

木材阻燃的热动力学研究

胡云楚

(中南林学院 株洲 412006)

周培疆 屈松生

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘要 用 TG-DTA 热分析联用技术测定了未处理和经过阻燃处理的杉木的 TG-DTA-T 曲线,发现杉木在炭化阶段的分解失重变小,木炭产量相应增加。采用热动力学方法处理 TG 曲线,获得了杉木热分解过程各阶段的热动力学参数,由此建立了相应的热动力学方程,发现经阻燃处理后杉木在干燥阶段的活化能变小,而炭化阶段和煅烧阶段的活化能则因阻燃剂不同而不同。

关键词 木材阻燃; TG-DTA; 热动力学

当前,宾馆、商场、文化娱乐场所日益增加,随之而来的火灾损失也愈来愈大。木材作为一种易燃建筑装饰材料,对火灾的发生及发展具有重要的影响,因此,木材及木制品的阻燃处理是消防安全的重要措施。阻燃处理可能影响木材的热分解过程,因而对木材热分解过程的深入研究有利于加深对木材的燃烧及阻燃机理的认识,从而为木材阻燃处理提供依据。关于阻燃型木制品及阻燃剂的研制国内已有报道^[1~5]。本文从热动力学这一角度来研究木材的阻燃机理,采用 TG-DTA 联用技术研究了杉木及经硼酸、硼砂、硼酸锌、磷酸二氢钙、磷酸二氢铵等阻燃剂处理过的杉木的热分解过程,发现经阻燃处理后杉木在炭化阶段的失重显著减小,木炭产量相应增加。并用热动力学方法处理了 TG 曲线,获得了杉木热分解过程各阶段的热动力学参数,建立了相应的热动力学方程,发现经阻燃处理后杉木在干燥阶段的活化能变小,而炭化阶段和煅烧阶段的活化能则因阻燃剂不同有变小的、也有增大的,因其作用方式不同而不同。

1 材料与方法

1.1 实验材料

收稿日期 1995-08-14

所用杉木样品经植物粉碎机粉碎成能通过 20 目筛的木屑。

所用阻燃剂均为分析纯试剂。

1.2 处理方法

将阻燃剂用蒸馏水配成浓度为 2.5% 的溶液,用 4 倍量的溶液浸渍杉木屑,在 30℃ 左右气干 5 天以上。杉木粉中阻燃剂的含量为 10%。

1.3 仪器

选用北京光学仪器厂生产的 PCT-差热天平。

1.4 实验条件

参比物: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气氛: 静态空气

升温速率: $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

走纸速率: $20\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$

量程: DTA $\pm 100\text{mV}$ TG 10mg

样品用量: 6~9mg

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA-T 曲线分析

在 TG-DTA 联用差热天平上测定了杉木在静态空气中的 TG-DTA-T 曲线,如图 1 所示。

由图 1 可见,木材受热分解过程的 TG 曲线明显地分为三个失重阶段,结合 DTA 曲线,我们认为木材在升温过程中经历了以

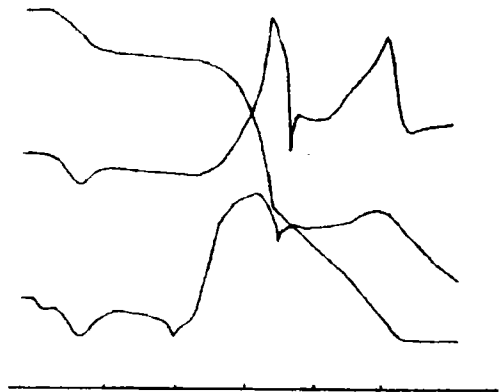


图1 杉木的TG-DTA-T曲线

a. 杉木的TG曲线 b. 杉木的DTA曲线
c. 磷酸二氢铵处理杉木的DTA曲线

下三个阶段:①干燥阶段:423K以内主要是木材组织吸着水分的受热蒸发过程,这是一个吸热过程,相应地在DTA曲线上出现一个吸热峰。干燥阶段的失重量约为13%~17%,与木材中的含水量相当。②炭化阶段:加热至473K以后,木材受热分解的速度加快,木材中的半纤维素和纤维素等组分逐渐分解放出 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 CH_3OH 、 CH_3COOH 等,TG曲线上失重速度逐渐加快,在550K左右,木材分解放出的可燃气体着火,出现有焰燃烧,DTA曲线上出现一个燃烧放热峰。③煅烧阶段:加热至623K以后,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。在623K附近,TG曲线出现一个转折,失重速度变慢,这表明木炭的无焰燃烧不及木材的有焰燃烧剧烈。700K以后,DTA曲线上出现一个木炭的燃烧放热峰。

阻燃处理前后杉木的TG曲线大体相似,但DTA曲线有较大差异。经阻燃处理后,尖锐的燃烧放热峰变得较为平缓了,而且出峰温度有所提前(见图1)。这表明经阻燃处理后,杉木的燃烧趋于平缓,放热速度变慢,分解温度也有所降低。在DTA曲线上,还可以看到木材炭化前阻燃剂熔化或分解所出现的吸热峰。从木材阻燃这个角度来看,阻燃剂的熔化有利于促进其在木材表面形成一

层玻璃状的隔热膜,其吸热作用则有利于延缓木材温度上升,其分解放出的气体则能够稀释可燃性气体。

2.2 木材阻燃的热重分析

通常,木材的有焰燃烧对火势蔓延起着决定性的作用,因此,通过增加木炭产量,从而减少可燃性挥发物的生成,有可能抑制木材的有焰燃烧,控制火势蔓延。事实上,大断面木材表层的炭化,延缓了木材向内部的燃烧作用,使木材仍然能够保持一定强度。从而为消防灭火赢得了时间,可以减轻火灾造成的损失。所以,木材阻燃的炭量增加理论认为:产炭量可以作为阻燃效果的判断依据。产炭量愈高,阻燃剂的有效性愈佳^[6]。

从杉木阻燃前后的TG曲线上所获得的木材热解过程中各阶段的失重及木炭产量列于表1。

表1 不同阻燃剂处理的杉木
热分解过程中的失重量和木炭产量

阻燃剂	干燥失重 (%)	炭化失重 (%)	木炭产量 (%)
H_2O	13.57	46.43	40.00
H_3BO_3	17.15	37.23	45.62
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	16.90	34.06	49.04
ZnB_4O_7	16.28	34.77	48.95
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	15.15	27.59	57.26
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	15.76	25.86	58.38

由表1看出,各种阻燃剂处理后杉木在炭化阶段的失重变小,产炭量显著增加,其中以磷酸二氢铵处理后杉木的产炭量最高。炭化阶段的失重变小,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。从木材的炭量增加理论来看,它们都是有效的木材阻燃剂,其中磷酸二氢铵的阻燃效果可能是最好的。

2.3 木材热解过程的热动力学分析

木材热分解反应的速率为^[7]

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n$$

式中: α 为热分解率, $\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} = \frac{\Delta W}{\Delta W_\infty}$

根据 Arrhenius 方程,反应速率常数

$$k=A \exp(-\frac{E}{RT})$$

$$n \neq 1 \text{ 时, } \ln[\frac{(1-\alpha)^{n-1}-1}{n-1}]=\ln \frac{AE}{\beta R}-$$

$$+2.315-0.4567 \frac{E}{RT}$$

则 $\frac{d\alpha}{dt}=A(1-\alpha)^n\exp(-\frac{E}{RT})$

因实验中以一定速率程序升温

$$\beta=\frac{dT}{dt}, \quad \text{即 } dt=\frac{dT}{\beta}$$

所以 $\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A}{\beta}(1-\alpha)^n\exp(-\frac{E}{RT})$

整理并进行积分

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n}=\int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp(-\frac{E}{RT})dT$$

令 $\frac{E}{RT}=\frac{1}{x}$ 则 $T=\frac{E}{R}x$ $dT=\frac{E}{R}dx$

则 $\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n}=\frac{AE}{\beta R} \int_{x_0}^x e^{-\frac{1}{x}}dx$

Doyle(1961)提出,当 $\frac{E}{RT} \geq 20$ 时

$$\ln \int_{x_0}^x e^{-\frac{1}{x}}dx=-2.315-0.4567 \frac{E}{RT}$$

由此可得到线性化的木材热分解动力学方程

$$n=1 \text{ 时, } \ln[-\ln(1-\alpha)]=\ln \frac{AE}{\beta R}-$$

$$-2.315-0.4567 \frac{E}{RT}$$

表 2 杉木热解过程的热力学参数和热力学方程

热解过程	E/kJ·mol ⁻¹	A /min ⁻¹	r	热力学方程
干燥阶段	155.6	3.30×10 ⁸	-0.9552	$\frac{d\alpha}{dt}=3.30\times10^8(1-\alpha)\exp(-18715/T)$
炭化阶段	237.0	8.49×10 ⁶	-0.9976	$\frac{d\alpha}{dt}=8.49\times10^6(1-\alpha)\exp(-28506/T)$
煅烧阶段	246.0	3.72×10 ⁵	-0.9601	$\frac{d\alpha}{dt}=3.72\times10^5(1-\alpha)\exp(-29589/T)$

表 3 阻燃杉木的热力学参数

阻燃剂	干燥阶段		炭化阶段		煅烧阶段	
	E/kJ·mol ⁻¹	A /min ⁻¹	E/kJ·mol ⁻¹	A /min ⁻¹	E/kJ·mol ⁻¹	A /min ⁻¹
H ₂ O	155.6	3.30×10 ⁸	237.0	8.49×10 ⁶	246.0	3.27×10 ⁵
H ₃ BO ₃	82.2	2.49×10 ⁵	225.2	3.11×10 ⁶	333.2	2.43×10 ⁶
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	97.1	3.23×10 ⁴	243.1	2.95×10 ⁷	274.4	3.50×10 ⁵
ZnB ₄ O ₇	92.4	1.03×10 ⁴	224.0	2.05×10 ⁶	186.1	3.85×10 ³
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	110.4	2.96×10 ⁵	238.9	9.00×10 ⁷	134.5	1.36×10 ²
NH ₄ H ₂ PO ₄	100.8	7.38×10 ⁴	361.0	6.09×10 ¹³	113.7	3.28×10 ¹

木在炭化阶段和煅烧阶段的活化能,则因阻燃剂不同而不同。这表明各种阻燃剂的作用机理可能是不一样的。硼化合物高温时熔化形成玻璃态保护膜,使木材与热空气和火焰隔绝,起到阻燃作用。硼酸处理后杉木炭化阶段的活化能减小,但煅烧阶段的活化能增加,

为便于对比分析,设木材的热分解为一级反应^[8],因此,我们用 $n=1$ 的线性化的热动力学方程回归杉木 TG 曲线中各个阶段的 α 和 T ,从而可以求得相应的热力学参数:活化能 E ,指前因子 A 和线性相关系数 γ ,并据此建立了杉木热分解过程各阶段的热动力学方程。结果列于表 2。

根据木材阻燃前后热力学参数的变化,我们可以分析阻燃剂的阻燃作用及其作用机理。

2.4 杉木阻燃的热力学分析

我们用以上热力学方法处理了阻燃前后杉木的 TG 曲线,获得了相应的热力学参数。结果列于表 3。

从表 3 看出,经阻燃处理后,杉木在干燥阶段的活化能都是减小的,表明阻燃处理使杉木的干燥失水过程变得容易进行。但是,杉

因此,硼酸在炭化阶段可能对木材的有焰燃烧具有促进作用,能减缓木炭的无焰燃烧。磷酸二氢铵遇火分解放出氨气和水汽,生成磷酸,偏磷酸并聚合为聚偏磷酸,有强烈的脱水作用,并抑制可燃性气体,从而降低挥发物的热含量,起到减缓燃烧的作用。但它使木炭变

得疏松易燃,而且由于炭化不完全,煅烧阶段可能继续炭化分解。因而磷酸二氢铵处理后炭化阶段的活化能增大,但煅烧阶段的活化能变小。

3 结论

3.1 热分析技术应用于木材热解及木材阻燃的研究是一种简便、快速、有效的方法。热重分析(TG)可以获得木材热解时的重量与温度或时间的关系及阻燃处理前后的变化情况。差热分析(DTA)可获得木材热解过程中热量变化与温度或时间的关系,阻燃处理前后热释放速率的变化情况也十分明显地显示出来。TG-DTA 联用技术应用于木材阻燃研究,则可以同时从热量变化和重量变化两个方面来分析热解和燃烧过程。

3.2 木材的 DTA 曲线上尖锐的燃烧放热峰变得较为平缓,而且出峰温度提前,表明经阻燃处理后,木材的燃烧趋于平缓,放热速度减小,分解温度有所降低。

3.3 木材在炭化阶段的失重变小、产炭量增加,说明经阻燃处理后可燃性挥发物减少,能

有效地延缓火势蔓延。

3.4 用热动力学方法处理木材的 TG 曲线可以获得木材热解过程的热动力学参数和热动力学方程。它们有助于木材阻燃机理的分析。

4 参考文献

- 1 刘燕吉等. 阻燃刨花板阻燃剂的研制. 木材工业, 1992,6(4):17~21
- 2 吴健身、刘燕吉. 阻燃刨花板的研制. 林产工业,1991(4):1~4
- 3 何志能、叶剑钧、向涌泉、冯亚华. 阻燃型竹材复合板. 林产工业,1991(6):15~17
- 4 李坚等. DPB 滞火剂的配制及其性能的研究. 东北林业大学学报,1988,16(1):67~73
- 5 刘燕吉等. 三种以聚磷酸铵为主剂的木材阻燃浸渍剂的试验研究(一)阻燃性能的测定. 木材工业,1988,2(2):7~13
- 6 [美]罗杰·罗维尔主编,刘正添等译. 实木化学. 中国林业出版社,1988年,409~417
- 7 陈镜泓、李传儒编著. 热分析及其应用. 科学出版社,1985年,120~127
- 8 余玮、吴新化. 八种原料及其主要成份热解的研究—木材热解机理初探. 林产化学与工业,1989,9(3):13~22

Thermokinetic Study on the Fire Retardant Wood

Hu Yunchu

(Central-south Forestry College, Zhuzhou 412006)

Zhou Peijiang Qu Songsheng

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract TG-DTA-T curves of Chinese fir(*Cunninghamia lanceolata*)untreated and treated with flame-retardants were analyzed by the TG-DAT simultaneous method. Results showed that weight loss of the wood was reduced and char yield increased in charring phase. The TG curves were further analyzed by thermokinetic method to obtain thermokinetic parameters of different phases during wood pyrolysis, and to build a thermokinetic equation. It was found that activation energy in drying phase was reduced and the activation energy in both charring phase and calcining phase was different from different flame-retardants used.

Keywords Fire retardant wood; TG-DTA; Thermokinetics