

阻燃处理马尾松的热动力学分析

杨文斌¹, 马世春¹, 顾炼百²

(1. 福建林学院, 福建南平 353001; 2. 南京林业大学, 南京 210037)

摘要: 将硼酸、硼砂混合制成均匀的阻燃剂, 并以脲醛预缩液为载体, 采用动态热重法来分析马尾松木材阻燃处理前后的热动力学特性。经定性与定量分析, 结果表明, 该阻燃体系能使松木的热解温度降低; 平均热解失重率降低, 失重过程变缓; 产炭量增加, 在炭化阶段的失重减少。

关键词: 马尾松; 动态热重法; 阻燃机理

中图分类号: S791.248, S782.39 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2000)05-0010-03

Thermodynamics Analysis of Fire Retardant Treated Masson's Pine

YANG Wen-bin¹, MA Shi-chun¹, GU Lian-bai²

(1. Fujian Forestry College, Nanpin 353001, Fujian; 2. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract The even fire-retardant was made from mixture of borax and boric acid with UF prepolymer as carrier. By analyzing thermodynamics characteristic of Masson's Pine (*Pinus massoniana*) wood before and after fire-retardant treatment, the results showed that this fire-retardant system could reduce temperature of pyrolysis of treated *P. massoniana* and average rate of wood weight loss in pyrolysis process, and increase char quantity produced and reduce the weight loss in charring stage.

Key words *P. massoniana*; Dynamic thermal gravity method; Fire retardant mechanism

马尾松木材是我国南方的重要工业用材, 在胶合板生产、家具制造、室内装修及建筑业领域有广泛的用途。由于马尾松木材富含树脂, 未经阻燃处理的马尾松木材制品极易燃烧, 构成了消防的隐患。硼-氮阻燃体系是一种较常见的阻燃剂, 然而, 由试验可知^[1], 同一种阻燃剂对不同木材的阻燃机理是不同的, 为此, 本文就该阻燃体系对马尾松的作用机理进行分析 and 研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

马尾松 (*Pinus massoniana*), 产地福建南平, 直径约 25 cm, 锯成 20 mm × 20 mm × 100 mm 的小木条, 蒸汽处理后干燥至含水率约 30% 左右, 待用。

1.2 仪器和试验条件

选用北京光学仪器厂产 LCT- 差热天平; 参样:

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 气氛: 静态空气; 升温速率: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; 走纸速率: 2 mm/min; 量程: DTA $\pm 100\text{ mV}$, TG 50 mg; 样品用量: 15~20 mg

1.3 处理方法

将用硼酸、硼砂混合液加脲醛预缩液混合制成均匀的阻燃剂。试样经浸注阻燃剂并经干燥后粉碎成过 20 目筛的木屑。吸药量约 10%。

2 结果与讨论

2.1 TG/DTA 曲线分析

在 TG/DTA 联用差热天平上测定马尾松木材阻燃处理前后在静态空气中的 TG/DTA 曲线如图 1 图 2

从图 1 图 2 中的 TG 曲线可以看出, 未经阻燃处理与经阻燃处理的马尾松木材各阶段的热分解趋势不同。根据试验结果, 可分解成 4 个阶段: (1) 失水干燥。该过程主要是木材组织吸着水分受热蒸发过程, 为吸热过程, 相应地在 DTA 曲线上出现一个吸

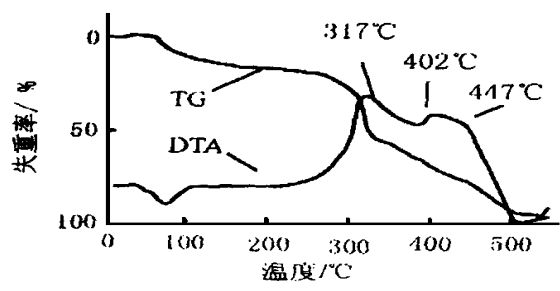


图 1 未阻燃处理马尾松木材的 TG与 DTA曲线
Fig. 1 TG& DTA curves of untreated *P. massoniana*

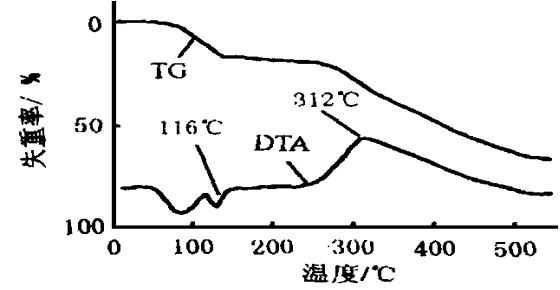


图 2 阻燃处理马尾松木材的 TG与 DTA曲线
Fig. 2 TG& DTA curves of treated *P. massoniana*

热峰。该段的失重量率约 13%~14%，与木材中的含水率相当；(2) 预炭化阶段。此时木材受热分解的速度变缓，木材中的半纤维素和纤维素等组分逐渐分解放出 CO₂、CO、CH₄、CH₃OH、CH₃COOH 等，DTA 曲线平稳中向上，有放热的倾向；(3) 炭化阶段。由预炭化阶段生成的可燃性气体着火，出现有焰燃烧，DTA 曲线出现数个放热峰。TG 曲线减量在 25%~40% 之间；(4) 煅烧阶段。这时的可燃气体已经很少，因而由木材的有焰燃烧转变为木炭的无焰燃烧，阻燃处理前后的马尾松木材 TG 曲线形状大体相似，但经阻燃处理的马尾松木材在干燥后，各阶段的失重率均比未经阻燃处理材有所减小。此外，两者的 DTA 曲线也有较大的区别，经阻燃处理后的放热峰变低、平缓，未经阻燃处理的木材在 317、402、447℃ 各有一次放热峰(图 1)，处理后只在 312℃ 出现一个放热峰(图 2)。从 TG 曲线减量变化与放热峰的变化对比可以看出，经阻燃处理后，马尾松木材的燃烧趋于缓慢，放热速率变慢，分解温度也有所降低。在 116℃ (图 2) 附近还出现一个小的吸热峰，该吸热峰主要是阻燃剂熔化或分解所致。从阻燃角度看，阻燃剂的熔化有利于促进其在木材表面形成一熔融状的隔热膜，其吸热作用则有利于延缓木材升温。此外，从 DTA 曲线看，经阻燃处理后，木材无焰燃烧阶段的放热量也明显低于未处理材，说明木材的无焰燃烧也得到抑制。

2.2 阻燃木材的热重分析

通常木材的有焰燃烧对火势蔓延起着决定性作用，因此，通过提高产炭量，进而减少可燃性挥发物的生成，有可能抑制木材的有焰燃烧。所以，阻燃木材的产炭量可以作为阻燃效果的评价标准。产炭量越高，阻燃剂的有效性愈好^[2]。从松木阻燃处理前后的 TG 曲线上所获得的木材热解过程中各阶段的失重率及产炭量列于表 1，从表 1 可看出，阻燃处理后产炭量增加；炭化阶段的失重率变小，表明可燃性挥发物的生成量减小，因而木材的燃烧强度变弱，从而也表明了炭化阶段放热峰变小的主要原因。

表 1 阻燃处理前后马尾松木材热分解过程中的失重率和产炭量

Tab. 1 Weight loss and char amount of untreated and treated <i>P. massoniana</i> wood during pyrolysis process				
处理状态	干燥失重率%	预炭化失重率%	炭化失重率%	产炭量%
未处理	13.14	6.57	37.24	43.05
已处理	15.69	6.72	22.41	55.18

2.3 木材热解过程的热动力学分析

一般固体试样热分解的动力学方程可描述如下^[3]：

$$V = \frac{dT}{dt} = k(1-T)^n \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- V —反应速率 /min⁻¹;
- t —反应时间 /min;
- T —反应度，对热重法来说， $T = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_\infty)$ ，其中 W_0 —失重前质量 /mg， W_t —时间 t 时的实验质量 /mg， W_∞ —失重结束时质量 /mg;
- n —反应级数；
- k —反应速度常数，根据 Arrhenius 方程^[4]可知，反应速度常数与温度指数之间呈指数关系，即

$$k = Ae^{-E/RT}$$

式中： A —表观频率因子 /min⁻¹， E —表观活化能 / (kJ·mol⁻¹)， R —通用气体常数 8.31 kJ/kmol， T —反应时间 t 时的反应温度，K

方程 (1) 经推导可得线性化的木材热动力学方程^[1]

$$n = 1 \text{ 时, } \ln[-\ln(1-a)] = \ln \frac{AE}{UR} - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (2)$$

$$n \neq 1 \text{ 时, } \ln \left[\frac{(1-a)^{n-1}}{n-1} \right] = \ln \frac{AE}{UR} - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (3)$$

为便于对比分析，设木材的热分解为一级反

应^[5],因此,选用 $n=1$ 的线性化热动力学方程来分析马尾松木材中各阶段的反应情况。从 TG 曲线上读出温度 (T_1 T_2 T_3 ……) 下相应的样品剩余量 (W_1 W_2 W_3 ……),求得相应的反应度 (T_1 T_2 T_3 ……),从而可求出相应的热动力学参数:活化能 E ,频率因子 A 和线性相关系数 r ,并因此建立马尾松木材热分解各阶段的热力学方程。结果见表 2 表 3。

表 2 未处理松木热解过程的热动力参数和热动力学方程

Tab. 2 Thermodynamic parameters and thermodynamic equation of untreated <i>P. massoniana</i> wood				
热解过程	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	R	热动力学方程
干燥阶段	56.8	4.68×10^3	0.99	$dT/dt = 4.68 \times 10^3 (1-T) \exp(-6835/T)$
预炭化阶段	11.32	27.62	0.999	$dT/dt = 27.63 (1-T) \exp(-1362/T)$
炭化阶段	81.41	8.117×10^3	0.999	$dT/dt = 8.12 \times 10^3 (1-T) \exp(-9797/T)$
煅烧阶段	52.96	781.87	0.992	$dT/dt = 782 (1-T) \exp(-6373/T)$

表 3 已处理松木热解过程的热动力参数和热动力学方程

Tab. 3 Thermodynamic parameters and thermodynamic equation of treated <i>P. massoniana</i> wood				
热解过程	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	R	热动力学方程
干燥阶段	46.63	1.58×10^3	0.992	$dT/dt = 1.58 \times 10^3 (1-T) \exp(-5611/T)$
预炭化阶段	135	1.99	1	$dT/dt = 52 (1-T) \exp(-1564/T)$
炭化阶段	90.1	2.27×10^4	1	$dT/dt = 2.27 \times 10^4 (1-T) \exp(-10842/T)$
煅烧阶段	44.4	581.5	0.995	$dT/dt = 582 (1-T) \exp(-5343/T)$

2.4 阻燃马尾松木材的热动力分析

从表 2 表 3 所列的热动力学参数可以看出,干燥失水所需活化能在 $40 \sim 60 kJ \cdot mol^{-1}$ 之间,其结果与木材成材干燥过程水分蒸发所消耗的能量相当^[6]。另外干燥阶段活化能对比也发现,阻燃处理后的活化能减小,表明阻燃处理使其干燥失水过程变得容易进行,与前人结论一致^[7]。经阻燃处理后的预炭化和炭化阶段的活化能都有提高,表明混和型阻燃剂对木

材的有焰燃烧有抑制作用。

3 小结

1) 该硼、氮阻燃体系使马尾松木材的热解温度降低,有利于改变热解途径,向着有利于生成炭及不燃性物质转变。DTA 曲线上燃烧放热峰变小且平缓,表明该松木经处理后的有焰和无焰燃烧均得到不同程度的抑制。

2) 该阻燃体系使木材的平均热解失重率降低,失重过程变缓,时间延长,从而有利于争取救火时间。

3) 产炭量增加。在炭化阶段的失重率变小,说明经阻燃处理后可燃性挥发物减小,能有效延缓火势蔓延。

4) 用热动力学方法处理木材的 TG 曲线可获得木材热解过程的热动力学参数和热动力学方程,定量地说明阻燃与未阻燃材在燃烧各阶段活化能,有助于说明该阻燃体系对木材阻燃作用机理的分析。

参考文献:

[1] 杨文斌. 木材阻燃过程的渗透性研究 [J]. 南京林业大学博士论文, 2000, 7.
[2] 刘正添,等译. 实木化学 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1988.
[3] 陈镜泓,等. 热分析及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
[4] 余纬,等. 八种原料及其组成成分热解研究 [J]. 林产化学与工业, 1989, 9(3).
[5] 复旦大学化学系物理化学组数学组编. 物理化学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1978.
[6] 朱政贤. 木材干燥. 北京: 中国林业出版社, 1990.
[7] 胡云楚,等. 木材阻燃的热动力学研究 [J]. 木材工业, 1996, 10(1): 14~ 17.

中国建筑学会室内设计学会指定刊物(会刊) 中国期刊协会赠建百家阅览室指定刊物 华东地区优秀科技期刊获奖刊物

《室内设计与装修》

每月 10 日出版 定价 18 元/期(全年 216 元) 邮发代号 28-241 ISSN 1005-7374 CN 32-1372/TS

《室内设计与装修》杂志已创刊十余年,是一本图文并茂、印刷精美、阅读普及面广、专业品位高的设计类精品期刊。
《室内设计与装修》杂志致力于在更多读者群中传播健康向上的室内文化,传播新观念、新思想、新方法;通过展示国内外设计精品,介绍新知识,了解室内设计发展趋势;及时报道居室装修的流行趋势,推出优秀居室案例和居室用品;拓宽视野,提高鉴赏力,提高设计能力。

2001 年,《室内设计与装修》将以新的面貌出现在读者面前,那就是:更快——拓宽国内外信息渠道,各方室内新闻月月有报道;更新——新设计、新材料、新结构、新品位,全方位,提升生活质量;更美——全铜版纸、全彩色精品印制,封面覆塑,具有长期保存价值。
地址:南京市龙蟠路南 京林业大学江苏《室内》杂志社
邮编: 210037 电话: (025) 5427006
传真: (025) 5428830 联系人: 陈道扬 赵勤