

阻燃处理木材的热分析

周雄志 刘正添

(北京林业大学)

摘要 为研究阻燃处理对木材热解过程的影响,将未处理的和经过阻燃处理的木材进行热分析(包括TG、DTG、DSC),其结果表明:阻燃处理可改变木材发生剧烈热分解时的温度和重量损失速率,并使400℃时的残留物重量明显增加;在20~450℃范围内,未处理木材的DSC图谱有三个峰,相应于三个不同的热解阶段;不同阻燃剂的加入可明显地改变DSC图谱的峰形和峰位,即改变了木材的燃烧性能。此外本文还结合实验结果,对阻燃剂的作用机理提出了初步解释。

关键词 热重分析;微分热重分析;差示扫描量热法;热解;燃烧;阻燃;阻燃剂

一、引言

木材的燃烧性能取决于木材在热流作用下的分解反应过程及分解产物。对阻燃处理木材热分解过程的研究有助于了解木材阻燃机理,为寻求木材阻燃剂及阻燃处理方法提供依据。

目前已有不少关于木材阻燃过程和阻燃机理的论述^[1-4],其中较被广泛接受的有:

(1) 障碍理论—依靠阻燃剂的表面覆盖作用阻止木材与环境的物质与能量交换;(2) 热理论—由于阻燃剂的导热作用或由阻燃剂所引起的各种吸热变化而降低燃烧系统的热量;(3) 不可燃气体冲淡理论—阻燃剂受热时分解出不燃气体而降低燃烧面周围的可燃气体含量,以抑制燃烧过程;(4) 产炭量增加(或挥发物降低)理论—阻燃剂催化木材热解过程,使其朝着产炭量增加和可燃性气体减少的方向发展,以形成表面的木炭保护层并抑制了有焰燃烧。此外,尚有挥发物热含量下降理论,自由基捕获理论等。至今尚无能解释所有阻燃剂作用的统一机理,只能根据具体现象选择某一个或几个机理的综合作用加以解释。

一般认为^[2]阻燃处理可以影响木材的

热解过程,催化木材热解反应,使木材的剧烈热解峰温下降,产炭量增加,并减少可燃性气体的产量,可程度不同地抑制木材的燃烧过程。纤维素在热解过程中,抑制左旋葡聚糖中间体的形成过程可起到阻燃作用。产炭量增加是以减少可燃性气体产量为代价。燃烧木材表面的炭层可以阻碍木材与其周围的气体进行热交换、阻止氧气进入燃烧面。

热分析技术可以应用于木材热解及阻燃的研究^[2,5]。微分热重曲线(DTG)是以热解时的重量损失速率作为温度的函数而得的曲线,可以精确地测定木材出现最大热解速率时的温度(峰温)^[6,6]。

木材热解的途径及热解产物的变化必然引起木材热解过程中热量变化的差别。因此,可以用差示扫描量热法(DSC)来探讨阻燃剂对木材热解(或燃烧)中的热释放过程^[11]。DSC应用于阻燃机理研究主要建立在阻燃剂降低挥发物热含量基础上。挥发物热含量的降低与增加产炭量和减少挥发物产量通常是同时发生^[2],因此,DSC通常与TG同时应用于木材阻燃的研究,从热量变化和重量变化两个方面来分析热解和燃烧过程。

Woo, J.K., Beall, F.C.曾用DSC研

本文于1990年9月4日收到。

究了木材各组分和阻燃处理木材的热解^[10, 11]。Woo用压力DSC研究了阻燃处理木材的热解。结果表明,木材的压力DSC曲线显示出三个峰,将热解过程分为三个阶段,并研究了第一阶段的活化能。但压力DSC不足以模拟木材在实际火灾热环境下的热解过程。要更明确地了解热量的变化,需选择合适的DSC实验条件。

本实验拟获取经过阻燃处理的TG、DTG曲线,并对其进行分析以了解所用的阻燃剂对木材热解过程重量变化的影响;通过测得的阻燃处理木材的DSC曲线分析阻燃剂对固相与气相反应的作用,并探讨阻燃剂对有焰燃烧及无焰燃烧的抑制作用机理。

二、材料与方法

材料 桦木(*Betula* sp.),尺寸125×13×(1—1.5)mm,所有试件均选自同一块单板。

阻燃剂 硫酸铵,尿素,磷酸,磷酸三乙酯,磷酸二氢铵,硫酸铵+磷酸,磷酸三乙酯+硫酸铵,磷酸三乙酯+尿素,硼砂+硼酸。混合试剂的重量比均为1:1。所有试剂均为化学纯,配成10%的水溶液。

处理方法 将单板条在阻燃剂溶液中浸泡24小时,根据所吸药液的重量与浓度计算出吸药量(亦称干盐量或保持量,以绝干木材重量为基础),然后气干到平衡含水率。

试验方法 采用美国Dupont1090热分析仪。用手术刀自单板条上刮取木粉。TG取样2—8mg;DSC采用容量较大的液体试样盘,装入10—15mg木粉,压制小圆盘即可使用。操作条件: TG—升温速率10℃/min,温度范围20—550℃; DSC—升温速率30℃/min,温度范围70—500℃。两者的环境介质为氮气,流量为50ml/min。

将两项热分析结果分别绘制100—450℃范围的TG和DTG曲线以及70—500℃范围的DSC图谱。

三、结果与讨论

1. 热重分析(TG, DTG)

未经处理木材的DTG(图1)可分为三段: I—80—260℃为一平缓直线,此段的木材失重速率保持一定; II—260—418℃为剧烈热解段,峰温为375.9℃,且在290—325℃时出现一肩峰; III—自418℃以后,热解速率又趋向一定。

260—418℃峰域面积A是此温度范围内的木材热解(包括燃烧)量。木材的热解失重主要是因为木材热解所产生气体的挥发和燃烧以及固体产物的燃烧。因此,A的面积愈小,热解失重愈小。可以用峰高MN将面积A分为B和C两部分。B区(MN左侧)热解(或燃烧)加速上升,木材组分剧烈热解,产生可燃性气体和挥发性焦油,B所反映的是与气相有关的热解和燃烧;在C区(MN的右侧)的热解(或燃烧)速率减慢,包括B区剧烈热解后所产生的残留物的进一步热解,反映的主要是固相的变化量。

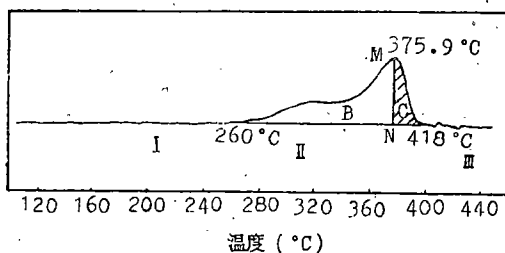


图1 未处理木材的DTG图谱

当木材在缓和加热条件下或低温下热解时,其纤维素是按无焰燃烧途径进行热解的,产生木炭、水、一氧化碳和二氧化碳等,其特点是产炭量高,而可燃性气体产物少^[7-9]。因此可以认为,木材剧烈热解的峰温越低,B区面积所占比例越小,而C区所占比例随之增大,使燃烧过程向无焰燃烧发展。A的面积越小,产炭量就高,可燃性气体产量就少,也就有利于木材的阻燃。

阻燃处理后木材的DTG谱图都发生了明显的变化,见图2。变化情况按热解峰温位置的移动大致可分为两类:一类阻燃剂使被

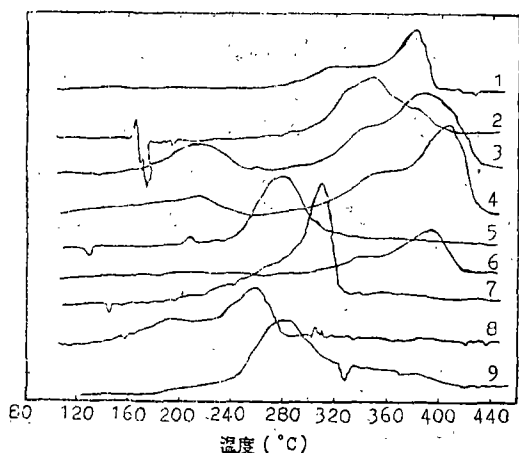


图2 各种处理材的DTG图谱

1-对照, 2-硼砂+硼酸, 3-尿素, 4-尿素+磷酸三乙酯, 5-磷酸铵+磷酸三乙酯, 6-磷酸三乙酯, 7-磷酸二氢铵, 8-磷酸, 9-硫酸铵

处理木材的热解峰顶向低温处移动, 属于这类的药剂有磷酸、磷酸二氢铵、磷酸+硫酸

铵、硫酸铵、硼砂+硼酸、硫酸铵+磷酸三乙酯。其中以磷酸移动峰温的作用最大, 峰温仅有257.0℃, 前移了118.9℃; 另一类阻燃剂使被处理木材的热解峰顶向高温处移动, 属于这类的药剂有尿素、磷酸三乙酯、尿素+磷酸三乙酯。

DTG曲线改变的类型按热解峰的形状差异也可划为两类: 第一类基本保持与未处理木材DTG图谱相似的有: 磷酸、尿素、磷酸三乙酯、磷酸三乙酯+尿素; 第二类改变了处理试样峰形的有: 硫酸铵、磷酸二氢铵、硼砂+硼酸、硫酸铵+磷酸三乙酯、磷酸+硫酸铵, 经此类药剂处理的木材, 其DTG图谱中肩峰消失, 代之以陡峭直线直达峰顶。而两类图谱都使C所占比例增大, B所占比例缩小, 亦即使缓和热解的木材量增加, 固相最终热解残重量增加。这一结果表明, 热解所产生的可燃性气体量必然减少。

表1 阻燃处理木材的热重分析

	对 照	硫酸铵	尿 素	磷 . 酸	磷酸三乙酯	磷酸二氢铵	硫酸铵+磷酸	磷酸三乙酯+硫酸铵	磷酸三乙酯+尿素	硼砂+硼酸
吸 药 量 (%)	0.00	8.92	11.52	12.28	11.71	9.78	10.62	10.04	12.20	9.11
峰 温 (℃)	375.9	275.8	391.0	257	389.6	307.4	260	277.4	403.7	349.3
峰温'移动 (℃)	0	100.1	+15.1	118.9	+11.7	68.5	115.9	98.5	+27.8	26.6
400℃ 残重 (%)	20.5	43.7	29.5	45.7	29.6	49.3	43.9	39.6	31.6	52.2
140℃ 失重 (%)	5.3	3.1	1.5	9.1	2.9	2.6	8.9	5.2	6.1	9.2
170℃ 失重 (%)	6.1	3.4	2.6	11.7	4.3	2.7	10.1	7.1	8.8	10.1
180℃ 失重 (%)	6.4	3.5	3.4	13.4	5.0	3.0	11.0	7.7	10.1	11.1

+为峰温向高温区移动; 其余均向低温区移动。

由表1可以看出, 不同的处理, 峰温的移动情况也不同。处理后400℃时的残重都有所增加, 以硼砂+硼酸最为显著(52.2%)。处理试样的吸药量大致接近, 且这些药剂在400℃时已被破坏: 有的脱水(如硼酸、磷酸、硼砂); 有的挥发(如磷酸三乙酯); 有的被分解(如铵盐)。因此, 药剂本身的热解残留物不可能导致表1内的明显差异。

在140℃、170℃及180℃时的失重可为正确地选择处理材的进一步加工利用的条件提供依据。尿素、磷酸三乙酯及铵盐均明显降低了木材的失重率; 磷酸和硼酸却加剧了

木材的热解损失, 经这类试剂处理的木材, 在干燥或进行其他加工利用时的温度均应受到严格的限制, 以防损害其机械强度。

2. 差热分析 (DSC)

未经处理的对照试样的DSC (图3) 出现三个明显的峰: I、II、III, 第I峰的峰温为125℃, 是以木材内水分蒸发为主所引起的吸热峰。在这一段干燥时间内, 木材的热分解缓慢。第II峰: 260—370℃, 为放热峰, 峰温为325℃。此峰对应着木材DTG的B区^[12], 是木材剧烈热解和燃烧所产生, 所产生的可燃性气体是维持木材有焰燃烧的主

要源泉,纤维素热解是该峰的主要构成部分。可燃性气体中有相当一部分是来自结晶区纤维素的热解。热解时配糖链断裂,聚合度迅速下降,链上的羰基和羧基数量明显增加。降解纤维素的进一步热解产生左旋葡聚糖(1,6脱水- β -D-吡喃葡聚糖),在气相中发生裂解和歧化,分解产物亦可进行某种缩聚反应,从而出现由气体、挥发性产物及木炭等构成的复杂混合物^[7]。半纤维素和木素的热变化也是构成第Ⅱ峰的部分原因。半纤维素的热稳定性差,剧烈热解范围为200—265℃,不可燃气体产量大而焦油产量小。半纤维素的脱乙酰基作用所产生的乙酸对纤维素的热解起到了催化作用,木素的脱水反应发生在200℃以上;在150—200℃, α , β -芳基-烷基-酯键裂解;300℃左右,酯侧链从芳香环中裂出^[10]。第Ⅱ峰是木材中纤维素、半纤维素和木素三个主要组分共同作用的结果,其中纤维素起主导作用。

木材DSC的第Ⅲ峰在375—420℃,峰温为403℃,对应着木材DTG的C区(图1),是木材组分剧烈热解后所形成产物(主要为固体)的继续热解和燃烧放热所致,也包括木素结构单元各种C-C键的断裂,是木材固相燃烧的主要来源。

阻燃剂对木材燃烧的作用可分为两类:一类是催化热解,使木材的剧烈热解峰峰温

下降,即使DSC第Ⅱ峰提前,并使峰的强度减弱,以抑制木材的有焰燃烧;另一类是使木材DSC的第Ⅱ峰前移或者峰强减弱,甚至消失,以抑制木材的固相燃烧。

磷酸能最有效地催化木材热解。酸通过向葡萄糖单元加 H^+ 而催化水解,形成不稳定的阳碳离子,阳碳离子重排又产生 H^+ ,使反应得以继续。催化木材热解改变了纤维素的热解途径,抑制了左旋葡聚糖的产生,使之向左旋葡酮糖转化^[7]并增加了炭量和减少了可燃性气体产量。可燃性气体产量减少表明磷酸可以作为滞焰阻燃剂,它在DSC图谱中的第Ⅱ峰峰温下降到243℃,且峰强度减弱。磷酸处理木材的第Ⅲ峰也向低温方向移动,降为350℃,峰强度减弱。这表明磷酸也能抑制固相燃烧。

磷酸+硫酸铵处理木材DSC的第Ⅱ峰峰温为256℃,第Ⅲ峰几乎消灭(图3),这说明对固相燃烧的抑制效果好。磷酸二氢铵处理木材DSC的第Ⅱ峰峰温为282℃,第Ⅲ峰也消失,表明磷酸二氢铵既可抑制气相反应也可抑制固相反应。在247℃时出现的新的吸热峰(图3),可能是由磷酸二氢铵的部分分解的吸热过程所引起。

硫酸铵处理材的DSC(图3),其第Ⅱ峰峰温为291℃,比对照材向前移动了34℃。硫酸铵受热分解出氨气而挥发,剩下的硫酸可催化木材的降解,并抑制气相反应。DSC图中在338℃开始了明显的放热过程,到430℃达到最大值。这说明硫酸铵对固相反应作用不大,抑制固相燃烧作用不明显。

硼砂+硼酸处理材DSC(图4)的第Ⅱ、Ⅲ峰相重叠,出现在300—400℃,其峰温在370℃,包括两个阶段反应的综合效果,说明二者混合既能抑制固相燃烧,也能抑制气相燃烧。

尿素处理材DSC(图5)在200℃出现吸热峰。在此温度范围内,尿素分解吸收大量的热,并释放出不燃气体。使木材在受热时温度上升速度减慢,在火源中难于点着。

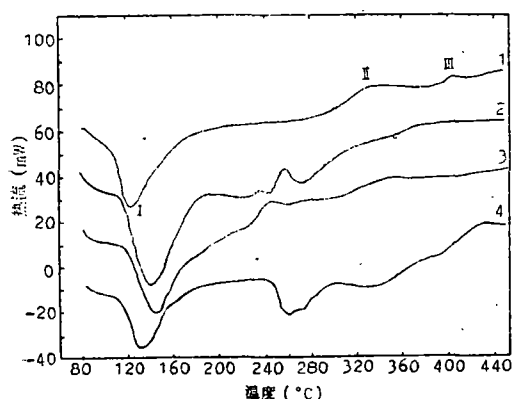


图3 未处理及处理木材的DSC图谱

1-对照, 2-磷酸+硫酸铵, 3-磷酸, 4-硫酸铵

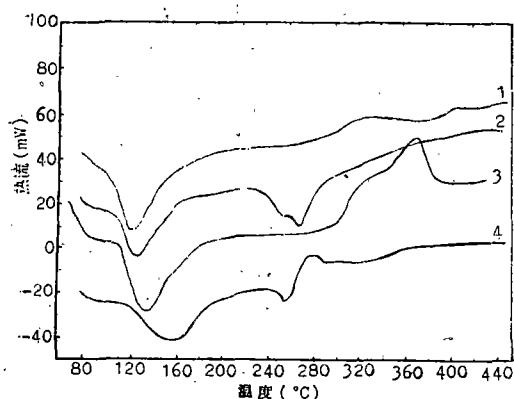


图4 未处理及处理木材的DSC图谱

1-对照, 2-硫酸铵+磷酸三乙酯, 3-硼砂+硼酸, 4-磷酸二氢铵

木材热解的第Ⅰ峰可能与尿素分解吸热峰相继出现。尿素处理材DSC的第Ⅱ、Ⅲ峰(放热峰)与纯尿素DSC(图6)的吸热峰正好对应, 相互抵销, 因此尿素处理材DSC未出现明显的放热峰。

图5中磷酸三乙酯处理材DSC的前部分与对照差别不大, 但峰强减弱。两种不同药剂的复合配方(如磷酸三乙酯+尿素)处理材的DSC并非由磷酸三乙酯与尿素单独处理材DSC相迭加而构成。关于复合配方的作用机理有待进一步研究。

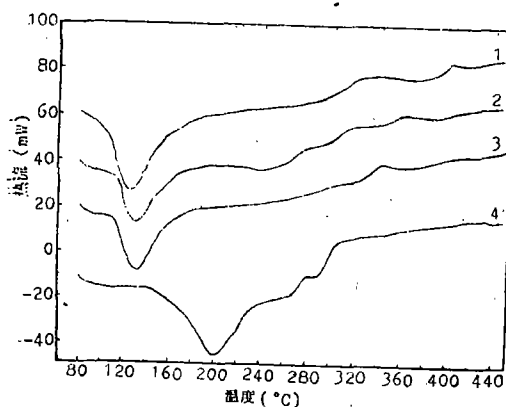


图5 未处理及处理木材的DSC图谱

1-对照, 2-磷酸三乙酯+尿素, 3-磷酸三乙酯, 4-尿素

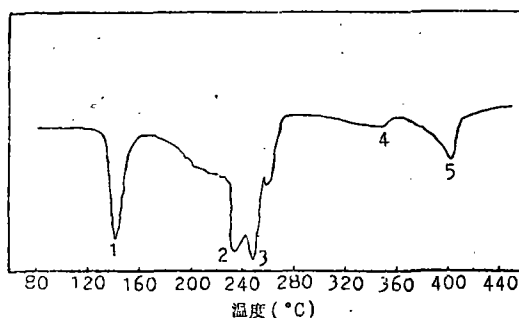


图6 纯尿素的DSC图谱

硫酸铵+磷酸三乙酯(图4)处理木材的DSC图谱与硫酸铵处理的(图3)基本一致, 磷酸三乙酯的作用未反映出来。

四、结论

TG和DTG分析结果表明, 磷酸、硫酸铵、磷酸二氢铵及硼砂+硼酸等无机阻燃剂都使木材的剧烈热解峰提前。此种催化热解过程, 推进了产炭。而产炭量的增加是以消耗可燃性气体和挥发性焦油为基础的, 也就是使碳水化合物热解初期产物朝着炭化的方向分解, 从而减少可燃性气体产量。木炭本身还可以阻碍热流并隔绝氧气, 从而起到阻燃作用。

尿素、磷酸三乙酯及尿素+磷酸三乙酯等有机阻燃剂的处理使木材的剧烈热解峰后移, 其作用机理不能仅用催化木材热解和推进产炭来解释, 应结合其它机理, 并进一步加以研究。

木材DSC谱一般出现三个明显的峰, 与燃烧放热过程有关的是第Ⅱ峰(峰温325°C)和第Ⅲ峰(峰温为403°C)。和未处理木材相比, 处理木材的DSC谱图都有变化, 据此可以分析不同阻燃剂对木材有焰燃烧和无焰燃烧的作用效果。

磷酸处理对抑制第Ⅱ、Ⅲ峰的效果明显, 可以作为有效的木材阻燃剂。尿素、磷酸三乙酯及尿素+磷酸三乙酯等有机阻燃剂对DSC谱变化的影响有所不同, 其原因有待进一步研究。

(责任编辑 张男男)

参考文献

- [1] Browne, F.L., 1963, reviewed and reaffirmed, For. Prod. Lab., For. Serv. U.S., No. 2136.
- [2] Levan, S.L., 1984, Chemistry of fire retardancy, chapter 14, "The chemistry of solid wood", American Chemical Society.
- [3] 薛恩钰, 曾敬修, 1988, 阻燃科学及应用, 国防工业出版社.
- [4] 刘正添, 1988, 木材改性工艺学, 北京林业大学.
- [5] 李余增, 1987, 热分析, 清华大学出版社.
- [6] Nassar, M.M., Mackay, C.D., 1985, Studies on the mechanical of flame retardation in wood, Wood and Fiber Science, 17 (4): 439-443.
- [7] Shafizadeh, F., 1984, The chemistry of pyrolysis and combustion, chapter 13, "The chemistry of solid wood", American Chemical Society.
- [8] 成俊卿主编, 1985, 木材学, 中国林业出版社.
- [9] 南京林产工业学院, 1980, 林产化学工业手册, 中国林业出版社.
- [10] Beall, F.C., 1971, DSC analysis of wood and wood components, Wood Sci. Technol., 5: 159-175.
- [11] Woo, J.K., 1987, Thermal degradation of wood treatment with fire retardants. — Part I, DSC Analysis, Holzforschung vol. 41, No. 5: 305-313.
- [12] 周雄志, 1990, 阻燃剂对刨花板性能的影响及其作用机理的初步探讨, 硕士学位论文. 北京林业大学.

Thermal analysis of wood treated with fire retardants

Zhou Xiongzhì Liu Zhengtian

(Beijing Forestry University)

Abstract Thermal analysis (included TG, DTG, and DSC) of untreated and treated wood was carried out to study the influence of fire retardants on the pyrolysis. The results of TG and DTG showed that the temperature range and the rate of weight losses of wood in the stage of severe thermal degradation were changed, and the weight of remains at temperature of 400°C was obviously increased when fire retardants were added. In temperature range of 20-450°C, in the DSC curve of untreated wood appeared three peaks corresponding to the three stages of pyrolysis. The position and shape of DSC curves were essentially changed by treating with fire retardants, that is, the combustion properties of wood were changed. Based on results, a primary explanation is offered on the mechanism of fire retardancy.

Keywords Thermogravimetric analysis, Differential thermogravimetric analysis, Differential scanning calorimetry, Pyrolysis, Combustion, Fire retardancy, Fire retardants