

研究与开发

聚磷酸铵处理竹基纤维复合材料的燃烧性能

刘姝君¹, 储富祥², 于文吉¹

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 中国林科院, 北京 100091)

摘要: 通过热重和锥形量热仪, 测试分析聚磷酸铵(APP)处理竹基纤维复合材料的燃烧特性。结果表明: 竹基纤维复合材料的热解过程可分为四个阶段, 其中 200~350 ℃ 是热解的主要阶段; 与未处理试样相比, APP 处理试样的释热速度、释热总量、失重率、发烟总量等指标值均有下降, 阻燃性能得到改善。

关键词: 竹基纤维复合材料; 聚磷酸铵; 热解; 燃烧反应动力学; 热重分析; 锥形量热仪

中图分类号: S795; S782.39; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2014)02-0014-04

Combustion Characteristics of Crushed Bamboo-Mat Composite Treated with Ammonium Polyphosphate

LIU Shu-jun¹, CHU Fu-xiang², YU Wen-ji¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Combustion characteristics of crushed bamboo-mat composite treated with ammonium polyphosphate(APP) were analyzed by thermal gravimetric analysis and cone calorimeter. The results showed that pyrolysis process of crushed bamboo-mat composite could be divided into four stages with the main stage from 200 ℃ to 350 ℃. Compared to untreated materials, the treated composite showed better fire resistance performance, such as lower heat release rate (HRR), total heat release(THR), mass loss rate(MLR) and total smoke production(TSP).

Key words: crushed bamboo-mat composite; APP; pyrogenation; combustion behavior kinetics; thermal gravimetric analysis; cone calorimeter

竹基纤维复合材料由于具有高强度、耐候、经济、可降解等特点, 可应用于风电桨叶、高枕铁轨、建筑结构等诸多领域^[1-3]。然而, 由于竹基纤维复合材料属于可燃材料, 不经阻燃处理很难达到防火要求。所以, 对其进行阻燃处理, 是进一步拓展竹基纤维复合材料应用范围、提高产品附加值的重要手段。

聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)是一种无机无卤阻燃剂, 受热时通过形成膨胀炭层和催化增加成碳的机理, 实现对聚合物的高效阻燃, 目前已在木材与竹材的阻燃处理方面发挥重要的作用。为此, 笔者选用 APP 阻燃剂, 进行了阻燃性竹基纤维复合材料的制备试验。在前期 APP 处理对竹基纤维复合材料力学性能和阻燃性能研究的基础上^[4], 使用热重-差热联(TG)分析仪对竹基纤维复合材料的热解特性和热动力学表征进行了分析, 并用锥形量热仪(CONE)对复合材料的燃烧性能进行了测试, 旨在为竹基纤维复合材料的阻燃研究提供基本数据。

收稿日期: 2013-06-04; 修改日期: 2014-01-17

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项“大规格竹重组材制造关键技术、装备研发与示范”(201304503)。

作者简介: 刘姝君(1985—), 女, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 于文吉, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士生导师。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 毛竹(*Phyllostachys pubescens*) 产自安徽广德,竹龄4~5年,胸径120~150 mm,基本密度 0.642 g/cm^3 ,竹壁厚度10~15 mm,含水率30%~40%。

2) 聚磷酸铵(APP) 外购,白色晶体,平均聚合度 ≥ 20 ,易溶于水。试验时配制3种质量分数的APP溶液备用,即5%、15%、25%。

3) 酚醛树脂(PF) 外购,红褐色透明液体,固体含量43%,pH值9.98。

1.2 设备

热压机、DTG-60型热重-差热联用分析仪、FTT0007型锥形量热仪。

1.3 制备工艺

竹材→剖分→疏解→干燥→浸渍APP→干燥→涂胶→干燥→组坯→热压→冷却→锯解

1) 将锯解的竹段沿纵向剖分成两半,由疏解机疏解成纤维化竹单板;

2) 常温常压下,将纤维化竹单板浸渍在不同质量分数的APP溶液中3 h,使载药率分别达到8%、13%、19%;取出自然干燥约2 d,至含水率为7%~8%后涂覆PF胶,涂胶量为12%(相对纤维化竹单板的绝干质量计)。

由于纤维化竹单板已浸渍过水溶性APP,为了保证其载药率,采用涂覆形式对纤维化竹单板进行施胶处理;同时,在涂覆过程中,将PF胶稀释至质量分数为8%,使其完全渗透纤维化竹单板,以保证PF胶的均匀性。

3) 设定板坯密度为 1.1 g/cm^3 ,手工方式纵向对称铺装,板坯尺寸为 $300\text{ mm}\times 170\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 厚),送入模具中热压:热压温度 $140\text{ }^\circ\text{C}$,单位压力为 3.5 MPa ,热压时间 1 min/mm 。将压制后的板材在自然环境中放置1天,锯制试样。

1.4 测试方法

1) TG测试 取经过不同质量分数APP溶液处理的竹基纤维复合材料试样和未经APP处理的对照试样,使用研磨机粉碎,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘至恒重,筛选出60~80目的粉末进行TG测试分析^[5],每个水平重复2次。

2) CONE测试 参照ISO 5660-1:2002(E)

“Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)”进行测试,热源辐射功率为 50 kW/m^2 。试件尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,每个水平重复2次。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

2.1.1 热解曲线

图1所示为未处理的对照试样,及经过3种质量分数APP溶液处理的试样,其质量随温度的变化曲线(TGA),以及TGA对温度的一阶导数DTGA曲线。

从图1a可以看出,未经处理对照试样的热解过程主要经历四个阶段:

第一阶段出现在 $40\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$,主要是水分的蒸发过程,DTGA曲线上出现了相应的吸热峰;

第二阶段出现在 $210\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$,主要是半纤维素的热解,DTGA曲线上出现了放热峰;

第三个阶段出现在 $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$,主要是纤维素和木质素的热解,DTA曲线上出现了非常尖锐的放热峰;

第四个阶段发生在 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,主要是竹炭的爆燃过程,DTGA曲线上出现了放热峰。

由图1b~1d可见,经过APP处理后,试样的TGA-DTGA曲线明显不同,爆燃过程的质量损失率明显减小,TGA曲线上不再出现迅速失重过程。

比较APP处理试样与未处理试样的TG曲线发现:当温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,APP处理试样的TGA曲线低于未处理材; $300\text{ }^\circ\text{C}$ 之后,处理试样的TGA曲线则高于未处理材。表明APP参与并催化了竹基纤维复合材料的分解过程,使材料的分解过程提前,分解反应的起始温度下降。

因此,温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,材料的失重速度较快;同时,APP也改变了材料的分解反应历程和方向,使热解反应朝着生成更多竹炭和水的方向变化,材料残余竹炭增加,残留质量增大。未处理试样在终温 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时的质量残留率为11.49%,而25%APP处理试样的质量残留率为25.13%,增加了近1倍。

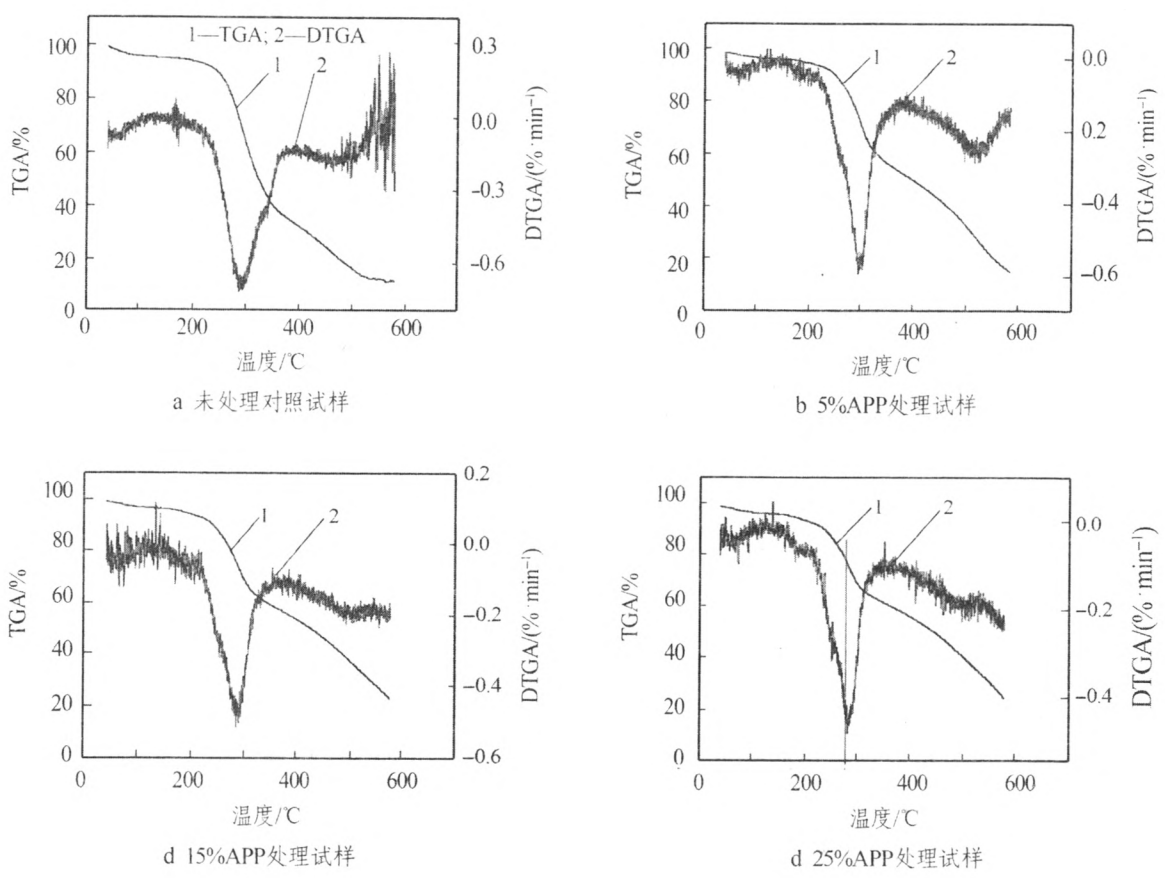


图 1 竹基纤维复合材料试样的热重和微分热重曲线

Fig. 1 TG and DTG curve of treated and untreated composite samples

2. 1. 2 热解动力学参数

对于竹基纤维复合材料,其降解反应可简单写为: $A(\text{固})\rightarrow B(\text{固})+C(\text{气})$ 。借鉴等温化学等方法,对于等温的固相反应,采用 Coats-Redfern 法^[6],可得到竹基纤维复合材料热解反应表观活化能与测试参数间的关系。

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\phi E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中: α —热分解率,%; A —频率因子,1/min; R —气体常数,8.314 J/(K·mol); E_{α} —热降解表观活化能,KJ/mol。

经计算得知,当 $n=1$ 时,参数间为线性相关,进而得出竹基纤维复合材料热解反应的热降解表观活化能。表 1 列出升温速率为 10 °C/min 时,不同质量分数 APP 溶液处理试样的燃烧动力学参数。

表 1 不同质量分数 APP 溶液处理竹基纤维复合材料试样的燃烧动力学参数

Tab. 1 Activation energy of crushed bamboo-mat composite treated with APP				
APP 质量 分数/%	峰值温 度/°C	峰值温度 转化/%	热降解表观活化 能/(KJ/mol)	相关 系数
0	292	68.85	65.54	-0.9998
5	293	72.48	62.97	-0.9997
15	290	72.75	51.69	-0.9997
25	285	74.32	50.68	-0.9998

由表 1 所列数据可知,当 $n=1$ 时,各组样品的相关性都较强,竹基纤维复合材料的燃烧过程接近一级反应。

随着 APP 溶液质量分数的增加,其处理竹基纤维复合材料试样的 E_{α} 逐渐降低,说明经过 APP 处理后,竹基纤维复合材料在 300 °C 之前的热解过程平缓,温度范围增宽,分解反应的起始温度下降,分解过程提前^[7]。

2.2 燃烧性能比较

CONE 的试验结果表明,经过不同质量分数的 APP 溶液处理,竹基纤维复合材料的各项燃烧性能参数均有一定程度的改变,释热速度(Heat release rate, HRR)、释热总量(Total heat release, THR)、失重率(Mass loss rate, MLR)、发烟总量(Total smoke production, TSP)等参数的测试结果列于表 2,燃烧过程中各试样的 HRR、THR、MLR 和 TSP 的变化规律如图 2 所示。

表 2 竹基纤维复合材料试样的燃烧参数测定结果

Tab. 2 Combustion parameters of crushed bamboo-mat composite samples

APP 质量 分数/%	HRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	MLR/ (g·s ⁻¹ ·m ⁻²)	TSP/ m ²
0	108.71	121.22	0.07	5.52
5	50.98	54.04	0.05	0.90
15	34.81	47.19	0.04	1.18
25	34.78	41.78	0.04	3.05

从图 2 可以看出,相比未处理的对照试样,3 种质量分数 APP 溶液处理的试样在热降解过程中的第一个 HRR 峰值和第二个 HRR 峰值出现的时间均延后,HRR 和 THR 值均显著降低,说明竹基纤维复合材料有焰燃烧得到了有效抑制。

MLR 是试样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。APP 处理试样的 MLR 曲线与其 HRR 曲线非常相似,峰值的位置亦相近,说明材料燃烧时的热释放和质量损失基本同步,有焰燃烧是释放热量速度最快的阶段,也是材料热解产生可燃物最快的阶段^[8]。

TSP 曲线表明,APP 处理试样的 TSP 明显低于未处理对照试样;但随着 APP 溶液质量分数的增加,处理试样的 TSP 呈先减小后增大的趋势,说明 APP 的过量增加,会造成 TSP 的增大。鉴于这种结果,在使用 APP 作为阻燃剂处理竹基纤维复合材料时,应考虑采用适宜的添加量。

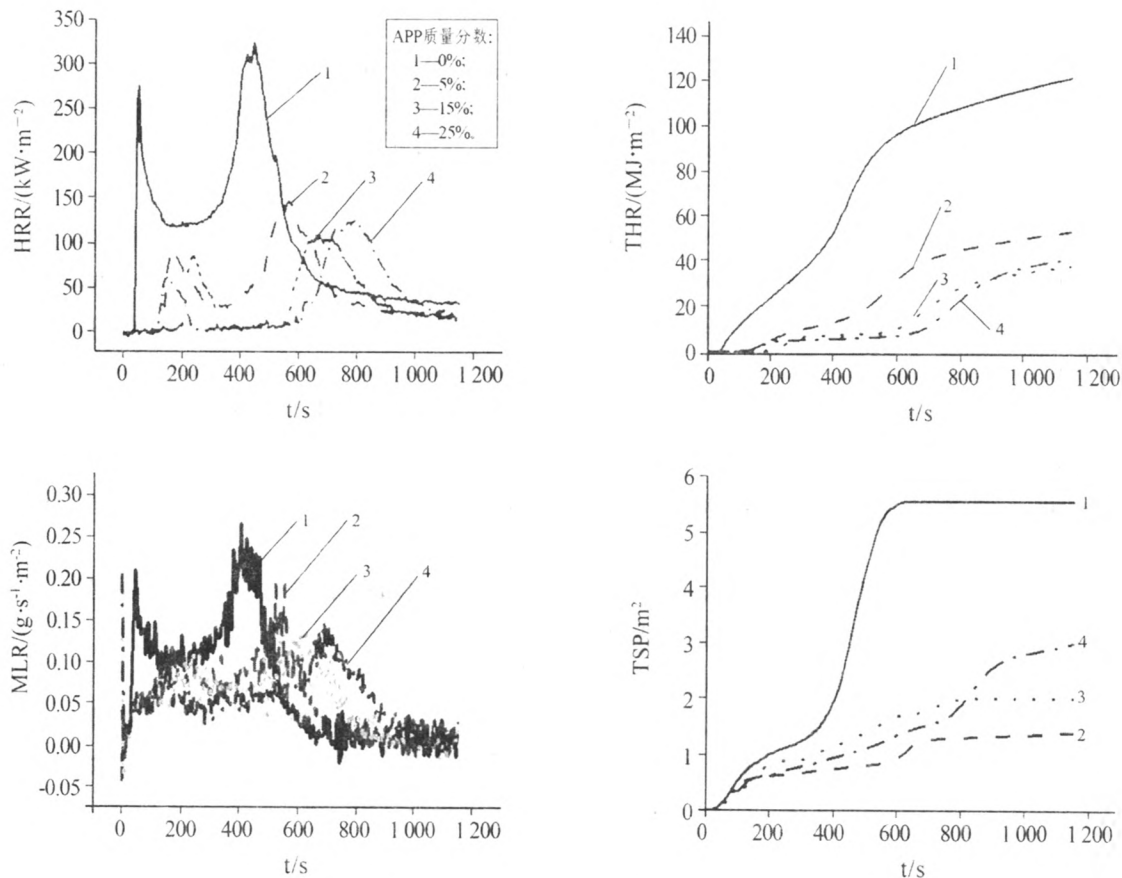


图 2 燃烧过程中各试样的 HRR、THR、MLR 和 TSP 的变化规律

Fig. 2 HRR, THR, MLR and TSP of crushed bamboo-mat composite

(下转第 21 页)

如图 3a 可知,在仅开启主加热装置时,系统实测温度与预设值一致,材料密度为 $1\,150\text{ kg/m}^3$,挤出时间为 10 h 时,螺杆转速最大为 35.5 r/min ,挤出效率为 82 m/h ,生产效率可达 234.86 kg/h 。

图 3b 显示,在同样的试验条件下开启辅助加热装置后,料筒各段温度均上升 $8\text{ }^\circ\text{C}$,螺杆转速增至 41.5 r/min ,挤出速率为 96 m/h ,生产效率达 276.39 kg/h ,比未启动辅助加热装置时提高近 17.6% 。

3.2 自适应模糊 PID 控制的效果

开启辅助加热装置,采用不同控制方法,在料筒加热过程中,其温度-时间变化曲线见图 4。

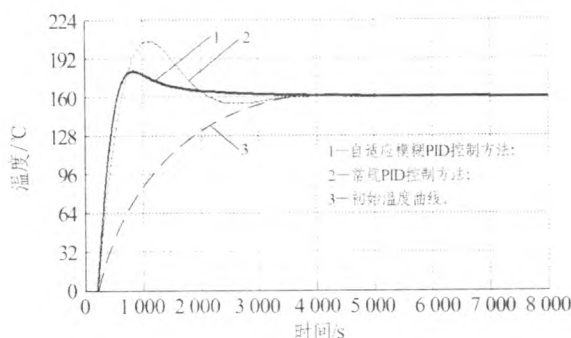


图 4 不同控制方法的料筒平均温度变化曲线

Fig. 4 Temperature-time curves of extruder barrel under different control conditions

从图 4 中可以看出,采用常规 PID 控制方法,通过手工测试得到最佳 PID 控制响应速度较快,但曲线超调量较大,进入稳态时间慢;而采用自适应模糊

PID 算法得到的控制曲线响应速度较常规 PID 方法提高近 5% ,超调量减小近 50% ,较快进入稳态,可满足木塑挤出机料筒温度精确控制的要求。

4 结语

为实现木塑挤出机温度的精确控制,在加热料筒处添加辅助加热装置,并设计一种自适应模糊 PID 控制系统,仿真结果表明,应用该系统可加快料筒的升温速度,解决了常规 PID 控制方法温度超调量大,导致材料流变、分解和焦化等问题,可在木塑挤出机的单机和生产线联机应用,保证系统的稳定性,提高木塑复合材料的生产效率及质量。

参考文献:

- [1] 王清文,欧荣贤. 木质纤维材料的热塑性改性及塑性加工研究进展[J]. 林业科学, 2011, 47(6): 133-142.
- [2] 肖页兴. 胎面三复合挤出生产线挤出温度预测模型的研究[D]. 广东:华南理工大学, 2012: 11-32.
- [3] 牛培峰,任娟,王帅. PID 型自适应模糊控制在锅炉主蒸汽温度控制中的仿真研究[J]. 热力发电, 2008, 37(6): 24-27.
- [4] 王海青,姬长英,刘同召. 模糊自整定 PID 温度控制系统的建模与仿真[J]. 计算机工程, 2012, 38(7): 233-235.
- [5] 温显超,韩震宇. 基于温度控制系统的模糊自整定 PID 算法设计[J]. 铸造技术, 2011, 32(3): 369-372.
- [6] 彭炯,陈晋南. 同向旋转双螺杆挤出机计量段中聚合物挤出的模拟[J]. 中国塑料, 2001, 15(7): 39-42.
- [7] 王建,郭迪,陈晋南. 数值模拟研究螺筒结构对单螺杆挤出机性能的影响[J]. 塑料科技, 2012, 40(10): 74-78.

(责任编辑 向琴)

(上接第 17 页)

3 结论

1) 竹基纤维复合材料的热解过程呈现四个阶段,每个阶段对应不同的化学物理变化和热效应,其中 $200\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 是材料热解的主要阶段,物质分解大量析出也集中在此阶段。

2) 经过 APP 处理,竹基纤维复合材料的分解过程提前,分解反应的起始温度下降, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 之前失重速度增大,有利于阻燃碳层的快速形成,说明竹基纤维复合材料的阻燃性能得到改善。

3) 经过 APP 处理,竹基纤维复合材料的 HRR、THR、MLR 和 TSP 等,均比未处理对照试样降低;但 TSP 随 APP 质量分数的增加而增大,因此在使用 APP 阻燃剂时,应综合考虑各因素,确定适宜用量。

参考文献:

- [1] 于文吉. 我国重组竹产业发展现状与趋势分析[J]. 木材工业, 2012, 26(1): 11-14.
- [2] 于文吉,余养伦. 我国林、竹重组材产业发展的现状与前景[J]. 木材工业, 2013, 27(1): 5-8.
- [3] 祝荣先,周月,任丁华,等. 制造工艺对竹基纤维复合材料性能的影响[J]. 木材工业, 2011, 25(3): 1-3.
- [4] 刘姝君,储富祥,于文吉. 聚磷酸处理竹基纤维复合材料的性能研究[J]. 木材工业, 2013, 27(3): 5-9.
- [5] 王清文,李坚. 用热分析法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(3): 38-41.
- [6] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(1): 68-69.
- [7] 胡云楚. 磷酸盐和聚磷酸铵在木材阻燃中的成炭作用和抑烟作用[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2006.
- [8] 王戈. 毛竹-杉木层积复合材料及其性能[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2003.

(责任编辑 向琴)