, 22(6): 505–515.
- [15] Getto H, Ishihara S. The Functionally Graded Wood Observed from Chemical and Thermal Perspectives [J]. *Fire Mater.*, 1998, 22: 141–148.
- [16] Jain R K, Lal K, Bhatnagar H L. Thermal Studies on C-6 Substituted Cellulose and Its Subsequent Phosphorylated Products in Air [J]. *Thermochim. Acta*, 1986, 97: 99–114.
- [17] Broido A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data [J]. *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1969, 7: 1761–1773.

Thermal Analysis and Kinetics of Larch Treated by Phosphorus–Amine–Formaldehyde Flame Retardants

GAO Ming^{1,2}, LI Gui-fen², YANG Rong-jie¹

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Department of Resources and Environmental Engineering, North China Institute of Science & Technology, Sanhe, Hebei 065201, China)

Abstract: Larch was treated with phosphorus–amine–formaldehyde flame retardants. The thermal degradation of the treated larch samples was studied by thermal analysis and cone calorimeter. The flame retardant properties were characterized in limiting oxygen index, char yield, heat release rate and total heat release. Kinetic parameters of thermal degradation were obtained following the method of Broido. The limiting oxygen index and char yield increased while the heat release rate and total heat release decreased, which shows that combustibility of larch has largely decreased. For the degradation of the larch treated with flame retardants, the activation energy was greatly decreased, which shows that the flame retardants catalyze the dehydration and decomposition of larch. The main decomposition of larch occurred at lower temperatures (<300 °C) through the reaction which includes dehydration, rearrangement, carbonization, evolution of carbon monoxide and carbon dioxide, and ultimately a carbonaceous residue, resulting in the formation of less flammable products and correspondingly more char, leading to low combustibility.

Key words: Broido equation; larch; thermal analysis; CONE; flame retardant