

植酸脲基脲的合成及其对木材的阻燃

郑书清 张益 穆佳鑫 王永娟 王奉强 张志军

Preparation of amidinourea phytate and its flame retardant effect on wood

ZHENG Shuqing, ZHANG Yi, MU Jiaxin, WANG Yongjuan, WANG Fengqiang, ZHANG Zhijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240430.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型磷氮阻燃剂TGICA-DOPO的合成及其对乙烯基酯树脂阻燃性能的影响

Preparation of a novel flame retardant TGICA-DOPO and its effects on the properties of vinyl ester resin

复合材料学报. 2018, 35(7): 1731-1737 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171026.002>

微波辅助法制备镁合金的植酸镁/羟基磷灰石复合涂层及其耐蚀性能

Preparation and corrosion resistance of magnesium phytic acid/hydroxyapatite composite coating on Mg alloy by microwave assisted method

复合材料学报. 2017, 34(12): 2819-2825 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170320.002>

有机蒙脱土协同含磷木质素基成炭剂阻燃聚乳酸

Synergistic effect of organic montmorillonite and lignin-based charring agent with phosphorus on flame retardant poly(lactic acid)

复合材料学报. 2019, 36(1): 60-68 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180428.003>

磷氮复合阻燃环氧树脂的制备及其阻燃性能

Preparation and performance of flame-retardant epoxy resin composite containing phosphorus and nitrogen

复合材料学报. 2020, 37(11): 2707-2717 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200319.003>

二乙基次磷酸铝和埃洛石纳米管协效阻燃尼龙66的制备及性能

Preparation and properties of synergistic flame retardant nylon 66 with aluminium diethyl phosphate and halloysite nanotubes

复合材料学报. 2020, 37(10): 2386-2393 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190902.003>

微胶囊Mg(OH)₂的合成及其对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的阻燃作用

Synthesis of microencapsulated Mg(OH)₂ and its flame retardant effect on ethylene-vinyl acetate copolymer

复合材料学报. 2018, 35(7): 1754-1761 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170905.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240430.002

植酸脒基脲的合成及其对木材的阻燃

郑书清, 张益, 穆佳鑫, 王永娟, 王奉强, 张志军*

(东北林业大学 材料科学与工程学院(生物质材料重点实验室), 哈尔滨 150040)



分享本文

摘要: 植酸 (Phytic acid, PA) 是一种极具潜力的磷系水性生物基阻燃剂, 但其单独处理木材存在 PA 易流失、燃烧烟释放量大等问题, 通过与其他氮、硼系阻燃剂复配, 可在一定程度上减缓上述问题。然而, 由于 PA 酸性较强, PA 及其复配阻燃剂处理木材时会造成木材降解, 进而影响其力学强度。以 PA 和双氰胺为原料合成了一类新型磷氮阻燃剂——植酸脒基脲 (Amidinourea phytate, AUP)。利用 FTIR、XRD、XPS 及 TG 等手段对 AUP 阻燃剂理化特性进行了表征。采用 TG、Py-GC/MS、氧指数测定仪、CONE 等研究了 AUP 对杨木热解及燃烧行为的影响, 探究了其阻燃机制。结果表明: AUP 阻燃材在较低的增重率 (8.73wt%) 下表现出优异的阻燃及抑烟性能, 优于增重率为 14.8wt% 的 PA 阻燃材, 且抗流失性较好; AUP 阻燃材的极限氧指数 (LOI) 值为 34.8%, 较未处理材提高了 54.0%; 总释热量和总生烟量分别降低了 57.7%、65.7%, 成炭率提高了 148%, 残炭结构更为密实, 具有凝聚相与气相协同阻燃效果。此外, AUP 阻燃材冲击强度比未处理材提高了 58.5%, 而 PA 阻燃材则下降了 29.2%。

关键词: 木材阻燃; 植酸脒基脲; 植酸; 阻燃机制; 磷氮协同效应

中图分类号: S781.73; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)01-0474-15

Preparation of amidinourea phytate and its flame retardant effect on wood

ZHENG Shuqing, ZHANG Yi, MU Jiaxin, WANG Yongjuan, WANG Fengqiang, ZHANG Zhijun*

(College of Materials Science and Engineering (Key Laboratory of Biomass Materials Science and Technology, Ministry of Education), Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Phytic acid (PA) is a very promising phosphorus-based aqueous bio-based flame retardant, but its treatment of wood alone has problems such as easy loss of PA and high release of combustion smoke. This challenge can be mitigated to some extent by compounding with other nitrogen and boron flame retardants. However, due to the strong acidity of PA, PA and its complex flame retardants used in wood fire-retardant treatment may cause wood degradation, which in turn affects its mechanical strength. In this study, a new type of phosphorus-nitrogen flame retardant, amidinourea phytate (AUP), was synthesised from PA and dicyandiamide. The physicochemical properties of AUP was characterised using FTIR, XRD, XPS and TG. The effects of AUP on the pyrolysis and combustion behaviours of poplar wood were investigated by TG, Py-GC/MS, limiting oxygen index (LOI) tester and CONE, and the flame retardant mechanism was explored. The results showed that the AUP flame retardant wood showed excellent flame retardant and smoke suppression properties at a lower mass gain rate (8.73wt%) than the PA flame retardant wood with a mass gain rate of 14.8wt%, and the loss resistance was better; The LOI value of the AUP flame retardant wood was 34.8%, which was 54.0% higher than that of the untreated wood; The total heat release and total smoke production were reduced by 57.7% and 65.7% respectively, and the char formation rate was increased by 148%, and the residual char structure was denser, with the effect of cohesive phase and gas phase. In addition, the

收稿日期: 2024-02-27; 修回日期: 2024-04-16; 录用日期: 2024-04-20; 网络首发时间: 2024-04-30 15:47:08

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240430.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (31890773; 31670570)

National Natural Science Foundation of China (31890773; 31670570)

通信作者: 张志军, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为生物质及其复合材料的制备、生物质复合材料热化学转化及材料阻燃

E-mail: zzj_1003@163.com

引用格式: 郑书清, 张益, 穆佳鑫, 等. 植酸脒基脲的合成及其对木材的阻燃 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 474-488.

ZHENG Shuqing, ZHANG Yi, MU Jiaxin, et al. Preparation of amidinourea phytate and its flame retardant effect on wood[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 474-488(in Chinese).

impact strength of AUP flame retardant wood increased by 58.5% compared with that of untreated wood, while that of PA flame retardant wood decreased by 29.2%.

Keywords: wood flame retardant; amidinium urea phytate; phytic acid; flame retardant mechanism; phosphorus-nitrogen synergy effect

木材是一种可持续的、环保的自然资源，在四大建筑材料——水泥、钢铁、木材、塑料中，它是唯一可再生利用的循环经济材料^[1-3]，而如何克服木材的易燃性依然是一个关键性挑战。国内外学者对木材阻燃开展了大量的研究工作，含氮、磷、硫、硼等元素水性阻燃剂为目前的木材阻燃剂主流^[4]。其中，磷系阻燃剂阻燃效率高，对材料的性能和使用寿命影响小，还能有效阻碍材料的复燃^[5]，这使其备受青睐。此外，多种类型阻燃剂复配使用^[6-10]，不仅可弥补单一阻燃剂的不足，同时也能达到一定的协同阻燃效果。聚磷酸铵(APP)是一种传统无机磷-氮系阻燃剂，已被广泛用于塑料及木材的阻燃^[11]。然而，用于阻燃木材的APP通常聚合度低，水中溶解度高，用其处理后的阻燃材料抗流失性差，不仅会影响阻燃材料的耐久性，同时，水溶性的磷、氮流失也会引起水体环境富营养化的潜在危险^[9]。

植酸(PA)作为一种天然的生物基阻燃剂，主要来源于土壤及植物的果实和种子，具有磷含量高、绿色环保的优势，在材料的应用中潜力巨大^[12-13]。Costes等^[14]将植酸与木质素进行组合，获得了一种生物基阻燃体系；王冬等^[15]以植酸为阻燃剂，通过层层自组装聚合物表面沉积阻燃涂层，获得了令人满意的阻燃及抑烟效果；Li等^[16]采用PA、水解胶原蛋白和甘油以3:1:1的体积比组成水溶性阻燃剂，处理后的木材能同时实现凝聚相和气相阻燃，残炭率显著提升，对热释放有较好的抑制作用；吴宇晖等^[17]将PA与三聚氰胺复配用两步浸渍法处理木材，有效减少了阻燃木材的热释放和烟释放^[18-19]。

然而，由于PA较强的酸性，其单独或复配处理木材时会造成木材的部分降解，进而降低阻燃木材的力学强度^[14]。因此，本研究旨在保证阻燃

性能的同时，改善单独应用植酸时的负面影响，利用酸碱成盐反应，以植酸和双氰胺(DCD)为主要原料，通过调控原料摩尔比、制得了酸碱度与木材基体匹配的新型阻燃剂植酸脲基脲(AUP)。与PA相比，AUP阻燃剂含有氮元素，可充分发挥P-N协同效应，提高阻燃效率。综合利用红外光谱、X射线衍射、X射线光电子能谱、热重分析等手段对AUP阻燃剂化学结构、结晶特性、热稳定性等进行了表征，并推测了AUP的合成机制。在此基础上，用15wt% AUP水溶液浸渍杨木得到AUP阻燃材料，并利用扫描电子显微镜、万能力学试验机、极限氧指数测定仪、锥形量热仪、热重分析仪、热裂解气质联用仪等仪器研究了AUP处理对杨木的力学性能、阻燃性能、热解特性等的影响，探究了其阻燃机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

植酸溶液(分析纯，质量分数60wt%)，上海毕得医药科技股份有限公司；双氰胺(分析纯，质量百分数99wt%)，上海麦克林生化科技有限公司；去离子水；无水乙醇(分析纯)；杨木，产自东北大青杨。

1.2 植酸脲基脲的制备

在250 mL三颈烧瓶安装搅拌装置、回流冷凝管和温度计，将双氰胺、去离子水按照表1的比例加入烧瓶中，在95~100℃下油浴加热使双氰胺溶解，随后加入定量的植酸升温至100~105℃反应，随着反应进行，植酸被不断消耗，pH值不断上升直至基本不随时间变化。反应终点可由pH值的变化来判定。反应完成后，将反应液在85~90℃下旋蒸至含水量低于5%，旋蒸结束后用无水乙醇洗涤过滤得灰白色固体，于80~90℃下

表 1 植酸脲基脲 (AUP) 的合成配方
Table 1 Formulation of amidinourea phytate (AUP)

Ingredients	DCD/g	PA/mL	Molar ratio (PA to DCD)	H ₂ O/mL	^a pH
AUP-6	12.6	27.6	1 : 6	10.4	3.52
AUP-9	18.9	27.6	1 : 9	21.4	4.34
AUP-12	25.2	27.6	1 : 12	32.1	5.39

Notes: ^apH value is tested after reaction at 25℃; PA—Phytic acid; DCD—Dicyandiamide.

干燥至恒重, 得到不同配比的 AUP- x , 其中 x 代表不同反应配比, AUP-6 即 PA : DCD=1 : 6 (摩尔比) 所得反应产物, AUP-9 即 PA : DCD=1 : 9 (摩尔比) 所得反应产物, AUP-12 即 PA : DCD=1 : 12 (摩尔比) 所得反应产物。

1.3 AUP 阻燃杨木的制备

试件加工尺寸: 极限氧指数、抗冲击力学试件为 80 mm×10 mm×5 mm (径向×弦向×轴向); 抗弯曲力学试件为 100 mm×13 mm×5 mm (径向×弦向×轴向); 锥形量热仪测试试件为 100 mm×100 mm×10 mm (径向×弦向×轴向)。

阻燃剂溶液配制: 将 PA 及 AUP 阻燃剂分别溶解于去离子水中, 室温下磁力搅拌 1 h 后配成质量分数均为 15wt% 的阻燃剂溶液待用。

阻燃杨木制备: 将上述不同规格的木材试样分为 3 组, 分别用去离子水、15wt% 的 PA 溶液、15wt% 的 AUP 溶液浸渍 2 h 后, 取出后用去离子水冲洗 3 次, 干燥至恒重并记录其质量。即得到未处理材 (Control)、PA 阻燃材 (PA/wood) 和 AUP 阻燃材 (AUP/wood)。

阻燃杨木的抗流失性试验: 将已知载药量 (y_1) 的绝干阻燃试件浸没在 25℃ 的去离子水中, 每 2 h 更换一次水, 循环 4 次共计 8 h; 浸渍试验结束后将试件放置于室温下气干 24 h, 然后将试件干燥至恒重, 称重并计算其载药量 (y_2)。PA 阻燃材和 AUP 阻燃材抗流失性试验后所得试件分别为 W-PA/wood、W-AUP/wood。

1.4 性能测试与表征

测试中所用木材增重率 (WPG) 计算方法如下式所示^[20]:

$$\text{WPG} = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_0 和 M 分别为阻燃剂浸渍处理前后木材试样的烘干质量 (g)。

根据国标 LY/T 2490—2015^[20], 利用恒温恒湿箱 (上海一恒科学仪器有限公司, LHS-250SC 型) 对 PA、AUP 阻燃材进行吸湿性测试。阻燃材试件的抗吸湿率 (ε) 计算方法如下式所示:

$$\varepsilon = \frac{M_C - M_T}{M_C} \times 100\% \quad (2)$$

式中, M_C 和 M_T 分别为未处理材和阻燃材试样在温度为 (20±2)℃、相对湿度为 (65±5)% 时的吸湿稳定含水率 (%)。

抗流失性测试参照美国木材保护协会标准 AWPA E11-06^[21], 阻燃剂的抗流失率 (I) 计算公式如下所示:

$$I = \frac{y_2}{y_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: I 为抗流失率 (%); y_1 、 y_2 为抗流失试验前后试件的载药量 (kg/m³)。

采用傅里叶变换显微红外光谱仪 (FTIR, 美国 Thermo Scientific, Nicolet iN10) 对 PA、DCD 及 AUP- x 的粉末样品进行红外测试。

采用 X 射线光电子能谱 (XPS, 美国 Thermo Scientific, Escalab 250Xi) 对 AUP- x 粉末样品的元素组成及化学价态进行测试, 使用 Al K_α 辐射源。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, SmartLab-SE, 日本理学) 对 AUP 粉末样品的结晶特性进行测试, 扫描范围为 5°~80°, 对样品的扫描速度设定为 8°/min。

采用扫描电子显微镜及能量色散 X 射线光谱 (SEM-EDS, 美国 Thermo Scientific, Apreo S HiVac) 对 AUP 的微观形貌及未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材锥形量热测试后试样残炭微观形貌及元素组成进行分析。在拍摄电镜图像前先对材料进行喷金处理增加其导电性, 加速电压为 5 kV。

采用热重分析仪 (TG, 德国耐驰, TG209F1) 对 AUP- x 样品、未处理材、PA 处理材、AUP 处理材在 N₂ 及空气下的热稳定性进行测试。每组样品称取 5~10 mg, 均以 10℃/min 的升温速率升温至 800℃, N₂、空气流速均为 40 mL/s。

采用氧指数测试仪 (LOI, 北京智德创新仪器, JF-3A) 根据国标 GB/T 2406.2—2009^[22] 规定进行 LOI 值测试。

采用简支梁冲击试验机 (承德精密试验机有限公司, XJ-50G)、微机控制电子万能试验机 (深圳瑞格尔仪器有限公司, RGT-20A) 对未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材的物理力学性能进行测试, 根据国标 GB/T 1043.1—2008^[23] 对木材冲击性能进行测试, 根据标准 ASTM D790-03^[24] 进行木材抗弯性能的测定。每组测试至少 10 个试件, 取平均值为最后的测试结果。

采用锥形量热仪 (CONE, 英国 FTT, FTT-00007) 根据 ISO 5660-1^[25] 进行未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材及抗流失性测试后的阻燃材的阻燃性能测试, 测试过程中热辐射功率为 50 kW, 每组样品 3 次测试, 并对关键数据求取平均值。

采用热裂解-气相色谱/质谱联用仪 (Py-GC/MS, 美国 Agilent Technologies) 在氦 (He) 气环境下对未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材粉末样品 (约 0.3 mg) 在 500℃ 时热解挥发物组成进行测试。根据 NIST 标准谱库进行定性和半定量分析, 产物匹配度要求为 68 以上。

2 结果与讨论

2.1 AUP-x 的溶解特性

合适的溶解度对于水溶性阻燃剂浸渍处理十分关键。不同温度下 (25~100℃) AUP-x 的溶解度的变化如图 1 所示, 它们均呈现出室温下难溶/不溶、随温度升高溶解度逐渐增大的趋势。其中 AUP-6 在 85℃ 时的溶解度为 18.32 g/100 g H₂O, AUP-9 在 85℃ 时溶解度数值为 15.87 g/100 g H₂O。AUP-12 的溶解度随温度变化不大, 85℃ 时的溶解度为 6.21 g/100 g H₂O, 溶解度较低。

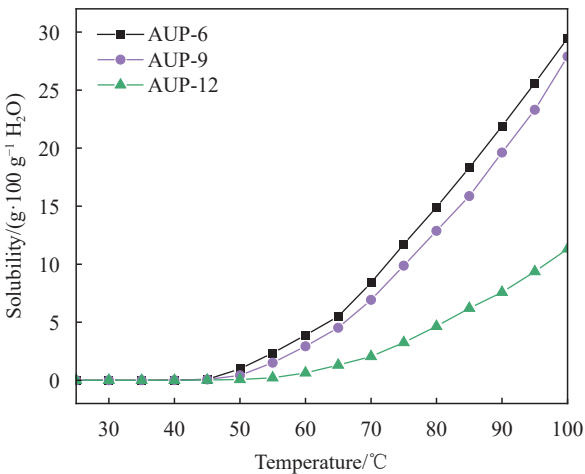


图 1 AUP-x 的溶解度变化曲线

Fig. 1 Solubility change curves of AUP-x

2.2 AUP-x 结构表征

图 2(a) 给出了 DCD、PA、AUP-x 样品的 FTIR 图谱。在双氰胺的 FTIR 图谱中, 3 500~3 100 cm⁻¹ 处的两个尖的吸收峰 (灰色区域) 为 N—H 的伸缩振动吸收, 2 156 cm⁻¹ 为 C≡N 的伸缩振动吸收峰^[26], 1 690 cm⁻¹、1 315 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归因于 C=N 及 C—N 的伸缩振动吸收^[27-28]; 在植酸的 FTIR 图谱中, 3 000~3 500 cm⁻¹ 处的宽吸收 (红色区域) 为 O—H 的伸缩振动产生, 1 150、1 005 cm⁻¹ 附近的吸收峰归因于 PA 分子中 P=O^[29-30]、P—O^[31-32] 结构的伸缩振动吸收; 而在 AUP-x 的 FTIR 图谱内, 出现在 1 758 cm⁻¹、1 301 cm⁻¹ 处的吸收, 分别对

应酰胺结构中 C=O、C—N 的伸缩振动吸收峰^[33], 1 526 cm⁻¹ 及 1 150 cm⁻¹ 处分别为 N—H 的弯曲振动和 P=O 的伸缩振动吸收峰^[34]。AUP-x 中未出现 C≡N 的吸收峰, 却出现了 C=O 及 N—H 的吸收峰, 这是由于在强酸性条件下, 双氰胺分子结构中的氰基发生水解反应生成酰胺结构。

图 2(b) 为 AUP-x 的 XRD 图谱。其中 AUP-6、AUP-9 在 2θ=18.6°、23.7° 均出现了明显尖锐的结晶峰, 为结晶体。此外, AUP-9 还存在 (012)、(122)、(212) 晶面的衍射峰分别位于 26.6°、32.7°、33.4° 处, 而且峰形尖锐, 强度较高, 表明 AUP-9 具有较完整的晶型和较高的结晶度。而 AUP-12 并未出现上述衍射峰, 且其曲线表现为非晶态, 即无定型体。

为进一步明确 AUP-x 中的元素组成及其化学价态, 对样品进行了 XPS 分析, 其表面元素构成及原子比如表 2 所示。AUP-x 中 N、P 元素分别来源于 DCD 与 PA, 故 AUP-6、AUP-9、AUP-12 N/P 比的理论值分别为 4.00、6.00、8.00, 而其实际的 N/P 分别为 4.29、6.09、7.02。低 DCD 用量合成的 AUP-x, 尤其是 AUP-9 的 N/P 与理论值较为接近, 说明 1 mol PA 与 9 mol DCD 能够定量反应。而高 DCD 用量合成的 AUP-12 的 N/P 低于理论值, 这说明实际反应过程中 1 mol PA 分子较难与 12 mol 脒基脲分子成盐。此外, 从 AUP-x 的 C1s 能谱 (图 2(c)) 和 N1s 能谱 (图 2(d)) 可知, AUP-x 中 C 的存在形式包括 C—O (289.29 eV)、C=O (287.60 eV)、C—N (286.42 eV)、C—C/C—H (284.40 eV), N 的存在形式包括 C—N (401.98 eV)、NH₃⁺ (400.87 eV)、NH₂ (400.10 eV)、C=N (399.06 eV)^[35]。其中 C=O 的存在进一步证明了强酸环境下 DCD 水解生成脒基脲, 而 NH₃⁺ 基团的出现表明脒基脲分子与植酸发生了反应, 形成了脒基脲植酸盐。

综合以上表征与分析结果, 植酸脒基脲的合成原理 (以 AUP-9 为例) 推测如图 3 所示。DCD 溶于水后, 在强酸性环境下, 其中的氰基与水发生加成反应后, 进一步异构化为胍基甲酰胺 (FTIR 及 XPS 的表征结果均证明了酰胺结构的存在), 即脒基脲。脒基脲进一步与 PA 发生酸碱反应成盐, 这可由 AUP-x 中 O—H 伸缩振动吸收峰强度大幅度降低 (与 PA 相比) 得到证实。

2.3 AUP-x 的热解特性

图 4 为 AUP-x 在 N₂ 气氛下的热重 (TG) 及微

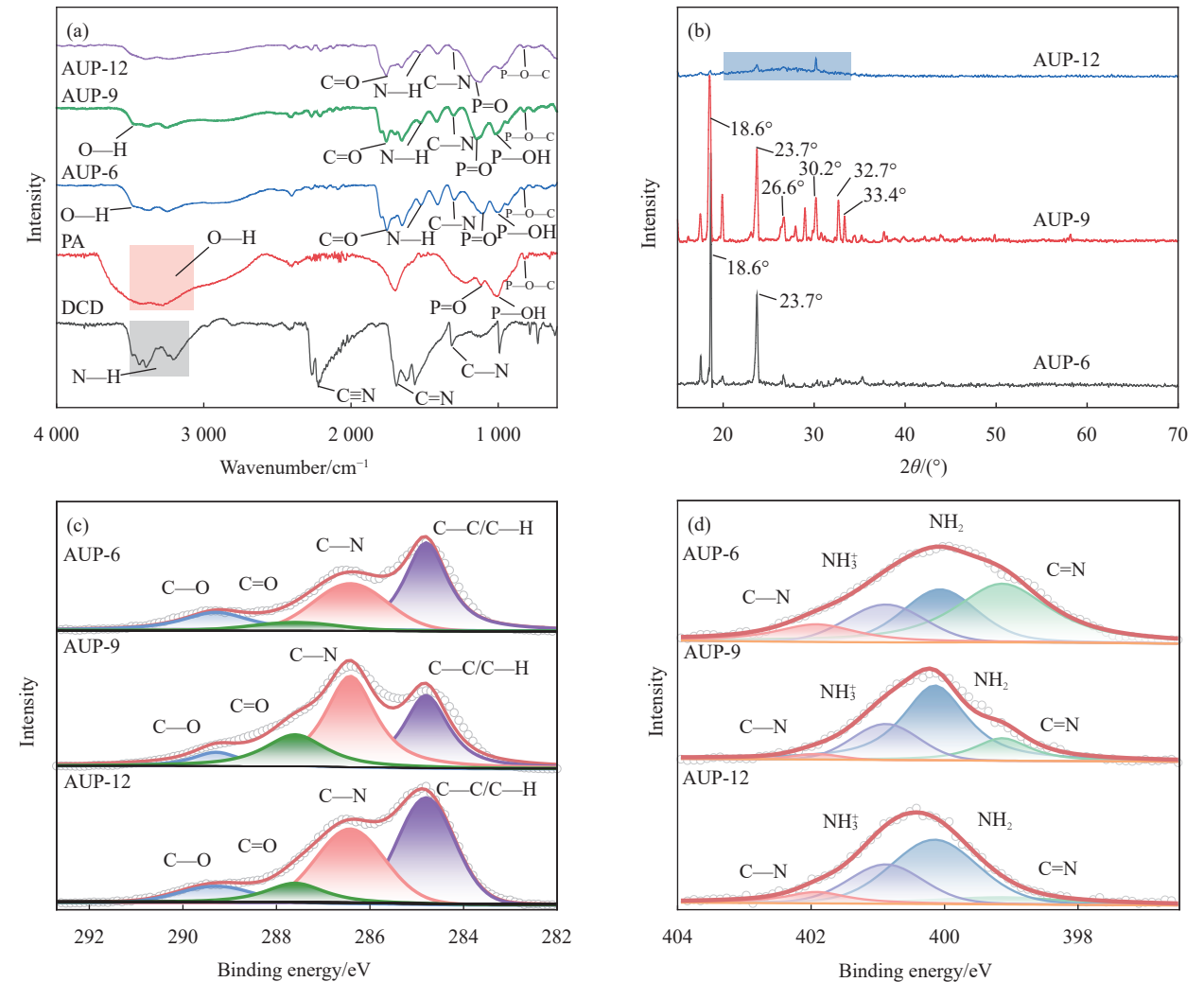


图2 PA、DCD、AUP-*x*的FTIR图像(a)及AUP-*x*的XRD(b)、XPS C1s(c)/N1s(d)能谱

Fig. 2 FTIR spectra (a) of PA, DCD, AUP-*x*, XRD (b) and C1s (c)/N1s (d) of XPS patterns from AUP-*x*

表2 AUP-*x*的元素原子比
Table 2 XPS patterns of AUP-*x*

Sample	C/at%	O/at%	N/at%	P/at%
AUP-6	23.91	38.65	30.36	7.08
AUP-9	25.17	37.02	32.48	5.33
AUP-12	25.34	30.78	38.41	5.47

分热重 (DTG) 曲线。由图可知, AUP-6、AUP-9、AUP-12 的热分解速率曲线在 380℃ 之前几乎重合, 之后 AUP-6 热失重速率较 AUP-9、AUP-12 更大, 残留率为 3.84wt%。对于 AUP-9, 第一阶段 260~480℃, 失重约 47wt%, AUP-9 受热产生焦磷酸的同时^[36], 脘基脘结构释放出 CO₂、氨气、水等挥发性化合物, 最大热失重峰值对应温度为 370℃; 第二阶段为 594~780℃, 失重率约为 16wt%, 主要化学反应为肌醇的脱水炭化^[37], 以及多聚磷

酸进一步脱水、形成磷氧化物的过程。AUP-12 的热分解阶段温度与 AUP-9 一致, 但热失重速率更大, 残留率约为 7.84wt%。相对来说, AUP-9 的热失重速率较小, 残留率更大, 热稳定性更好。

鉴于 AUP-9 具有合适的酸碱度、溶解度以及热稳定性, 故将其用于后续的阻燃处理。

2.4 阻燃杨木的吸湿性及抗流失性

阻燃材的抗吸湿率、增重率及抗流失性测试参数如表3所示。PA 的添加大大增加了杨木的吸湿性, 而添加 AUP 阻燃剂对杨木的吸湿性能影响较小, AUP/wood 的抗吸湿率仅为 -1.36%。抗流失测试结果表明, 测试前后 AUP/wood 载药量的变化较小, 抗流失率为 85.36%, 而 PA/wood 载药量下降了约 77.04%, 抗流失率仅为 22.89%, 这表明 AUP 阻燃剂的抗流失性优于 PA, 能够保证阻燃材在高湿度环境下的稳定性。

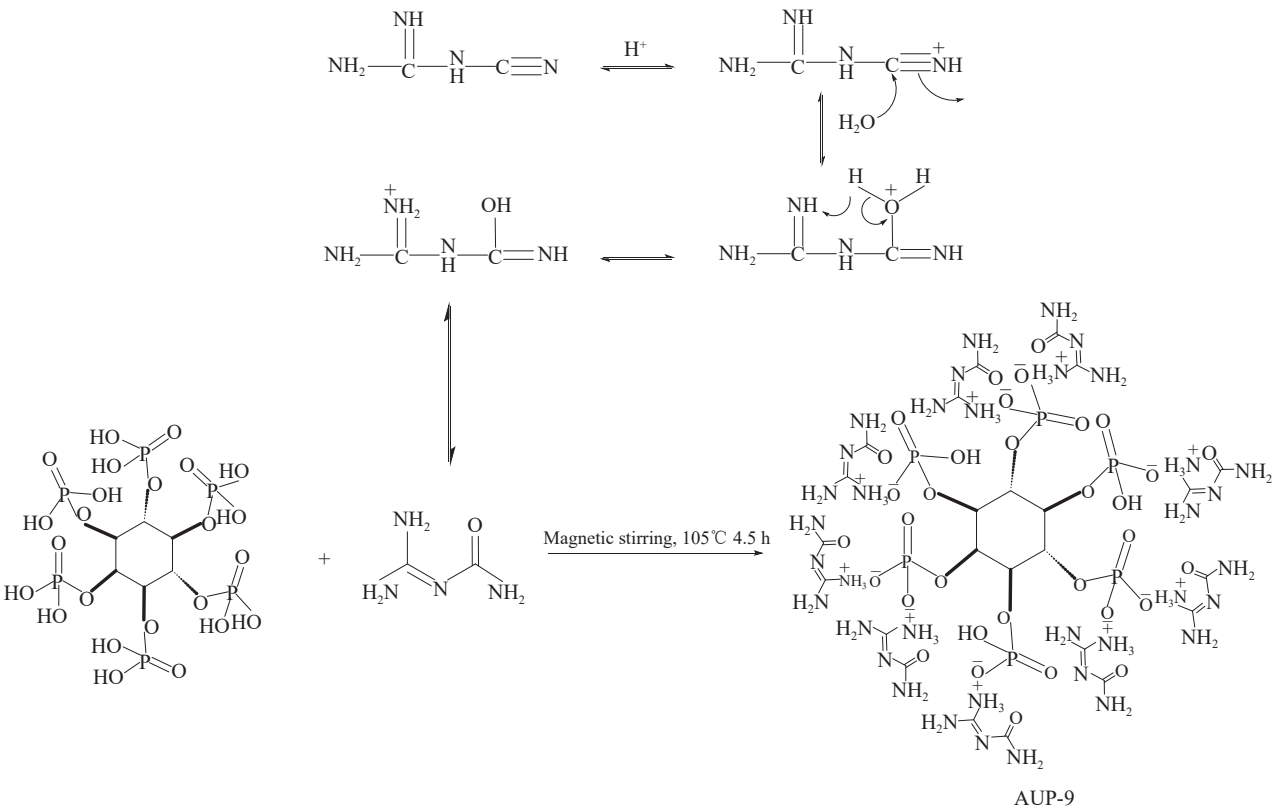


图 3 AUP 阻燃剂的合成机制
Fig. 3 Synthesis mechanism of AUP flame retardant

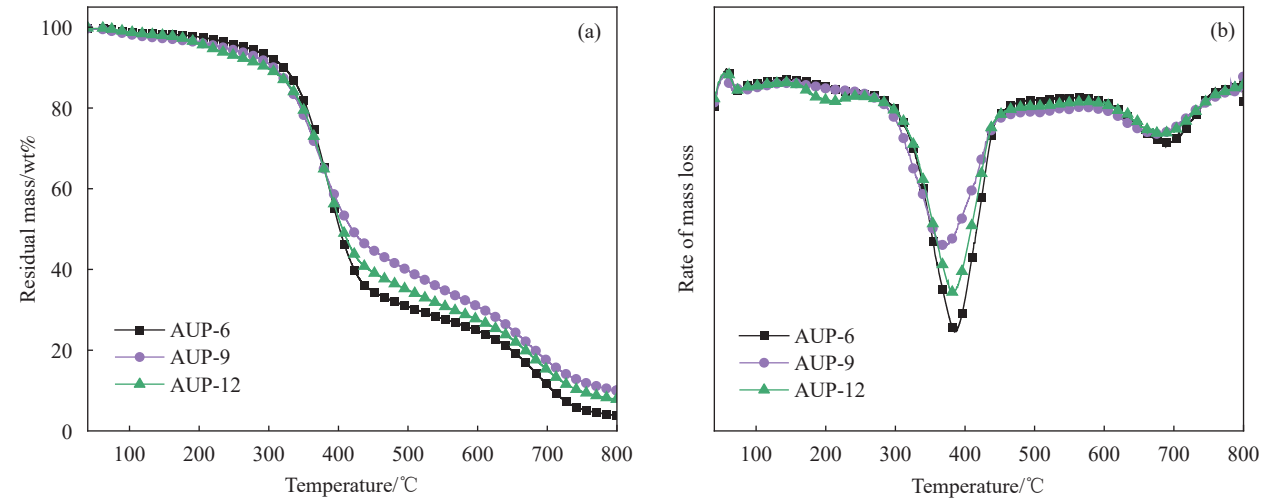


图 4 AUP-*x* 阻燃剂在 N_2 气氛下的热重分析曲线: (a) TG; (b) DTG
Fig. 4 Thermogravimetric analysis curves of AUP-*x* in N_2 atmosphere: (a) TG; (b) DTG

表 3 抗流失试验相关参数

Table 3 Parameters related to erosion resistance test				
Sample	$\varepsilon/\%$	y_1	y_2	$I/\%$
PA/wood	-53.94	68.53 ± 3.49	15.73 ± 1.65	22.89 ± 1.35
AUP/wood	-1.36	41.65 ± 0.67	35.55 ± 0.52	85.36 ± 1.09

Notes: ε indicates the moisture absorption rate of the flame retardant material; y_1 , y_2 indicate the amount of drug load before and after the anti-erosion test; I indicates the loss resistance of the flame retardant.

2.5 阻燃杨木的微观形貌

图 5 给出了 AUP 阻燃处理前后杨木的扫描电镜图像。图 5(a)、图 5(b) 为未处理的杨木，其细胞腔和薄壁组织较为平滑、无颗粒附着。经阻燃剂 AUP 处理后的木材如图 5(c)、图 5(d) 所示，原有的细胞结构未发生明显变化、断面略显粗糙，大量颗粒附着在木材细胞壁上或者填充在细胞腔

内部。图 5(e)、图 5(f) 中，这些颗粒整体形貌较为规整，呈片层堆叠的三维的花球状结构。由此可见，AUP 通过常压浸渍处理能让 AUP 颗粒成功进入木材内部，且能够保持木材的细胞结构完整，不降低木材强度。

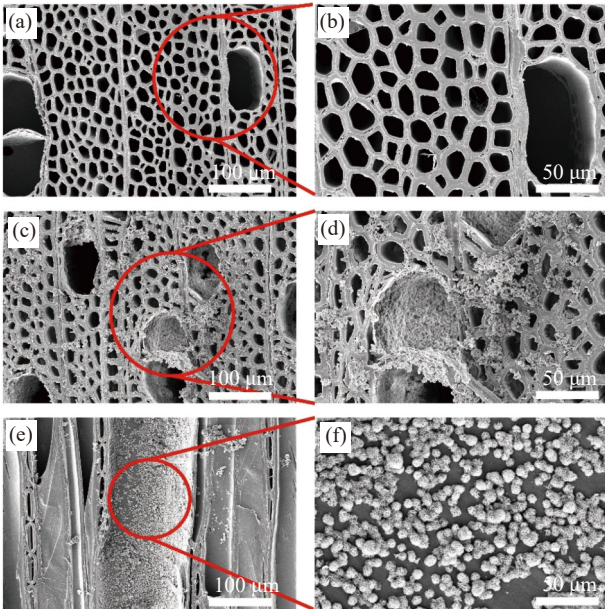


图 5 未处理材及 AUP 阻燃处理材的 SEM 图像：((a), (b)) 未处理材的横截面；((c), (d)) AUP 处理材的横截面；(e) AUP 处理材的纵切面；(f) 附着在木材内部的 AUP 阻燃剂分子形貌

Fig. 5 SEM images of untreated wood and AUP flame retardant treated wood: ((a), (b)) Cross section of untreated wood; ((c), (d)) Cross section of AUP treated wood; (e) Longitudinal section of AUP treated wood; (f) Molecular morphology of AUP flame retardant attached to wood

2.6 阻燃杨木的力学性能

未处理材及 PA 阻燃材、AUP 阻燃材的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度如表 4 所示，易见 PA、AUP 的浸渍处理对杨木的力学性能产生了一定的影

响。未处理材的弯曲强度和弯曲模量分别为 122.68 MPa、11.31 GPa，添加 PA、AUP 阻燃剂后弯曲性能有不同程度的下降。相较于未处理材，PA 阻燃材、AUP 阻燃材的弯曲强度分别降低了 25.29%、7.74%，弯曲模量分别下降了 5.48%、4.42%。这主要是由于 PA 酸性较强，浸渍处理时会使木材细胞壁中的主要化学成分发生降解，聚合度降低，提供力学强度支撑变少，阻燃材的强度和硬度均降低。AUP 酸性较 PA 小，浸渍处理时木材的酸降解在一定程度上受到抑制，故 AUP 阻燃材弯曲性能要优于 PA 阻燃材。未处理材冲击强度为 19.92 kJ·m⁻²，经 PA 处理的试样冲击强度仅为 14.10 kJ·m⁻²，下降了 29.2%。相反，AUP 阻燃材冲击强度比未处理材则提高了 58.5%，这是由于浸渍处理使木材细胞腔以及细胞间隙、裂纹等易发生破坏的孔隙填充了相对分子量较大的 AUP 药剂，受力时能起到一定的缓冲，增强了木材纤维骨架的韧性，冲击性能有所提升^[38]。

2.7 阻燃杨木的燃烧性能

2.7.1 阻燃杨木的极限氧指数

极限氧指数测试能够在一定程度上反映阻燃材料的阻燃效果，图 6 显示了未处理材及抗流失性测试前后 PA 阻燃材、AUP 阻燃材的 LOI 值。未处理材 LOI 值仅为 22.6%，PA 阻燃材的 LOI 值提高至 30.4%，W-PA/wood LOI 值较测试前下降了 16.8%；经 AUP 处理后的杨木试样 LOI 值为 34.8%，而 AUP 阻燃材水洗前后 LOI 值相近，说明 AUP 阻燃剂的抗流失性较强，浸水后对阻燃材的阻燃效果影响不大。从极限氧指数测试结果来看，抗流失测试前后 AUP 阻燃材均具有较好的阻燃性能，优于 PA 阻燃材。

表 4 未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材的力学性能
Table 4 Mechanical properties of control, PA/wood and AUP/wood

Sample	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa	Impact strength/(kJ·m ⁻²)
Control	122.68±0.16	11.31±0.08	19.92±0.29
PA/wood	91.65±0.21	10.69±0.11	14.10±0.12
AUP/wood	113.18±0.07	10.81±0.07	31.58±0.25

2.7.2 阻燃杨木的燃烧特性

锥形量热仪 (CONE) 可同时获得材料在燃烧过程中的热量、烟、质量以及有毒气体的动态变化信息，与真实燃烧环境接近，成为表征材料燃烧性能最为理想的仪器。表 5 列出了未处理材、

PA 阻燃材 (增重率 14.78%)、AUP 阻燃材 (增重率 8.93%) 在辐照功率为 50 kW/m² 条件下，CONE 测试得到的热释放速率峰值 (低温 PK₁-HRR、高温 PK₂-HRR)、总热释放量 (THR)、平均有效燃烧热 (Av-EHC)、总烟释放 (TSP)、平均 CO 产率 (Av-

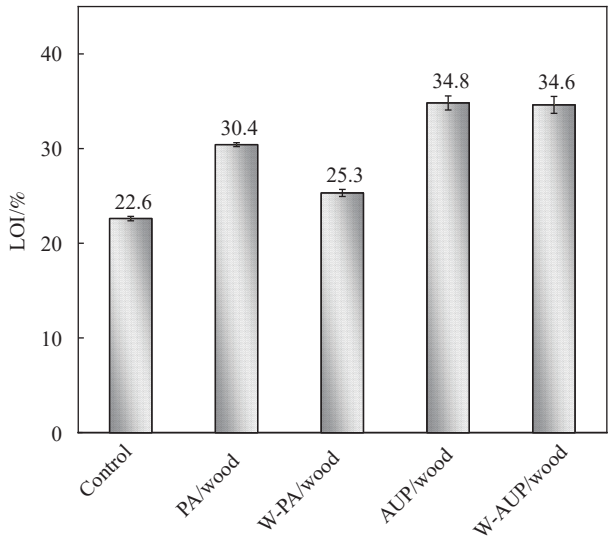


图6 未处理材及抗流失测试前后的PA阻燃材、AUP阻燃材
极限氧指数(LOI)值

Fig. 6 Limiting oxygen index (LOI) values of control, PA/wood and
AUP/wood before and after loss resistance test

COY)、点燃时间(TTI)、火灾性能指数(FPI)等燃烧特征参数,对应样品的动态热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、烟释放速率(SPR)、总烟释放量(TSP)以及质量损失(MLR)曲线如图7所示。

未处理材的点燃时间(TTI)为31 s, PA处理材的TTI值为19 s,这是由PA促进了纤维素、半纤维素等木材组分酸解,生成大量挥发性可燃有机化合物所致。相反AUP处理材TTI值长达55 s,使火灾发生时黄金逃生时间大幅延长。这主要由于AUP受热初期产生焦磷酸的同时,会产生大量的NH₃、含氮化合物等挥发性不燃气体,稀释了可燃物及助燃物的浓度,进而延长了其点燃时间。

火灾性能指数(FPI)是表示火灾危险程度的重要安全性指标,TTI值和高温Pk₂-HRR值的比值用以表示FPI值,一般来说,FPI值越高代表火灾发生的危险系数越低,安全性越高^[39]。由表5可

知,PA阻燃材的FPI值低于杨木,AUP阻燃材的FPI值则明显高于杨木,这说明添加AUP阻燃剂使得木材的火灾安全性大大提高。

未处理材及抗流失试验前后的PA阻燃材、AUP阻燃材的热释放速率(HRR)随时间变化的曲线如图7(a)所示,不同试样均存在两个放热峰:第一个峰对应木材在热辐射作用下分解燃烧时发生的快速放热反应,随着燃烧的进行,木材表面逐渐形成炭化层,在一定程度上隔绝热量和氧气,出现了平缓段;随着热量的累积,炭层内部木材在热辐射和高温作用下不断分解,产生大量气体产物,致使炭层破裂,内部释放出大量可燃气体的,木材迅速分解,产生第二个放热峰^[40]。添加PA、AUP阻燃剂后,木材热释放速率均有所降低,其中PA阻燃材的Pk₁-HRR、Pk₂-HRR值分别下降了35.2%、35.9%,AUP阻燃材的Pk₁-HRR、Pk₂-HRR值比未处理材下降更为显著,分别降低了77.6%、59.3%。此外,AUP的加入使得木材的第一放热峰和第二放热峰出现的时间均被不同程度地延后,未处理材的Pk₁-HRR、Pk₂-HRR值出现的时间分别为35 s、320 s,而AUP阻燃材对应峰值出现的时间分别是100 s、395 s。这说明阻燃处理能有效迟滞燃烧热解过程,减缓火势的蔓延速度。经AUP处理后,木材的THR值降低到20.0 MJ·m⁻²,相比未处理材降低了57.7%,该值也远低于PA阻燃材(39.2 MJ·m⁻²)。此外,阻燃材经抗流失试验后,W-PA/wood热释放速率上升幅度较大,THR值也上升至49.9 MJ·m⁻²,比试验前增加了27.9%;而W-AUP/wood热释放速率与试验前相比,第一放热峰出现时间略有提前(85 s),而THR值仅增加了6.9%,这主要是由于AUP阻燃剂具有较好的抗流失性。

火灾中产生的烟雾比燃烧时产生的火焰和热

表5 未处理材、PA阻燃材、AUP阻燃材的锥形量热测试参数

Table 5 Cone calorimetric test parameters of control, PA/wood and AUP/wood

Sample	Pk ₁ -HRR/ (kW·m ⁻²)		Pk ₂ -HRR/ (kW·m ⁻²)		THR/ (MJ·m ⁻²)		Av-EHC/ (MJ·kg ⁻¹)	TSP/ (m ² ·m ⁻²)	Av-COY/ (MJ·kg ⁻¹)	TTI/s	FPI/ (s·m ² ·kW ⁻¹)	Char yield/ %
	B-W	A-W	B-W	A-W	B-W	A-W						
Control	161.9	—	201.7	—	58.2	—	12.4	3.5	0.026	31	0.154	13.5
PA/wood	104.9	139.1	129.2	165.1	39.2	49.9	9.8	3.6	0.035	19	0.147	19.4
AUP/wood	36.3	42.9	82.1	77.1	20.0	21.4	5.7	1.2	0.041	55	0.670	33.5

Notes: B-W refers to before the loss resistance test; A-W refers to after the loss resistance test; Pk-HRR was the peak values of HRR with time; THR was the total heat release; Av-EHC was the average effective heat of combustion; TSP was the total smoke release; Av-COY was the average CO production; TTI was the time from when the cone shutter opened, exposing the sample to the set heat flux, to the moment flaming was established; FPI indicates fire performance index; Char yield was the carbon residue ratio.

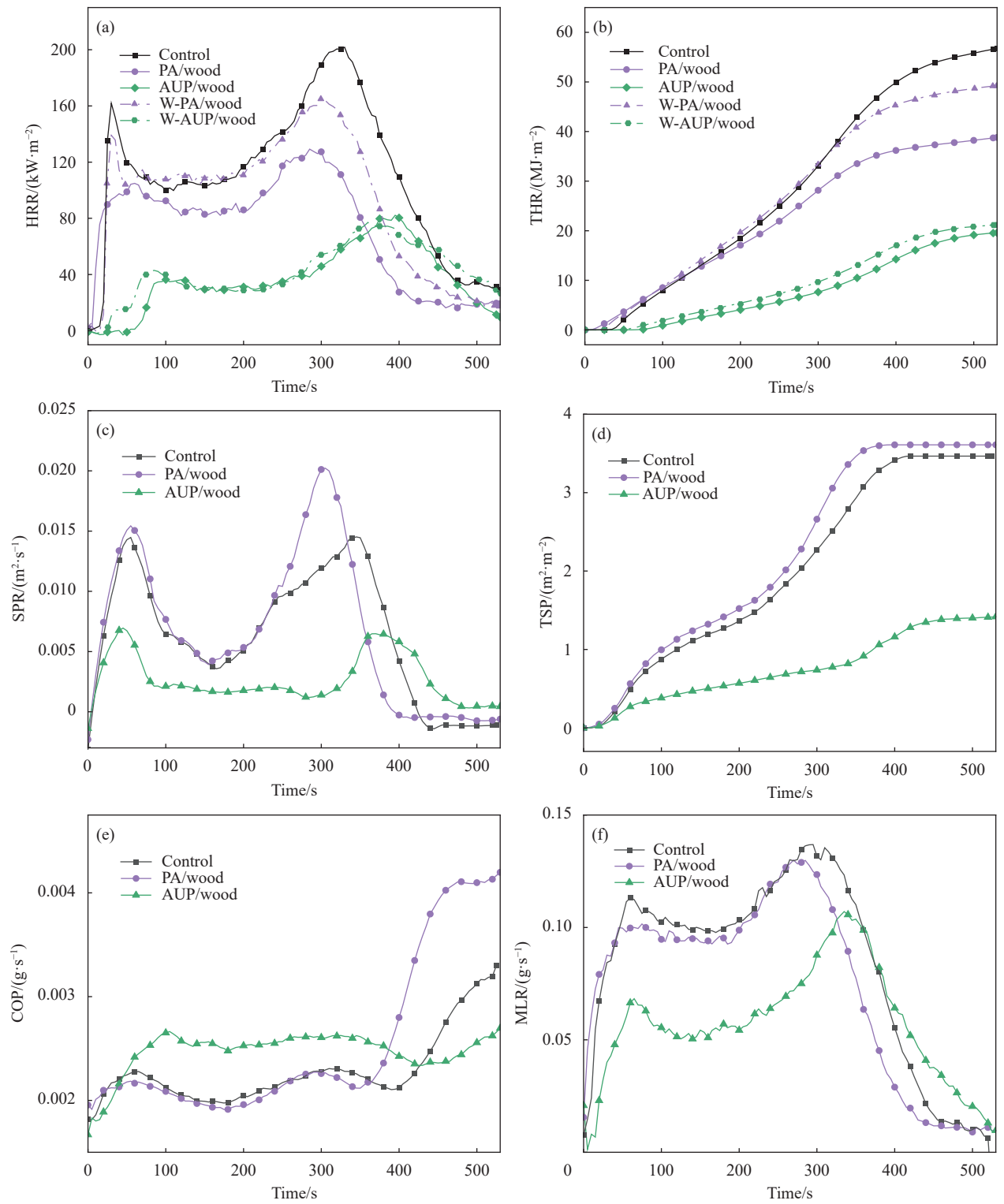


图 7 未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材在 50 kW/m² 下的锥形量热测试结果: (a) 热释放速率 (HRR); (b) 总热释放 (THR); (c) 生烟速率 (SPR); (d) 总烟释放 (TSP); (e) CO 释放速率 (COP); (f) 质量损失速率 (MLR)

Fig. 7 Cone calorimetric test results of of control, PA/wood and AUP/wood under 50 kW/m²: (a) Heat release rate (HRR); (b) Total heat release (THR); (c) Smoke release rate (SPR); (d) Total smoke release (TSP); (e) CO production (COP); (f) Mass loss rate (MLR)

对人类的生命安全有着更大的威胁，烟雾微粒对人体呼吸系统有直接危害，当烟雾浓度过大时也

会影响视线最终难以逃生。因此，阻燃材料的抑烟性能也是探究重点。从图 7(c)、图 7(d) 未处理

材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材的生烟速率和总生烟量曲线可见,所有试件的生烟速率均出现两个峰,其中未处理材第一个、第二个峰值出现时间分别为 55 s 和 335 s。PA 处理使生烟速率增加,烟释放峰值提前(第一、第二峰值出现时间分别为 50 s、285 s),总烟释放量(TSP)增加。相反,AUP 处理使木材的生烟速率和总生烟量均得到显著抑制。第一个、第二个生烟速率峰值的时间分别为 50 s、370 s,且 AUP 处理材的 TSP 值下降了 65.7%。

CO 会阻止人体内血液中的血红蛋白与氧气结合,导致昏迷甚至死亡^[41]。由表 5 及图 7(e) 可知,与原材料相比,PA 及 AUP 处理在一定程度促进了 CO 排放,这主要是由于含磷氧化物可通过酸催化聚糖脱水成炭^[15],该过程不仅可稀释可燃气体及氧气,形成的炭层还可起到物理屏蔽作用,进而导致热分解产物的不完全燃烧,增加了 CO 的排放。

图 7(f) 为未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材的质量损失速率(MLR) 随时间变化的曲线。整个燃烧过程中,PA 阻燃材的质量损失速率与未处理材相比,下降幅度很小,残炭率由未处理材的 13.5wt% 提升至约 19.4wt%。而 AUP 阻燃材的失重速率较素材大幅降低,残炭率为 33.5wt%,比未处理材提高了 148%。结合各样品的平均有效燃烧热(Av-EHC),PA 阻燃材 Av-EHC 值较未处理材下降了 20.6%,而 AUP 阻燃材 Av-EHC 值下降了 53.9%。

2.8 阻燃杨木的阻燃机制

热重分析在阻燃机制的探究中起着至关重要的作用。利用 TG 分析了未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材的热分解特性,图 8 中对比了各样品在 N₂ 及空气气氛下的 TG、DTG 曲线,表 6 给出了对应的热分解特征参数。未处理材的主要质量损失发生在 240~400℃ 的范围内,失重率约为 77.5wt%,最大失重速率峰值温度(T_{max}) 为 362℃,木材的组分半纤维素、纤维素、木质素发生脱水、脱羧,分解生成大量含氧有机挥发性物质^[42]; 450℃ 以后,未处理材失重速率较小,失重率约为 11.6wt%,对应为未完全分解的木质素进一步芳构化、碳化的过程^[43]; 最后未处理材的残炭率约为 10.9wt%。与未处理材相比,PA 阻燃材初始分解温度(72℃) 和最大热分解速率峰值温度(288℃) 大幅提前,残炭率(27.9wt%) 明显提升,可见 PA 较强的酸性促进木材热解的同时,也作为酸催化剂

促进了木材的脱水成炭。AUP 阻燃材热分解速率介于未处理材和 PA 阻燃材之间,初始分解温度较未处理材提前,却高于 PA 阻燃材,最大失重速率峰值温度(T_{max}) 也介于二者之间。AUP 阻燃处理同样加速了木材热解,但其促进作用弱于 PA,表明 AUP 阻燃材热稳定性优于 PA 阻燃材。此外,AUP 阻燃材固体残留率略高于 PA 阻燃材,为 29.5wt%。各试样在空气气氛下的热解趋势与 N₂ 气氛下相似,达到最大热失重速率峰的温度基本相同。但值得注意的是,尽管与 N₂ 气氛下相比,空气气氛下 PA、AUP 阻燃材的固体残留率有所降低,但均高于未处理材的固体残留率(0.1%)。这说明阻燃处理对于杨木在空气气氛下的热解行为影响更为显著。

为探究阻燃剂在凝聚相中的作用机制,采用 SEM-EDS 观察了未处理材、PA 阻燃材和 AUP 阻燃材锥形量热测试后残炭的宏观、微观形貌及元素分布(图 9)。

经燃烧后,未处理材的原有木材结构破坏程度大、细胞壁变薄,残炭量少且结构稀松、易碎,表面覆盖灰白色灰分。与未处理材相比,PA 阻燃材的残炭结构相对完整、密实,细胞壁厚,但也有较多的断裂,残炭量大,表面泛白。相比之下,AUP 阻燃材残炭结构最为致密,而且出现了一定程度的膨胀发泡,表面裂缝少。SEM 图像显示,AUP 阻燃材残炭细胞结构保持较完整、密实,细胞腔等孔隙中填满了固体物质,可有效阻碍基材与外界的物质与热量交换的同时赋予残炭一定的自支撑的力学强度,一定程度上延缓或减少坍塌,使基材得到更好的保护。

EDS 结果(图 9(d)~9(f)) 显示,各试样燃烧后残炭中主要包含了 C、O、N 等元素。AUP 阻燃材的 C 元素含量显著高于未处理材及 PA 阻燃材,这与锥形量热测试中残炭率结果一致。PA 阻燃材和 AUP 阻燃材残炭中均检测到了 P 元素,主要是由于两种阻燃剂分子结构中的磷酸基团受热分解生成不易挥发的含磷酸性物质,而这些酸性物质会催化杨木脱水脱氧反应,形成更为稳定的残炭结构,并且该结构能够进一步隔绝氧气及热量,阻碍杨木内部的氧化热解反应,这也揭示了含磷阻燃剂在凝聚相中催化杨木成炭的阻燃机制。

利用 Py-GC/MS 对未改性杨木和 AUP 阻燃杨木的气相热裂解产物进行了分析,图 10(a) 为各

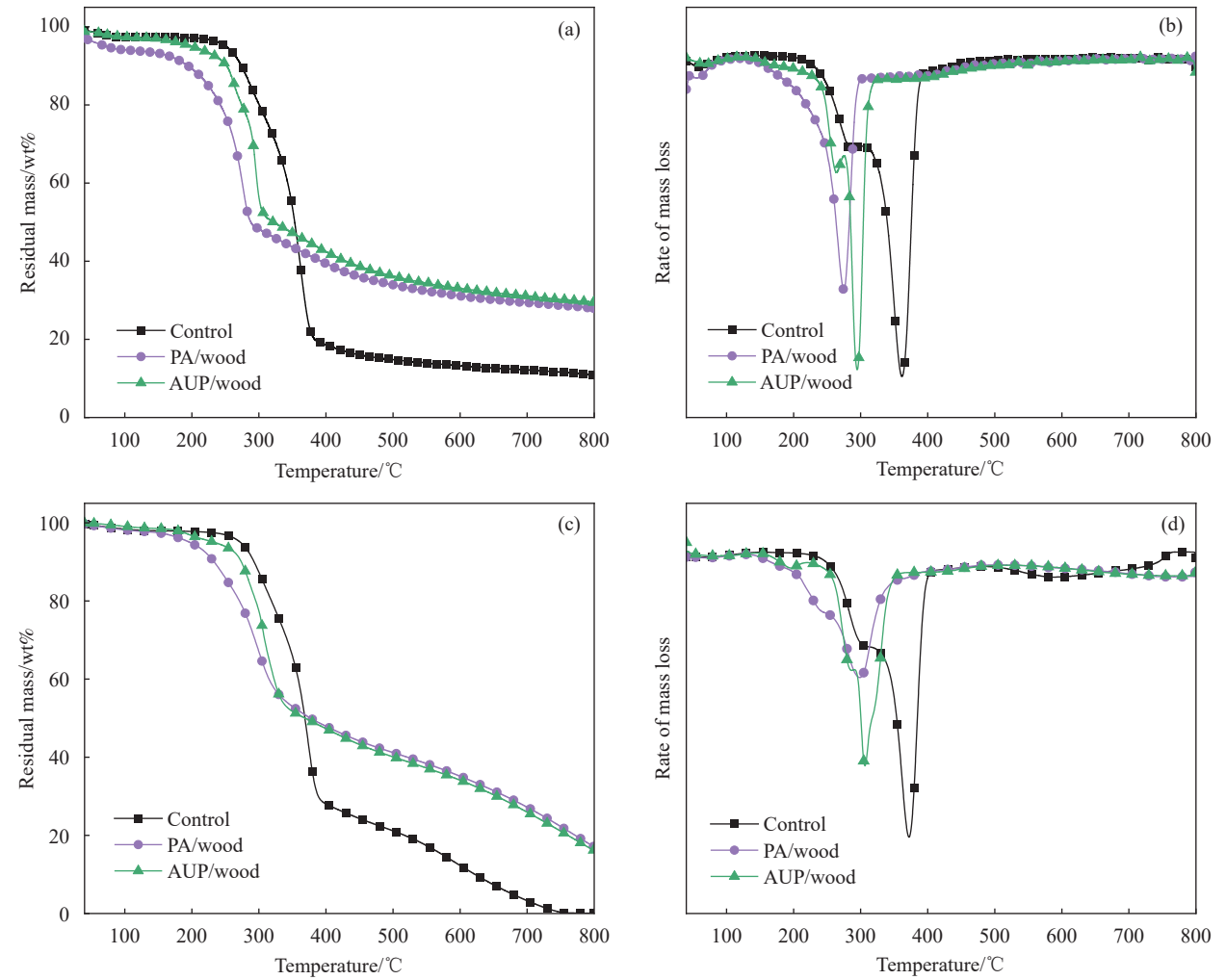


图8 未处理材、PA阻燃材、AUP阻燃材分别在N₂气氛下的TG(a)、DTG(b)及空气气氛下的TG(c)、DTG(d)

Fig. 8 Thermogravimetric curves of control, PA/wood, AUP/wood: TG (a) and DTG (b) in N₂ atmosphere; TG (c) and DTG (d) in air

表6 未处理材、PA阻燃材和AUP阻燃材的热重特征参数

Table 6 Thermogravimetric parameters of control, PA/wood and AUP/wood

Sample	Atmosphere	$T_{5wt\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10wt\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50wt\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$W_{800^{\circ}\text{C}}/\text{wt}\%$
Control	N ₂	240	300	353	362	10.9
	Air	288	293	369	372	0.1
PA/wood	N ₂	72	194	288	288	27.9
	Air	183	233	377	298	17.2
AUP/wood	N ₂	200	252	322	294	29.5
	Air	213	274	369	306	16.8

Notes: The data in the table are obtained under nitrogen and air atmosphere. $T_{5wt\%}$ refers to the temperature at 5wt% mass loss; $T_{10wt\%}$ refers to the temperature at 10wt% mass loss; $T_{50wt\%}$ refers to the temperature at 50wt% mass loss; T_{max} refers to the temperature at which the rate of heat loss is maximized; $W_{800^{\circ}\text{C}}$ refers to the residual rate of the sample at 800 $^{\circ}\text{C}$.

样品的Py-GC/MS测试的总离子流图(TIC), 图10(b)为其不同类型产物的相对含量。与未处理材相比, AUP阻燃剂的添加显著改变了木材热解气相产物的组成, AUP/wood热解生成了大量的NH₃、1-四唑-2-基乙酮等含氮化合物, 主要由脒基脒的高温热解产生; 羟甲基糠醛、羟基乙醛、糠醛、1, 3-

二氧戊环-2-酮等醛酮化合物, 小分子的酚类含量均有所降低, 而乙酸含量有一定程度增加。由此可见, AUP的加入一方面改变了木材的热解路径, 降低了分解产物的可燃性; 另一方面, AUP阻燃剂分解产生的水、NH₃等不可燃气体稀释了可燃性气体及O₂的浓度, 有助于阻断或延滞木材的气

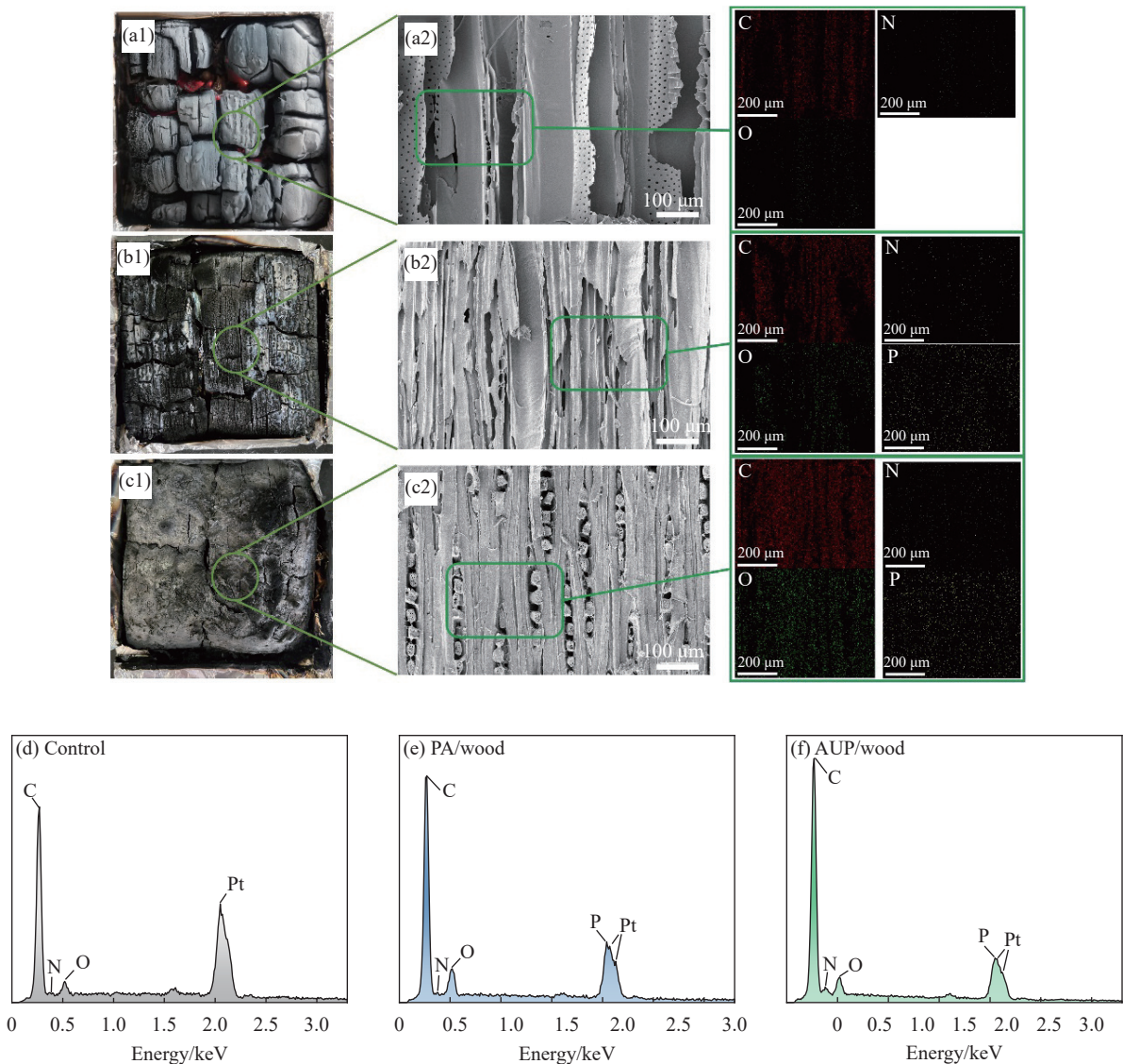


图9 未处理材、PA阻燃材、AUP阻燃材锥形量热测试后的残炭数码照片及SEM-EDS图像

Fig. 9 Digital photographs and SEM-EDS images of residual carbon from control, PA/wood and AUP/wood after cone test

相燃烧反应。

综上所述，PA 可通过凝聚相酸催化作用，加速木材脱水成炭，从而降低其热释放速率及总热释放量。然而，PA 的添加却不利地将木材点燃时间提前，使烟释放速率及烟释放量增加。AUP 阻燃剂除了具有 PA 相似的凝聚相阻燃作用外，其中脒基脲结构受热分解会产生大量 NH₃、含氮的难燃性气体等，可稀释 O₂ 等可燃性挥发物的浓度，发挥气相阻燃效应。由此可知，AUP 富含磷、氮元素，P-N 协同效应赋予其更为优异的阻燃、抑烟能力，延缓了基材点燃时间，提高其火灾安全性。且 AUP 酸度适中，分子量大，处理过程中对杨木力学性能影响小，燃烧后残炭率高、残炭结构致密，具有一定的自支撑性。

3 结论

本研究以植酸 (PA) 和双氰胺 (DCD) 为原料合成了植酸脒基脲 (AUP) 阻燃剂，并用 PA 与 AUP 分别处理木材，结合力学测试、CONE、TG、SEM-EDS、Py-GC/MS 等测试综合分析两种阻燃杨木的性能及阻燃机制，主要结论如下：

(1) FTIR、XRD、XPS 等测试结果验证了植酸脒基脲的成功合成，由此推测出植酸脒基脲的结构及合成机制，并从中筛选出了适用于杨木的 AUP 阻燃剂；

(2) AUP 具有室温下溶解度低、升温溶解度增加的溶解特性，对杨木的吸湿性影响较小，抗流失性能优异，能够通过常压浸渍的方式进入杨木内部，且其分子量较大，相对增强了杨木纤维骨

架的韧性,冲击性能有所提升,但弯曲强度和弯曲模量有不同程度的降低;AUP阻燃材的总热释放 (THR) 值相比未处理材降低了 57.7%,总烟释放量 (TSP) 值下降了 65.7%,经 AUP 阻燃剂处理的木材残炭率比未处理材提高了 148%,炭层断裂的缝隙变窄,断裂深度变浅,表面致密,内部依然保持较完整的细胞结构。AUP 阻燃材在抗流失性、力学性能、阻燃性能等方面均优于 PA 阻燃材,

解决了 PA 单独用作阻燃剂处理杨木时所造成的易流失、力学性能下降、烟释放量增大的问题;

(3) TG、SEM-EDS、Py-GC/MS 等测试结果表明: AUP 阻燃剂能使杨木初始降解温度提前,对杨木在较低温度下的脱水炭化过程促进作用更强;与 PA 单一的凝聚相阻燃不同, AUP 阻燃剂在杨木燃烧过程中表现出凝聚相和气相协效阻燃作用,能够有效抑制基材的燃烧和分解。

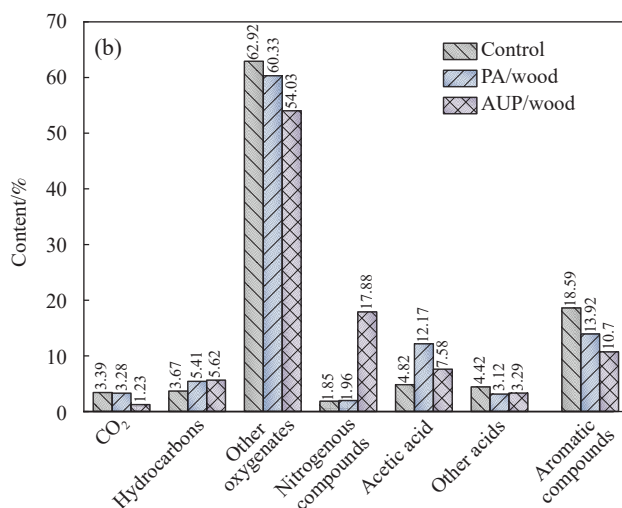
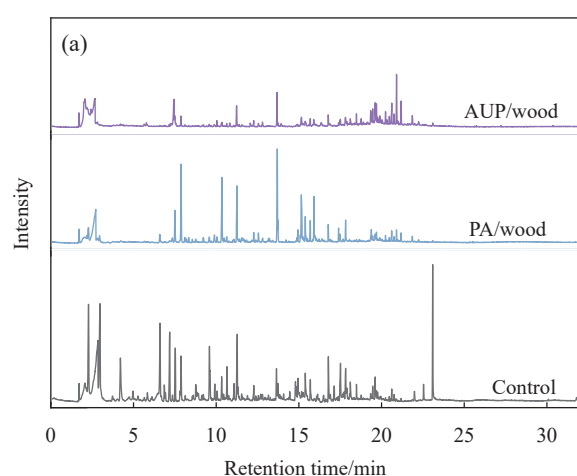


图 10 未处理材、PA 阻燃材、AUP 阻燃材的总离子流图 (TIC) 及各类型气态产物相对含量

Fig. 10 Total ion chromatogram (TIC) and relative content of each type of gas product of control, PA/wood and AUP/wood after cone test

参考文献:

- [1] 徐有明. 木材学 (第 2 版) [M]. 北京: 中国林业出版社, 2019: 2-10.
XU Youming. Wood science (2nd edition) [M]. Beijing: China Forestry Press, 2019: 2-10(in Chinese).
- [2] 侯方淼, 李浩爽. 全球价值链下中国木材产业参与国际分工及其影响因素 [J]. 林业经济, 2020, 42(5): 3-18.
HOU Fangmiao, LI Haoshuang. Factors influencing China's timber industry's participation into the division of global value chain [J]. Forestry Economics, 2020, 42(5): 3-18(in Chinese).
- [3] 吴天博, 田刚. “丝绸之路经济带”视域下中国与沿线国家木质林产品贸易——基于引力模型的实证研究 [J]. 国际贸易问题, 2019(11): 77-87.
WU Tianbo, TIAN Gang. The trade of woody forest products between China and the countries along the Silk Road Economic Belt—An empirical study based on gravity model [J]. Journal of International Trade, 2019(11): 77-87(in Chinese).
- [4] 张其, 肖泽芳, 龚宸, 等. 磷酸脲基脲和季戊四醇磷酸酯复合改性 MUF 木材涂料的阻燃性能研究 [J]. 林业工程学报, 2018, 3(6): 48-55.
ZHANG Qi, XIAO Zefang, GONG Chen, et al. Wood amino-resin coatings using synergistic fire-retardant modification of pentaerythritol phosphate and guanylurea phosphate [J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(6): 48-55(in Chinese).
- [5] 班大明, 徐春萍. 国内磷系阻燃剂在环氧树脂中的应用及研究进展 [J]. 贵州师范大学学报 (自然科学版), 2023, 41(3): 95-102.
BAN Daming, XU Chunping. Application and development of phosphorus based flame retardant on epoxy resins in China [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2023, 41(3): 95-102(in Chinese).
- [6] 胡泊, 朱继伟, 武保林, 等. HPCTP/MMT 复配阻燃环氧树脂阻燃及力学性能研究 [J]. 塑料科技, 2019, 47(1): 125-128.
HU Bo, ZHU Jiwei, WU Baolin, et al. Study on flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin flame-retarded by HPCTP/MMT compound [J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(1): 125-128(in Chinese).
- [7] 胡泊, 赵腾龙, 武保林, 等. 含磷阻燃剂阻燃环氧树脂的阻燃特性研究 [J]. 工业安全与环保, 2019, 45(7): 5-9.

- HU Bo, ZHAO Tenglong, WU Baolin, et al. Study on flame retardant properties of epoxy resin with phosphorous-containing flame retardant[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2019, 45(7): 5-9(in Chinese).
- [8] 王会娅, 程哲, 卢林刚, 等. 新型环磷腈阻燃剂合成及其在环氧树脂中的应用[J]. *塑料*, 2019, 48(5): 57-62.
- WANG Huiya, CHENG Zhe, LU Lingang, et al. Synthesis and performance in epoxy resins of novel cyclotriphosphazene flame retardants[J]. *Plastics*, 2019, 48(5): 57-62(in Chinese).
- [9] 李需, 付海, 赵欧, 等. 聚磷酸酯阻燃剂复配聚磷酸铵对环氧树脂阻燃性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(2): 294-302.
- LI Pei, FU Hai, ZHAO Ou, et al. Influence of polyphosphate flame retardant couple with ammonium polyphosphate on epoxy resin[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(2): 294-302(in Chinese).
- [10] 秦维, 冈样, 陈超, 等. 聚磷酸酯膨胀阻燃剂复配有机蒙脱土阻燃改性环氧树脂[J]. *中国塑料*, 2018, 32(12): 112-117.
- QIN Wei, MIN Yang, CHEN Chao, et al. Ammonium polyphosphate/organic montmorillonite compounds flame-retardant epoxy resin[J]. *China Plastics*, 2018, 32(12): 112-117(in Chinese).
- [11] XUE Y, ZUO X, WANG L, et al. Enhanced flame retardancy of poly(lactic acid) with ultra-low loading of ammonium polyphosphate[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 196: 108124.
- [12] CHENG X W, GUAN J P, TANG R C, et al. Phytic acid as a bio-based phosphorus flame retardant for poly(lactic acid) nonwoven fabric[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 124(15): 114-119.
- [13] CHENG X W, LIANG C X, GUAN J P, et al. Flame retardant and hydrophobic properties of novel sol-gel derived phytic acid/silica hybrid organic-inorganic coatings for silk fabric[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 69-80.
- [14] COSTES L, LAOUTID F, BROHEZ S, et al. Phytic acid-lignin combination: A simple and efficient route for enhancing thermal and flame retardant properties of polylactide[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 94: 270-285.
- [15] 王冬. 植酸基阻燃剂的制备及其阻燃机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- WANG Dong. Preparation of phytate based flame retardants and study on the flame-retardant mechanisms[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023(in Chinese).
- [16] LI L M, CHEN Z, LU J, et al. Combustion behavior and thermal degradation properties of wood impregnated with intumescent biomass flame retardants: Phytic acid, hydrolyzed collagen, and glycerol[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(5): 3921-3930.
- [17] 吴宇晖, 张少迪, 任自忠, 等. 植酸-三聚氰胺处理木材阻燃性能研究[J]. *北京林业大学学报*, 2020, 42(4): 155-161.
- WU Yuhui, ZHANG Shaodi, REN Zizhong, et al. Flame retardant properties of phytic acid and melamine treated wood[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2020, 42(4): 155-161(in Chinese).
- [18] 王海军, 陈立新, 缪桦. 氮系阻燃剂的研究及应用概况[J]. *热固性树脂*, 2005, 20(4): 36-41.
- WANG Haijun, CHEN Lixin, MIAO Hua. The study on nitrogen-containing flame retardants and its application in plastics[J]. *Thermosetting Resin*, 2005, 20(4): 36-41(in Chinese).
- [19] 刘勤, 柴生勇, 李岩, 等. 双氰胺氰尿酸盐在聚丙烯中的阻燃应用[J]. *塑料工业*, 2021, 49(4): 163-168.
- LIU Qin, CHAI Shengyong, LI Yan, et al. The application of dicyanodiamide cyanurate in polypropylene as flame retardant[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(4): 163-168(in Chinese).
- [20] 全国木材标准化技术委员会. 改性木材尺寸稳定性测试方法: LY/T 2490—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- National Wood Standardization Technical Committee. Test method for dimensional stability of modified wood: LY/T 2490—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015(in Chinese).
- [21] American Wood Protection Association. Standard methods for accelerated evaluation of preservative: AWP A E11-06[S]. Birmingham: American Wood Protection Association, 2016.
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 塑料用氧指数法测定燃烧行为第2部分: 室温试验: GB/T 2406.2—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of burning behavior of plastics by oxygen index method—Part 2: Room temperature test: GB/T 2406.2—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009(in Chinese).
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 塑料简支梁冲击性能的测定 第1部分: 非仪器化冲击试验: GB/T 1043.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of impact properties of simply supported beams of plastics—Part 1: Non-instrumented impact test: GB/T 1043.1—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008(in Chinese).
- [24] American Society for Testing and Materials. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials: ASTM D790-03[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2003.

- [25] International Organization for Standardization. Reaction-to-fire tests—Heat release, smoke production and mass loss rate—Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement): ISO 5660-1[S]. Geneva: ISO, 2015.
- [26] RAYÉE Q, NGUYEN P T, SEGATO T, et al. Electrochemical synthesis of copper(I) dicyanamide thin films[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 819: 331-337.
- [27] YUAN X H, LUO K, WU Y J, et al. Investigation on the stability of derivative melam from melamine pyrolysis under high pressure[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(3): 172.
- [28] ZHANG F X, GAO W W, JIA Y L, et al. A concise water-solvent synthesis of highly effective, durable, and eco-friendly flame-retardant coating on cotton fabrics[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 256-265.
- [29] PAN Y, LIU L X, WANG X, et al. Hypophosphorous acid cross-linked layer-by-layer assembly of green polyelectrolytes on polyester-cotton blend fabrics for durable flame-retardant treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 201: 1-8.
- [30] ROSACE G, CASTELLANO A, TROAVTO V, et al. Thermal and flame retardant behaviour of cotton fabrics treated with a novel nitrogen-containing carboxyl-functionalized organo-phosphorus system[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 196: 348-358.
- [31] LIU L, PAN Y, ZHAO Y, et al. Self-assembly of phosphonate-metal complex for super-hydrophobic and durable flame-retardant polyester-cotton fabrics[J]. *Cellulose*, 2020, 27(10): 6011-6025.
- [32] XU F, ZHANG G X, WANG P, et al. A novel ϵ -polylysine-derived durable phosphorus-nitrogen-based flame retardant for cotton fabrics[J]. *Cellulose*, 2021, 28(6): 3807-3822.
- [33] LIN C, KARLSSON O, MARTINKA J, et al. Approaching highly leaching-resistant fire-retardant wood by in situ polymerization with melamine formaldehyde resin[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(19): 12733-12745.
- [34] HONG J, HUANG S Z, WU H Q, et al. Effects of eutrophic water with ammonium chloride, urea, potassium dihydrogen phosphate and sodium- β -glycerophosphate on *Myriophyllum verticillatum* and epiphytic bacteria[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 891: 164507.
- [35] YAMADA Y, TANAKA H, KUBO S, et al. Unveiling bonding states and roles of edges in nitrogen-doped graphene nanoribbon by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Carbon*, 2021, 185: 342-367.
- [36] SALMEIA A K, GAAN S, MALUCELLI G, et al. Recent advances for flame retardancy of textiles based on phosphorus chemistry[J]. *Polymers*, 2016, 8(9): 319.
- [37] ANDRÉ L M D, JIVALDO DO R M. Study of thermal behavior of phytic acid[J]. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2013, 49(2): 277-282.
- [38] 郝畅, 郭垂根. 复配阻燃剂对木材阻燃与力学性能的影响[J]. *消防科学与技术*, 2016, 35(5): 663-667.
HAO Chang, GUO Chuigen. Effect of compound flame retardant on flame retardant and mechanical properties of pinus sylvestris[J]. *Fire Science and Technology*, 2016, 35(5): 663-667(in Chinese).
- [39] SHANG S, YUAN B, SUN Y, et al. Facile preparation of layered melamine-phytate flame retardant via supramolecular self-assembly technology[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 364-371.
- [40] YUAN L, CHEN X, HU Y. Combination effect of 4-picolinic acid with 5A zeolite on ammonium polyphosphate flame-retarded sawdust board[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2014, 32(3): 230-240.
- [41] WILKIE C A, MORGAN A, STEC A A, et al. Fire toxicity and its assessment[M]//Fire Retardancy of Polymeric Materials. Oxfordshire: Taylor & Francis Group, 2009: 453-477.
- [42] YAN D, CHEN D, TAN J, et al. Synergistic flame retardant effect of a new N-P flame retardant on poplar wood density board[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 211: 110331.
- [43] 王清文. 新型木材阻燃剂 FRW[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.
WANG Qingwen. FRW fire retardant for wood[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2007(in Chinese).