

磷氮系膨胀型阻燃剂阻燃性能的热重分析*



HU Y C

胡云楚^{1,2}, 刘元^{*}, 孙汉洲², 周莹², 吴志平¹, 袁光明¹

(1 中南林学院工业学院, 湖南长沙 410004

2 中南林学院应用化学研究所, 湖南株洲 412006)

摘要: 膨胀型阻燃体系因其高效低毒的特性而受到广泛的关注。研究了以二氨基双酚 A、三氯氧磷和三聚氰胺为原料合成磷酸胺类磷氮系膨胀型阻燃剂的反应条件, 并用热重分析和灼烧实验方法初步研究了它对杨木粉的阻燃特性。结果表明: 用乙醚作分散介质, 二氨基双酚 A、三氯氧磷、三聚氰胺的摩尔比为 1:3.8 回流时间 5 h 的条件下, 磷氮系膨胀型阻燃剂的得率较高、产品质量好; 热重分析表明, 杨木粉经磷氮系膨胀型阻燃剂处理后, 炭化阶段的峰温有所下降, 活化能减小, 速率常数变大, 残余炭量由 22.5% 增加到 36.3%, 增加比例达到 61.3%; 灼烧实验表明, 低于 230℃ 时, 经磷氮系膨胀型阻燃剂处理的杨木粉的灼烧失重大于对照样品, 而在高于 230℃ 以后, 阻燃处理杨木粉的灼烧残余质量大于对照样品; 经阻燃处理后 350℃ 残余量由 24.9% 增加到 38.4%, 比对照样增加 54.2%; 600℃ 残余量由 7.3% 增加到 22.3%, 比对照样增加 205%; 灼烧残渣为黑色泡沫炭层, 具有金属光泽。因此, 该阻燃剂在受热时能有效地促使木材形成更多的木炭, 并形成石墨样光泽的泡沫炭层。

关键词: 木材阻燃; 磷氮系膨胀型阻燃剂; 热重分析

中图分类号: TQ314.248 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)01-0061-05

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS ON FIRE RETARDANCE OF P-N INTUMESCENT FLAME RETARDANT

HU Yun-chu^{1,2}, LIU Yuan¹, SUN Han-zhou², ZHOU Ying², WU Zhi-ping¹, YUAN Guang-ming¹

(1 College of Industry of Central South Forestry University, Changsha 410004 China

2 Institute of Applied Chemistry of Central South Forestry University, Zhuzhou 412006 China)

Abstract Intumescent flame retardant is intensely concerned owing to its high efficiency and low toxicity. The synthesis conditions of phosphoryl amide type P-N intumescent flame retardant from diaminobisphenol A with phosphorus oxychloride and melamine were studied. The fire retardance of P-N intumescent flame retardant on poplar wood was studied by thermogravimetric analysis and burning test. The results showed that the yield of P-N intumescent flame retardant is high and the quality is optimal as the mole ratio of diaminobisphenol A, phosphorus oxychloride and melamine is 1:3.8 in ether for 5 h. The results by the thermogravimetric analysis showed that the peak temperature and activation energy in the charring step decreased and charcoal yield increased from 22.5% to 36.3%, or increasing rate of 61.3%, on poplar wood treated by P-N intumescent flame retardant. The results of the burning test showed that the burning weight loss of poplar wood treated by P-N intumescent flame retardant is higher than control under 230℃, while charcoal yield is higher than control over 230℃. Charcoal yield at 350℃ increased from 24.9% to 38.4%, or increasing rate of 54.2%, and the charcoal yield at 600℃ increased from 7.3% to 22.3%, or increasing rate of 205%, on poplar wood treated by P-N intumescent flame retardant. The burned residue is black foamed charcoal with metallic gloss, showing that the flame retardant can efficiently promote formation of charcoal from wood to form graphitized foam layer.

Key words flame retardant of wood; P-N intumescent flame retardant; thermogravimetric analysis

* 收稿日期: 2004-02-10

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (03JJ3063); 国家自然科学基金资助项目 (30471358, 30170754)

作者简介: 胡云楚 (1960-), 男, 湖南湘潭人, 教授, 博士生, 主要从事木材阻燃和纳米复合材料方面的研究; E-mail: hucsfu@163.com

* 通讯作者: 刘元, 博士生导师; E-mail: liuyuan60@hotmail.com

在火灾的高温下,膨胀型涂层的体积可增加几百倍,形成一个多孔炭层,而孔中则充满了不燃性气体,故可作为隔热和隔氧的屏障。膨胀型阻燃剂,主要由 3 个部分组成: 1) 酸源: 脱水剂,一般为无机酸或能在燃烧受热时原位生成酸的盐类,如磷酸、硫酸、硼酸、各种磷酸胺盐、硼酸盐和磷酸酯等物质; 2) 碳源: 成炭剂,一般为富含碳的多元醇化合物,如淀粉、糊精、季戊四醇、乙二醇、酚醛树脂以及三嗪衍生物等,在木材阻燃中也可利用木材中的碳水化合物作为碳源; 3) 气源: 发泡剂,一般为含氮化合物,如尿素、三聚氰胺、双氰胺、聚酰胺、脲醛树脂等^[1-4]。膨胀型阻燃剂遇火时,酸源放出无机酸,与碳源中的多元醇酯化,进而脱水炭化,粘稠的炭化产物在气源释放的惰性气体、反应产生的水蒸气及聚合物降解产生的小分子化合物等挥发物的作用下膨胀,形成微孔结构的炭层^[5]。这种多孔炭层具有隔热、隔氧、抑烟、防熔滴、使火焰自熄的作用。膨胀型阻燃剂克服了含卤阻燃剂在燃烧中烟雾大、多熔滴的缺点,克服了无机物阻燃剂由于添加量大对高分子材料力学性能、加工性能所带来的不良影响。因此膨胀型无卤阻燃技术被誉为阻燃技术中的一次革命,成为近年来阻燃剂研究领域中最为活跃的课题之一^[6-8]。

作者用二氨基双酚 A 与三氯氧磷和三聚氰胺反应合成磷酸胺类磷氮系膨胀型阻燃剂,根据木材阻燃的炭量增加理论,用热重分析和灼烧实验方法初步研究了它对杨木粉的阻燃特性。

1 实验部分

1.1 实验仪器

KDM 型调温电热套, 90-1 型恒温电磁搅拌器, WL-1 型显微熔点测定仪, 6511-A 型电动搅拌器, PE-2400 型元素分析仪, Spectrum One 红外光谱仪, Agilent 1100 Series LC/MSD 质谱仪, NOUA-300 核磁共振仪, DT-40 型热分析系统, 5-11 型箱式电炉, KSW 电阻炉温控制器。

1.2 实验方法

1.2.1 二氨基双酚 A 的合成 将双酚 A 用 25 °C 22% 的稀硝酸硝化为二硝基双酚 A, 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{C}$ 催化剂作用下用水合肼在乙醇溶剂中还原得到二氨基双酚 A。粗产品在 NaHSO_3 保护下用 HCl 溶液溶解, 进行重结晶。得率为 90%^[9-10]。

产物的结构表征: 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, 白色粉末, 熔点 250.0 °C。元素分析实验值(计算值)(%): C 72.21(72.55), H 6.92(7.31), N 11.12(11.28)。R(KBr 压片)(cm^{-1}): 3412, 3327, 2983, 1862, 1601, 1513, 1448, 1355, 1295, 1190。¹H NMR(CD_3SOCD_3 , δ): 1.443(6H 单峰、甲基峰), 4.314(4H 单峰、羟基峰、部分氢被氘取代), 6.261, 6.268, 6.288, 6.295(2H 四重峰), 6.401, 6.408(2H 二重峰), 6.489, 6.516(2H 二重峰), 8.711(2H 单峰、氨基峰、部分氢被取代)。¹³C NMR(CD_3SOCD_3 , 宽带去偶, δ): 31.009, 113.422, 114.154, 135.400, 141.567, 142.198。MS(m/z): M-1 负离子峰 257.0, 与文献报道^[11]值相符。

1.2.2 磷氮系膨胀型阻燃剂的合成 在 250 mL 三口瓶中加入 2.6 g(10 mmol) 二氨基双酚 A, 9.6 g(80 mmol) 三聚氰胺、100 mL 乙醚、8 mL 吡啶, 装上电动搅拌器, 加热回流 0.5 h, 加 3 mL(30 mmol) POCl_3 , 回流反应 5 h 后, 将反应液倒入水中, 过夜, 减压抽滤, 滤饼于 100 °C 烘干, 得 15.8 g 粗产品。

1.2.3 热分析实验 日本岛津 DT-40 热分析系统。气氛为静态空气, 升温速率 10 °C/min, 样品用量 5 mg。

1.2.4 灼烧实验 取 1 g 在研钵中研匀的混合试样(阻燃剂与杨木粉质量比为 1:9)于恒重的陶瓷坩埚中, 用金属架置于预先恒温的箱式电炉中, 在一定温度下灼烧 30 min。同时做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 磷氮系膨胀型阻燃剂的合成

经多次实验, 研究了物料配比、溶剂、催化剂、回流时间等多种因素对合成反应的影响。实验结果列入表 1。

结果表明, 用乙醚作分散介质, 二氨基双酚 A、三氯氧磷、三聚氰胺的摩尔比为 1:3:8 回流时间 5 h 的条件下, 阻燃剂的得率最高、产品质量较好。

2.2 磷氮系膨胀型阻燃剂用于杨木粉阻燃的热重分析

由 DT-40 热分析系统在静态气氛中测得的杨木粉和经磷氮系膨胀型阻燃剂处理的杨木粉的热重曲线列于图 1。

由图 1 可看出, 杨木粉和经磷氮系膨胀型阻燃剂处理的杨木粉在静态空气中的热分解过程明显地分为干燥阶段、炭化阶段和煅烧阶段。两条热失重曲线的前面部分基本上是重合的, 而在 350 °C 后经磷氮系膨胀型阻燃剂处理的杨木粉的残余质量明显高于对照样品。

木材的炭化阶段是木材热解产生可燃性气体的主要阶段, 也是木材的有焰燃烧阶段。因此, 木材的炭化阶段对木材的火势蔓延起着决定性作用。根据木材阻燃的炭量增加理论, 阻燃处理可以影响木材的热解过程, 通过阻燃剂的催化作用可能使木材在热解反应中形成更多的木炭和水分, 从而形成木材表面的木炭保护层, 并抑制木材的有焰燃烧^[12~14]。

由图 1 的热重曲线可以获得杨木阻燃处理前后的热解失重和峰温及木炭产量, 结果列于表 2。由表 2 可以看出, 经磷氮系膨胀型阻燃剂处理后的杨木粉, 炭化阶段的峰温有所下降, 残余炭量由 22.5% 增加到 36.3%, 增加比例达到 61.3%。

线性回归阻燃处理前后杨木粉热重曲线中炭化阶段的温度和失重百分率^[13~14], 可以求得最佳相关系数下的活化能 E 和指前因子 A , 并由此根据 Arrhenius 公式计算出 227 和 327 °C 的反应速率常数 k_{227} 和 k_{327} , 结果列于表 3。可见, 杨木粉经磷氮系膨胀型阻燃剂处理后炭化阶段的活化能减小, 速率常数变大, 同时残余炭量增加, 这表明磷氮系膨胀型阻燃剂促进了杨木粉的脱水成炭反应。

表 2 杨木热解过程的峰温和残余炭量

Table 2 Peak temperature and charcoal yield during poplar pyrolysis process

杨木粉 poplarwood powder	干燥阶段 drying step		炭化阶段 charring step			煅烧阶段 caking step
	失重 % weight loss	峰温 /°C peak temp	失重 % weight loss	峰温 /°C peak temp	残余炭量 % residual charcoal	峰温 /°C peak temp
对照 control	8.41	37	69.5	328	22.5	370
阻燃处理 flame retardant treated	8.41	40	54.6	323	36.3	374

表 3 杨木粉炭化过程的热力学方程和动力学参数

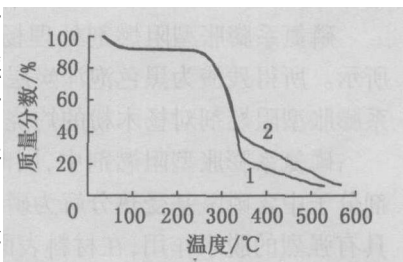
Table 3 Thermokinetic equations and parameters for pyrolysis process of poplar wood

杨木粉 poplarwood powder	热动力学方程 thermokinetic equation	r	E (kJ mol ⁻¹)	A /m in ⁻¹	k_{227} /m in ⁻¹	k_{327} /m in ⁻¹
对照 control	$V = 9.6 \times 109(1 - \alpha) \exp(-37891/T)$	0.9938	315	9.6×10^9	1.2×10^{-23}	3.6×10^{-18}
阻燃处理 flame retardant treated	$V = 7.4 \times 108(1 - \alpha) \exp(-34042/T)$	0.9998	283	7.4×10^8	2.0×10^{-21}	1.7×10^{-16}

表 1 合成条件对阻燃剂产量的影响

Table 1 Effects of the synthetic conditions on yield of P-N intumescent flame retardant

条件 conditions	阻燃剂产量 /g yield
0	2.5
三聚氰胺用量 dosage of melamine	
2.4 g	3.7
4.8 g	8.3
9.6 g	15.8
12.0 g	10.7
回流时间 refluxing time	
3 h	10.5
4 h	12.0
5 h	15.8
6 h	11.8
溶剂 solvents	
石油醚 petroleum ether	7.8
乙醚 diethyl ether	15.8
氯仿 chloroform	11.3
丙酮 acetone	0.1



1 原杨木粉 raw poplar wood powder 2 阻燃处理杨木粉 treated with P-N intumescent flame retardant

图 1 磷氮系膨胀型阻燃剂处理杨木粉的 TG 曲线

Fig 1 TG curves of poplar wood powder treated with P-N intumescent flame retardant

2.3 磷氮系膨胀型阻燃剂用于杨木粉阻燃的灼烧实验

热重分析是动态温度和样品用量只有 5 mg 的条件下的结果。为此, 进一步在箱式电炉中用 1 g 样品对阻燃处理前后的杨木粉在不同温度下进行了灼烧实验, 将实验所获残余杨木粉质量 W 对灼烧温度 T 作曲线, 见图 2。

分析图 2 可知, 灼烧实验的失重规律与热分析结果非常相似, 而且阻燃处理前后的失重差异更为明显。在 230 °C 以前, 经磷氮系膨胀型阻燃剂处理的杨木粉的灼烧失重大于对照样品, 而在 230 °C 以后, 阻燃处理杨木粉的灼烧残余量大于对照样品。经阻燃处理后 350 °C 的残余量由 24.9% 增加到 38.4%, 比对照样增加 54.2%; 600 °C 的残余量由 7.3% 增加到 22.3%, 比对照样增加 205%。这一结果, 很好地证明了木材阻燃的炭量增加理论: 阻燃剂能够改变木材燃烧的反应过程, 促进木材脱水, 使木材热降解的起始温度降低, 使木材的热解反应朝着木炭产量增加及可燃性挥发物产量减少的方向进行。

磷氮系膨胀型阻燃剂处理杨木粉灼烧残渣的数码照片, 如图 3 所示。所得残渣为黑色泡沫炭层, 具有石墨样的金属光泽, 可能磷氮系膨胀型阻燃剂对杨木粉的灼烧残炭具有石墨化作用。

磷氮系膨胀型阻燃剂中, 同时含有氮和磷两种阻燃元素。阻燃剂分子中含磷酰基受热分解为磷酸或聚偏磷酸, 成为阻燃剂的酸源, 具有强烈的脱水作用, 在材料表面形成石墨状炭化膜, 从而与空气隔绝; 同时氨基受热分解形成的 NH_3 、 N_2 、 H_2O 等不燃性气体成为阻燃剂的气源, 具有吸热、降温和稀释等作用, 脱出的水气吸收大量的热, 使温度降低, 从而达到阻燃目的; 木材中的纤维素和半纤维素等碳水化合物可以作为阻燃过程的碳源。在气相中, 存在 $\text{PO}\cdot$ 自由基, 能捕获 $\text{H}\cdot$ 自由基。磷氮系膨胀型阻燃剂具有难溶性, 在木材中具有不吸潮、耐淋洗、不起霜等优点^[1,3,8]。

3 结论

3.1 用乙醚作分散介质, 二氨基双酚 A、三氯氧磷、三聚氰胺的摩尔比为 1:3:8 回流时间为 5 h 的条件下, 磷氮系膨胀型阻燃剂的得率较高、产品质量好。

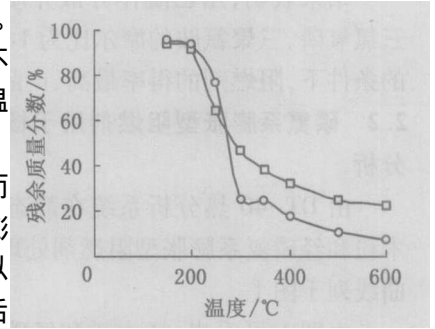
3.2 热重分析表明, 杨木粉经磷氮系膨胀型阻燃剂处理后, 炭化阶段的峰温有所下降, 炭化阶段的活化能减小, 速率常数变大, 残余炭量由 22.5% 增加到 36.3%, 增加比例达到 61.3%。热动力学分析表明, 杨木粉经磷氮系膨胀型阻燃剂处理后炭化阶段的活化能减小, 速率常数变大。灼烧实验表明, 低于 230 °C 时, 经磷氮系膨胀型阻燃剂处理的杨木粉的灼烧失重大于对照样品, 而在高于 230 °C 以后, 阻燃处理杨木粉的灼烧残余质量大于对照样品。经阻燃处理后 350 °C 的残余量由 24.9% 增加到 38.4%, 比对照样增加 54.2%; 600 °C 的残余量由 7.3% 增加到 22.3%, 比对照样增加 205%。这表明磷氮系膨胀型阻燃剂在木材受热时, 参与和改变了木材的热解反应过程, 留下更多的残余炭。

3.3 灼烧残渣为黑色泡沫炭层, 具有石墨样的金属光泽。

参考文献:

[1] 欧育湘. 有机阻燃剂最新进展 [J]. 现代化工, 1997 (4): 25-28.

[2] 汪志勇, 胡源, 吴勇, 等. 阻燃剂科学进展 [J]. 精细化工, 1996, 13(20): 31-34.



—○—原杨木粉 raw poplar wood powder
—□—阻燃处理杨木粉 flame retardant treated poplar wood powder

图 2 磷氮系膨胀型阻燃剂处理杨木粉的灼烧实验

Fig 2 Burning tests on poplar wood powder treated with P-N intumescent flame retardant

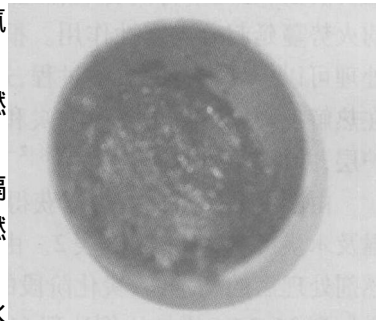


图 3 磷氮系膨胀型阻燃剂处理杨木粉灼烧残渣的数码照片

Fig 3 Digital photograph of charcoal from burning test of poplar wood powder treated with the retardant

- [3]张传梅. 非卤膨胀型阻燃剂研究发展 [J]. 河南化工, 1999 (3): 38- 39
- [4]彭治汉, 欧育湘. 1, 4-二 (5, 5-二甲基-1, 3-二氧杂己内磷酰亚胺基) 苯的合成 [J]. 精细化工, 1999 16(1): 20- 24
- [5]CAMINO G, COSTA L, MARTINASSO G. Intumescent fire retardant systems [J]. Poly Deg and Stab, 1989 23(3): 359- 376
- [6]张志龙, 古连宝, 郑梅梅, 等. 膨胀型无卤阻燃聚乙烯材料的研究 [J]. 塑料, 2000, 29(3): 15- 21.
- [7]高富业, 欧育湘. 新型磷氮阻燃剂三 (5, 5-二甲基-1, 3-二氧-2-磷杂环己烷-2-氧甲基) 胺的合成及应用 [J]. 精细化工, 1998 15 (2): 35- 38
- [8]肖新颜, 杨卓如, 陈焕钦. 膨胀型阻燃剂 (膨胀阻燃体系) 研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2000, 17(6): 369- 371.
- [9]龙春梅, 孙汉洲, 唐俊, 等. 2, 2-二 (4-羟基-3-硝基) 苯基丙烷的合成 [J]. 精细化工, 2002 19(7): 429- 430.
- [10]孙汉洲, 唐俊, 龙春梅, 等. 2, 2-二 (3-氨基-4-羟基) 苯基丙烷的合成 [J]. 吉林化工学院学报, 2002 19(3): 24- 26.
- [11]孙汉洲, 赵芳, 李永芳, 等. Pd/C催化合成 2, 2-二 (3-氨基-4-羟基苯基) 丙烷的研究 [A]. 第四届全国化工实用高新技术交流会暨协作网年年会会议论文集 [C]. 昆明: 2002 155- 158.
- [12]罗杰·罗维尔. 实木化学 [M]. 刘正添译. 北京: 中国林业出版社, 1988
- [13]胡云楚, 刘元. 酚类阻燃剂处理木材热解过程的热动力学研究 [J]. 林业科学, 2003 39(3): 116- 120
- [14]HU Y C, ZHOU P J, QU S S. TG-DTA studies on wood treated with flame retardants [J]. European Journal of Wood and Wood Products 2000 58(1- 2): 35- 38

《林产化学与工业》征稿简约

1 《林产化学与工业》由中国林业科学研究院林产化学工业研究所、中国林学会林产化学化工分会主办, 是供国内外有关科技工作者和专家阅读的专业学术刊物, 季刊, 1981年创刊。其宗旨是反映我国林产化学化工科学技术成就、报道学术研究成果、评述国际国内发展动向、促进学术交流。

2 本刊报道范围是可再生的木质、非木质森林资源化学与加工利用。主要为木材化学和制浆造纸, 松香、松节油化学和利用, 生物质原料热解及活性炭, 植物纤维原料水解及其产物, 植物多酚化学和利用, 林产香料、油脂、药物和生物活性物质、树木寄生产物以及其它森林天然产物的化学和加工利用; 现代生物技术及其在林产化学与工业中的应用; 林产化学工业的环境保护、资源保护和可持续发展、经济和企业的发展战略、规划和经验总结等。

3 来稿文责自负, 不得多投。署名顺序按对文章贡献大小排列。如作者不是同一单位, 可分别在姓名右上角标注 1、2 等, 并在作者单位前分别标上相应的序号, 全部接排, 单位之间用分号“;”隔开。

4 凡属实验研究报告的稿件, 需经作者所在单位推荐, 注意科技保密和尊重他人的科技成果。推荐信内容包括: 文章题名、作者姓名及其排序, 无泄密情况, 无一稿多投, 若为基金项目, 请给出基金名称及项目编号。

5 来稿如不符合上述要求, 本刊编辑部即退请作者修改后, 再行投稿。稿件如不便使用, 在 3 个月内回复作者; 对录用的稿件, 本刊参照中科院有关文件精神酌情收取发表费 (版面费); 论文一经刊登, 按篇酌付稿酬, 并赠送当期刊物 1 份、单行本 5 份。

6 为适应我国信息化建设需要, 扩大作者知识信息交流渠道, 本刊已加入《中国学术期刊 (光盘版)》、“万方数据——数字化期刊群”、“中文科技期刊数据库”和“台湾华艺思博网 (CEPS 中文电子期刊服务网)”。凡本刊发表的文章将有可能进入上述数据库并在互联网上运行, 其作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入上述数据库, 请在来稿时声明, 本刊将做适当处理。

7 文稿具体要求

7.1 基本要求 文稿务求内容充实, 论点明确, 文字精练, 数据可靠。题目应简洁、明确地反映研究成果的实质及特点, 字数不超过 20 字。研究论文、综述文章 (包括中、英文摘要, 图、表, 参考文献) 一般不超过 7 000 字, 研究简报限 1~ 2 个印刷页。关键词 3~ 5 个。来稿请用 A4 纸单面打印, 一式 2 份。

7.2 书写顺序 题目、作者姓名、单位、地址、邮政编码、中文摘要、关键词、中图分类号; 英文题目、作者姓名 (汉语拼音, 姓在前全大写, 名字中间加“-”, 外国人姓在前全大写, 名缩写, 不加缩写号)、单位、地址、英文摘要、关键词; 正文、致谢、参考文献。

7.3 摘要 论文摘要的基本要素包括研究的目的、方法、结果和结论。应具有独立性和自明性, 即不阅读全文, 就能获得必要的信息。中文摘要以 200~ 300 字为宜。本刊被国际上多种大型数据库收录, 英文摘要的质量显得尤为重要。要求内容具体, 语句通顺, 取消不必要的字句, 长度一般不超过 150 words。

7.4 正文层次标注 层次标题应简短明确, 各层次一律用阿拉伯数字连续编号, 不同层次的数字之间用下圆点“.”相隔, 最末数字后面不加标点, 如: “1”; “2. 1”; “3. 1. 2”, 一律左顶格。