

# 水基硫酸铵/磷酸二氢铵阻燃液的制备及应用研究

张旭\*, 王志, 王旭, 谢华

(沈阳航空航天大学安全工程学院, 辽宁沈阳110136)

**摘要:**水基型阻燃液是以水为分散介质,采用喷涂或浸渍等方式,使木材、织物或纸板等获得规定的燃烧性能的一种阻燃剂。以硫酸铵和磷酸二氢铵为原料,按质量比分别为9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8和1:9的比例混合制备水基阻燃液,然后利用其对皮革和地毯进行阻燃处理,再对经过阻燃处理和未处理的样品进行燃烧性能和热分解特性表征,结果表明,质量比为9:1的阻燃液对地毯的阻燃效果最好。

**关键词:**硫酸铵;磷酸二氢铵;阻燃液;制备;阻燃性能

中图分类号:TU545

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0115-03

## Synthesis and application of ammonium sulfate/ammonium dihydrogen phosphate fire retardant liquid

ZHANG Xu\*, WANG Zhi, WANG Xu, XIE Hua

(School of Safety Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

**Abstract:** Water-based fire retardant liquid is an additive flame retardant with water as the dispersion medium, which can endow the wood, fabric or cardboard with a prescribed burning performance by spraying or dipping methods. The fire retardant liquid is prepared by using nine mixtures of ammonium sulfate and ammonium dihydrogen phosphate, with the mass ratio of 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 and 1:9, respectively, and used to treat the footcloth and leather. Microcomputer differential thermal balance and CONE are used to analyze the modified footcloth and leather. The result shows that the fire retardant liquid with 9:1 mass ratio of ammonium sulfate and ammonium dihydrogen phosphate has best flame retardant effect.

**Key words:** ammonium sulfate; ammonium dihydrogen phosphate; fire retardant liquid; synthesis; flame retardant property

随着现代科学技术和人民生活水平的提高,装饰材料广泛应用于建筑内外墙装修以及车、船、飞机等内部装修。由于绝大部分装饰材料是可燃、易燃材料,所以在火灾发生时易造成重大人员伤亡和财产损失。因此,如何对可燃装饰材料进行阻燃处理使其满足实际需要的同时减小其火灾危险性,成为目前消防工程领域的研究重点<sup>[1-2]</sup>。水基阻燃液作为阻燃剂的一种具有广阔的市场空间。由于这类阻燃液具有价格低、使用方便、阻燃效果明显等优点,所以在很多可燃装饰材料中得到大量使用<sup>[3-5]</sup>。笔者制备9种不同的质量比水基硫酸铵/磷酸二氢铵阻燃液,使用其对常用的装饰材料地毯和皮革进行阻燃处理,对比研究经过阻燃处理和未阻燃处理材料的阻燃特性,从而为进一步研究水基阻燃液的制备及应用奠定基础。

## 1 实验

### 1.1 阻燃液及样品的制备

水基硫酸铵/磷酸二氢铵阻燃液由硫酸铵和磷酸二氢铵混合配制而成。将硫酸铵和磷酸二氢铵2种分析纯药品以质量比分别为9:1、8:2、7:3、6:4、

5:5、4:6、3:7、2:8和1:9的比例配制阻燃液,然后选择地毯和皮革进行阻燃浸泡处理,24 h后取出自然晾干作为表征样品。

### 1.2 样品的阻燃性能表征

使用微机差热天平(北京恒久科学仪器生产厂,HCT-1型)对样品进行差热-热重(DTA-TG)分析。在差热-热重分析中,地毯和皮革选取温度范围为50~750℃,升温速率都为10℃/min,实验样品的质量为8~10 mg。

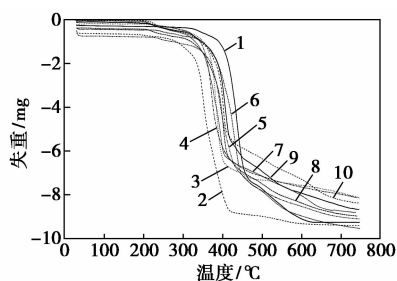
利用锥形量热仪(SZL-1型,南京上元分析仪器有限公司生产)对样品热释放速率(HRR)进行研究。实验样品的规格皆为100 mm×100 mm,并用0.025 mm的铝箔5面包裹,露出上表面,铝箔应伸出上表面3 mm<sup>[6]</sup>。为了对比不同阻燃处理材料在相同的条件下的热释放速率,所有的实验都选取热辐射通量为35 kW/m<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DTA-TG分析

#### 2.1.1 地毯

未阻燃处理和经过不同比例(硫酸铵与磷酸二氢铵质量比)阻燃处理地毯的TG曲线如图1所示。

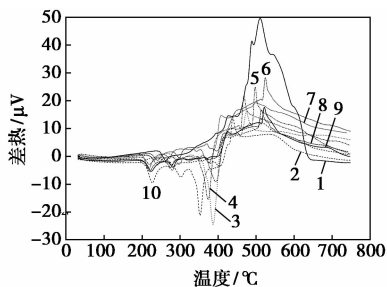


1—未处理;2— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=9:1$ ;3— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=8:2$ ;4— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=7:3$ ;5— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=6:4$ ;6— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=5:5$ ;7— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=4:6$ ;8— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=3:7$ ;9— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=2:8$ ;10— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=1:9$

图 1 未阻燃处理和经过不同比例阻燃处理地毯的 TG 曲线

由图 1 可知,经阻燃处理和未经阻燃处理的地毯在 310°C 以下几乎不发生明显变化,但在 310 ~ 460°C 之间发生明显失重。其中未经阻燃处理的地毯失重率达到 80%,经过阻燃处理的地毯失重率在 70% 左右。随着温度升高在 460°C 之后曲线趋于平缓。由此可见,经过阻燃处理后地毯的失重率有所降低,对地毯的阻燃性能有所提高。

未阻燃处理和经过不同比例(硫酸铵与磷酸二氢铵质量比)阻燃处理地毯的 DTA 曲线如图 2 所示。



1—未处理;2— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=9:1$ ;3— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=8:2$ ;4— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=7:3$ ;5— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=6:4$ ;6— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=5:5$ ;7— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=4:6$ ;8— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=3:7$ ;9— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=2:8$ ;10— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=1:9$

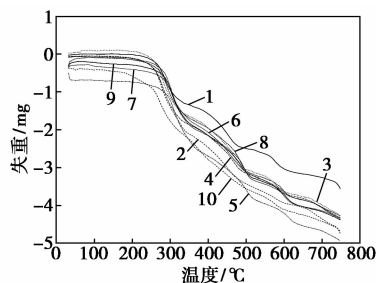
图 2 未阻燃处理和经过不同比例阻燃处理地毯的 DTA 曲线

由图 2 可知,未阻燃处理地毯在 190°C 以下几乎没有发生变化,在 190°C 以上 DTA 曲线为正值处于放热阶段,且在 520°C 时 DTA 曲线达到峰值(6.2  $\mu\text{V}/\text{mg}$ )。经过阻燃处理地毯的 DTA 曲线都非常接近,在 380°C 之下处于吸热阶段,在 360°C 时出现最大吸热峰值,硫酸铵与磷酸二氢铵质量比为

8:2 和 9:1 时,其吸热量最大。在 380°C 之上为放热阶段,且放热阶段曲线较平缓,都未高于未阻燃处理地毯,而且 DTA 峰值明显减小。由此可见,经过阻燃处理的地毯吸热量增加,放热量减小,材料的阻燃效果很明显。

### 2.1.2 皮革

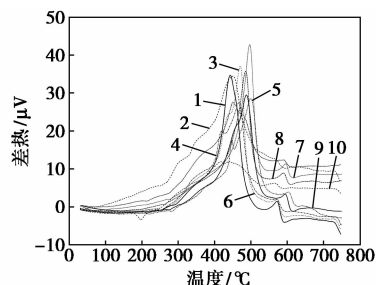
皮革的 TG 曲线如图 3 所示。由图 3 可知,未经阻燃处理皮革与经过阻燃处理皮革的失重率基本相同。从实验开始到 250°C 这一阶段并没有太大的失重,在 250°C 以后,所有的样品都呈同样的趋势开始失重,直到实验结束。



1—未处理;2— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=9:1$ ;3— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=8:2$ ;4— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=7:3$ ;5— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=6:4$ ;6— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=5:5$ ;7— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=4:6$ ;8— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=3:7$ ;9— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=2:8$ ;10— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=1:9$

图 3 未阻燃处理和经过不同比例阻燃处理皮革的 TG 曲线

皮革的 DTA 曲线如图 4 所示。由图 4 可知,未经阻燃处理皮革与经过阻燃处理皮革的 DTA 曲线差别并不是十分明显。所有的样品在 450 ~ 500°C 之间出现最大放热峰。综合皮革 TG-DTA 的实验结果说明,水基硫酸铵/磷酸二氢铵阻燃液对皮革的



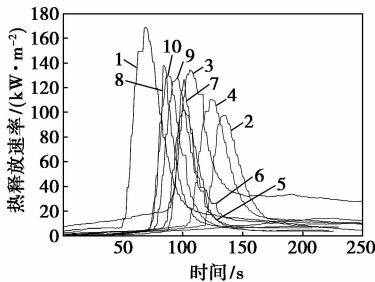
1—未处理;2— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=9:1$ ;3— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=8:2$ ;4— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=7:3$ ;5— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=6:4$ ;6— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=5:5$ ;7— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=4:6$ ;8— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=3:7$ ;9— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=2:8$ ;10— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=1:9$

图 4 未阻燃处理和经过不同比例阻燃处理皮革的 DTA 曲线

阻燃处理效果不明显。

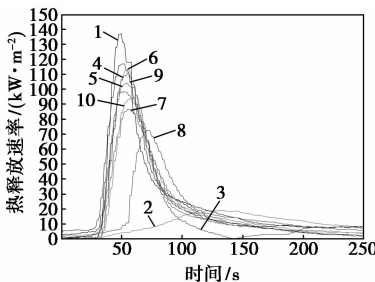
## 2.2 HRR 分析

在  $35 \text{ kW/m}^2$  热辐射通量下,未阻燃处理和经过不同比例(硫酸铵与磷酸二氢铵质量比)阻燃处理地毯的  $HRR$  曲线如图 5 所示。从图 5 中可以发现,未经阻燃处理地毯的  $HRR$  最高,达到  $170 \text{ kW/m}^2$ 。其余经阻燃处理地毯的  $HRR$  普遍有所降低,且热释放速率峰右移,说明经阻燃处理后地毯延迟点燃时间和热量释放,具有明显的阻燃效果。此外,经不同配比阻燃液处理的地毯,  $HRR$  也各不相同,其中硫酸铵与磷酸二氢铵质量比为 9:1 阻燃效果最好,热释放速率为  $94 \text{ kW/m}^2$ 。



1—未处理;2— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=9:1$ ;3— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=8:2$ ;4— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=7:3$ ;5— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=6:4$ ;6— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=5:5$ ;7— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=4:6$ ;8— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=3:7$ ;9— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=2:8$ ;10— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=1:9$

图 5 未阻燃处理和经过不同比例阻燃处理地毯的  $HRR$  曲线



1—未处理;2— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=9:1$ ;3— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=8:2$ ;4— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=7:3$ ;5— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=6:4$ ;6— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=5:5$ ;7— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=4:6$ ;8— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=3:7$ ;9— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=2:8$ ;10— $m(\text{硫酸铵}):m(\text{磷酸二氢铵})=1:9$

图 6 未阻燃处理和经过不同比例阻燃处理皮革的  $HRR$  曲线

在  $35 \text{ kW/m}^2$  热辐射通量下,未阻燃处理和经过不同比例阻燃处理皮革的  $HRR$  曲线如图 6 所示。由图 6 可知,未经阻燃处理皮革的  $HRR$  最高,

达到  $137 \text{ kW/m}^2$ ,经阻燃处理皮革的  $HRR$  都低于  $137 \text{ kW/m}^2$ 。其中,硫酸铵与磷酸二氢铵质量比为 9:1 的  $HRR$  数值差距最大,热释放速率为  $20 \text{ kW/m}^2$ 。由此可见,其阻燃效果最好,其余相对于未经阻燃处理的皮革来说,经过阻燃处理皮革的阻燃效果不是特别的明显。

## 3 结论

通过浸渍的方式阻燃处理地毯和皮革 2 种样品,并对其进行阻燃性能表征,得出以下结论:

(1)对于不同试样,在经过不同比例的阻燃液处理之后,其阻燃效果也各不相同。从 TG-DTA 曲线分析可知,水基硫酸铵/磷酸二氢铵阻燃液对地毯的阻燃效果比较明显,对皮革的阻燃效果不是很明显,原因是皮革为人造皮革,表面包有一成致密的薄膜,使阻燃液未能渗透到其内部,未能完成阻燃处理,所以,阻燃效果不佳。

(2)在相同的辐射能量下,未经阻燃处理的地毯和皮革的热释放速率分别为  $170 \text{ kW/m}^2$  和  $140 \text{ kW/m}^2$ 。同种材料在经过不同比例的阻燃液处理后的  $HRR$  也各不相同,地毯在  $94 \sim 170 \text{ kW/m}^2$  之间,皮革在  $20 \sim 140 \text{ kW/m}^2$  之间。材料热释放速率越大,反馈给样品表面的热量就越多,从而使得材料的热裂解速度越快,因此产生更多的挥发性可燃物,火焰传播也相应加快,最后火灾危险性也就越大。所有的样品在经过阻燃处理之后,  $HRR$  都有所降低,但与皮革相比,水基硫酸铵/磷酸二氢铵阻燃液对地毯的阻燃效果更明显。

(3)综合 TG-DTA 和 CONE 的实验结果,水基硫酸铵/磷酸二氢铵质量比为 9:1 的阻燃液对地毯阻燃效果最好;但是,水基硫酸铵/磷酸二氢铵阻燃液对皮革阻燃效果不明显。

## 参考文献

- [1] 杨忠兵,顾爱军,张宇航. 阻燃聚酯的现状与展望[J]. 现代化工,2012,32(11):27-30.
- [2] 欧育湘,房晓敏. 国际阻燃剂市场特点和发展动向[J]. 现代化工,2006,26(5):63-66.
- [3] 薛思强,李博,冯珂星. 水基型阻燃处理剂的特性及应用[J]. 消防技术与产品信息,2006,8:24-26.
- [4] 郑锦,傅勤勇,孟繁茂. 某阻燃液对木质结构房屋应用探讨[J]. 消防科学与技术,2012,31(12):1207-1209.
- [5] 马铭磊. 改性胍基脲磷酸盐阻燃浸渍纸板研究[J]. 消防科学与技术,2009,28(12):932-933.
- [6] GB/T 16172—2007,建筑材料热释放速率试验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008. ■