

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.027

阻燃型室内用木塑复合材料制备与性能

张爱丽¹, 林梅²

(1. 安阳职业技术学院建筑工程系, 河南安阳 455000; 2. 兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730000)

摘要: 以高密度聚乙烯 (PE-HD)、杨木木粉 (WF) 为原料, 聚磷酸铵 (APP)、二氧化硅、氯化铵为阻燃剂, 其中二氧化硅经过硅烷偶联剂改性处理, 制备出阻燃型室内用木塑复合材料。通过极限氧指数 (LOI)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、热重分析、力学测试等手段对其阻燃、力学性能进行研究分析。研究发现, 二氧化硅经过 KH550 处理后, 对应 FTIR 峰发生变化, 说明二氧化硅被有效改性, 以 APP、改性二氧化硅和氯化铵 作为阻燃剂, 可以有效提高木塑复合材料的阻燃性能, 当 WF, PE-HD, APP, 氯化铵, 二氧化硅的质量分数分别为 40%, 40%, 16.4%, 1.6%, 2% 时获得的复合材料的阻燃性最优, LOI 相较于未加阻燃剂的复合材料提高了 37.9%, 阻燃木塑复合材料成炭率明显增加, 750℃ 时成炭率增长率达到 163%; 拉伸强度提高了 12.7%, 弯曲强度提高了 6.96%, 冲击强度提高了 31.8%。

关键词: 木塑复合材料; 聚磷酸铵; 二氧化硅; 改性; 阻燃

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0148-05

Preparation and Performance of Flame-Retardant Indoor Wood-Plastic Composite Materials

Zhang Aili¹, Lin Mei²

(1. Anyang Vocational and Technical College, Anyang 455000, China; 2. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Flame retardant indoor wood plastic composites were prepared with high-density polyethylene (PE-HD) and poplar wood powder (WF) as raw materials, ammonium polyphosphate (APP), silicon dioxide (SiO₂), and ammonium chloride (NH₄Cl) as flame retardants in which SiO₂ was coupled by silane coupling agent. Agent modification treatment to prepare flame-retardant indoor wood-plastic composite materials. Through limiting oxygen index, Fourier Transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis, mechanical testing and other methods, the flame retardant properties and mechanical properties were studied and analyzed. The study finds that after SiO₂ is treated by KH550, the corresponding peak position curve of the infrared spectrum changes, indicating that SiO₂ is effectively modified. Using APP, modified SiO₂ and NH₄Cl as flame retardants can effectively improve the flame retardancy of wood-plastic composites. When the fraction of WF, PE-HD, APP, NH₄Cl, SiO₂ is 40%, 40%, 16.4%, 1.6%, 2%, respectively, the flame retardancy of the flame-retardant composites are the best. At this time, LOI increase by 37.9% compared composites with the unblocked, the flame-retardant composites carbon formation increase significantly, and the carbon formation growth rate reaches 163% at 750℃, the tensile strength of the flame-retardant composites increase by 12.7%, the bending strength increase by 6.96%, and the impact strength increase by 31.8%.

Keywords: wood-plastic composites; ammonium polyphosphate; silicon dioxide; modification; flame retardant

木塑复合材料 (WPC) 的主要原料是农林废弃物和废旧塑料, 其产品主要用作木材的替代品^[1-3]。开发制备 WPC 对于现阶段的废弃物综合利用、环保以及缓解天然木材日趋紧张的压力均具有重要的意义, 因而受到了全世界广泛的关注和重视^[4-6]。

近年来, WPC 得到了快速的发展, 由于 WPC 的主要原料为植物纤维与塑料且都是易燃材料, 因此, WPC 不具备阻燃性, 具有消防安全隐患, 从而限制了它的应用范围^[7-8]。因此, 近年来, WPC 的阻燃性研究越来越受到人们的重视。开发制备阻燃性

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目 (300102211507)

通信作者: 张爱丽, 硕士, 讲师, 主要从事建筑工程方面的教学与研究工作

收稿日期: 2021-07-29

引用格式: 张爱丽, 林梅. 阻燃型室内用木塑复合材料制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 148-152.

Zhang Aili, Lin Mei. Preparation and performance of flame-retardant indoor wood-plastic composite materials[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 148-152.

WPC,可以有效拓宽 WPC 的使用范围,如室内装饰领域就具有相当大的应用市场,近年来阻燃性的 WPC 逐渐成为了研究热点,诸多的研究人员从不同的方向对其进行大量的实验研究^[9-11]。

吴章康等^[12]基于锥形量热法测试,研究了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对聚乙烯 (PE)/木粉复合板燃烧性能的影响,研究发现普通 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 三种阻燃剂都能够显著提高 PE/木粉复合板的阻燃性能,其中纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻燃效果优,纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 次之;在 6%~15% 范围内,随着纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量增加,复合板阻燃性能呈逐步上升趋势。潘明珠等^[13]用聚磷酸铵 (APP) 与二氧化硅 (SiO_2) 制备了阻燃型木塑复合材料,研究发现当二氧化硅质量分数为 2%~6%,APP 为 8%~10% 时, WPC 的拉伸强度和弯曲强度均有所增加。李珊珊等^[14]研究了 APP 对于 WPC 的阻燃作用,随着其用量或木粉 (WF) 用量增加, WPC 的极限氧指数 (LOI) 均显著增加,其发挥阻燃性的具体表现为燃烧后残炭量增加及膨胀发泡。徐博仁等^[15]以硝酸镍和硝酸铝为原料,基于原位沉淀法在 WF 表面构筑了层状双氢氧化物 (LDH) 阻燃层,获得 WF@LDH 样品,虽然垂直燃烧中没有显著改善 WPC 自熄性,但其 LOI 随着 LDH 增加呈上升趋势。徐伟华^[16]以低密度聚乙烯 (PE-LD)、桉木粉为原料, PE-LD-g-MAH 为共混增容剂,基于 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 制备阻燃剂 (D-bp),与 Sb_2O_3 进一步制备了有机/无机协同阻燃 WPC,结果表明阻燃剂处理后的 WPC 与未阻燃的 WPC 相比, p-HRR, THR 和有效燃烧热分别降低了 28.2%,28.3% 和 22.2%。

笔者以硅烷偶联剂改性 SiO_2 ,进一步与氯化铵 (NH_4Cl) 协同 APP 作为 WPC 的阻燃剂。改性纳米 SiO_2 作为 APP 的阻燃协效剂,对阻燃体系可以有效的起到催化作用,从而提高复合材料的阻燃性。笔者研究了硅烷偶联剂改性 SiO_2 不同用量对高密度聚乙烯 (PE-HD) 基 WPC 的阻燃效果,并对 WPC 热性能、阻燃性能、阻燃机理和力学性能进行了分析和研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

APP(500 g), NH_4Cl : 国药集团化学试剂有限公司;

SiO_2 : VK-SP30,杭州万景新材料有限公司;

PE-HD: HDPE5000S,中国石化扬子石油化工有限公司;

硅烷偶联剂 KH550 ($\geq 98.0\%$)、无水乙醇 (分析纯): 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪: RM-200A 型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

平板硫化机: XLB-D/Q400×400×2-Z 型,上海齐才液压机械有限公司;

旋转蒸发仪: RE-501 型,巩义市瑞德仪器设备有限公司;

电子天平: FA2004 型,上海恒平科学仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱: 9070A 型,济南创日新仪器设备有限公司;

LOI 仪: LTAO-73 型,上海理涛自动化科技公司;

水平垂直燃烧测试仪: CZF-5 型,南京炯雷仪器公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Hitachi S-3400N 型,日本日立公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet Summit 型,赛默飞世尔科技公司;

热重 (TG) 分析仪: TG209F1 Libra 型,德国耐驰仪器;

万能材料试验机: WDW-20A 型,贵州鑫高仪器公司;

冲击试验机: XJU-5.5 型,沧州中科北工仪器。

1.3 试样制备

(1) 改性 SiO_2 制备。

在 200 mL 烧杯中加入适量无水乙醇,取原材料 SiO_2 放入烧杯中,在超声清洗机中超声 30 min,按照 KH550 : SiO_2 质量比为 1 : 20 进行实验,将称量好的偶联剂溶于无水乙醇与去离子水的混合溶液水解 3 min,得到相应溶液。将超声后的 SiO_2 -乙醇混合液倒入三口瓶中,搅拌后倒入 KH550 溶液,加热至 80℃ 反应 1.5 h。反应结束后乙醇洗去未反应的偶联剂,置于旋转蒸发仪中,待蒸干溶剂后置于烘箱干燥完成即得到改性 SiO_2 。

(2) 阻燃 WPC 制备。

将木粉置于烘箱内进行干燥处理 24 h,烘干后取出装入密封袋中备用;将干燥后的 WF, PE-HD, APP, NH_4Cl 和改性 SiO_2 按照表 1 的配比进行称重

混合,混合好后加入到旋转器中充分混合,进一步置于转矩流变仪中 155℃下混合 15 min,停机开腔取样,制备出初步混合的料块;进一步将料块放置于平板硫化机中,先预热 4 min,然后在 170℃下压板,等到工作压强达到 10 MPa 后,稍微减小压强放气,然后进一步压板—保压—放气,重复 4 次,最后保压 8 min 后取出样本,置于冷压平板硫化机中,冷却到一定温度时取样品,即获得相应的样本。

表 1 实验配方

试样 编号	WF	PE-HD	APP	NH ₄ Cl	SiO ₂	KH550
1 [#]	50	50	0	0	0	0
2 [#]	40	40	18.2	0.8	1.0	0.05
3 [#]	40	40	16.4	1.6	2.0	0.05
4 [#]	40	40	15.5	2.0	2.5	0.05

1.4 性能测试与表征

LOI 按照 ASTM D2863-2017 测试,试样尺寸 120 mm×6.5 mm×3 mm;

垂直燃烧等级按照 IEC 60695-11-10-2000 测试,试样尺寸 125 mm×13 mm×3 mm;

SEM 测试:测试温度 25℃,测试电压 20 kV,试样淬断后用 SEM 观察并拍照;

FTIR 测试:测量范围 4000~400 cm⁻¹,扫描次数 32 次/min,分辨率 4 cm⁻¹;

TG 分析:温度 25~800℃,N₂,升温速度为 10℃/min;

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 5 mm/min,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速率 2 mm/min,试样尺寸 80 mm×10 mm×4 mm;

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,试样尺寸 80 mm×10 mm×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能分析

图 1 为 4 种配方获得的 WPC 对应 LOI 和阻燃等级。由图 1 可看出,随着 APP-NH₄Cl-SiO₂ 的加入,LOI 从 1[#] 试样的 20.6%,阻燃等级为 V-1,最高增加到 3[#] 试样的 28.4%,阻燃等级为 V-0,LOI 增幅达到 37.9%,试样的燃烧状态也从易燃性转变至具有好的自熄性。还可以看出,随着改性 SiO₂ 的加入量不同,LOI 先增加后降低,结合表 1 的具体比例可以分析得到,一方面在 APP 中加入改性 SiO₂ 后,在燃烧成炭的过程中,改性 SiO₂ 会随着燃烧逐渐迁移至炭层的表面上去,从而使得炭层致密度提高,可

以有效的阻隔氧气的进入,保护样本延缓热分解效应。但是改性 SiO₂ 加入量过多时,相应的 APP 含量将会降低,实际上起阻燃作用的主要因素仍然是 APP,所以这种情况下,样本的阻燃效果相应的减弱,同时对于改性 SiO₂,其小粒径的条件,也会导致量大的时候分布会存在团聚不均匀的现象,这种现象可能会导致炭层致密性的下降,也会引起阻燃效果的降低。

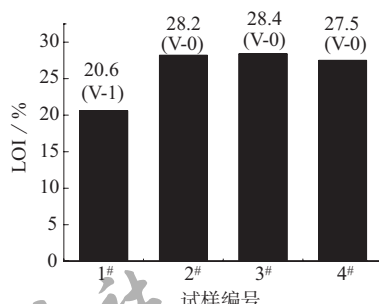
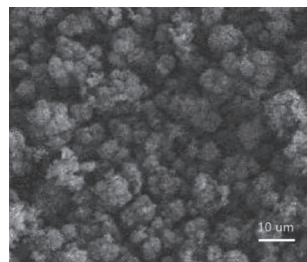


图 1 4 种试样的阻燃性能

图 2 是 3[#] 试样的垂直燃烧试验后的残炭层的 SEM 照片。由图 2 可以看出,残炭层的表面形成了相对致密的岛状结构,使得炭层的分散性更好,可以覆盖 PE-HD/木粉复合材料的表面,进而起到物理隔绝的作用,最终达到抑制外界的氧气供应和渗透。

图 2 3[#] 试样的垂直燃烧后残炭层 SEM 图

2.2 FTIR 分析

图 3 是 SiO₂ 和经过偶联剂改性 SiO₂ 的 FTIR 谱图。根据两者的吸收峰位对比可以看出相关的差异。对于改性 SiO₂ 的谱线中,分别有 3430 cm⁻¹ 对应的 Si—OH 伸缩振动峰,1101 cm⁻¹ 对应的 Si—OH 反伸缩振动峰,以及 955 cm⁻¹ 对应的 Si—OH 的弯曲振动峰。其中伸缩振动峰的强度明显减弱,这是因为 SiO₂ 上的—OH 基团与 KH550 水解产物发生了化学反应。除此之外,2924 cm⁻¹ 对应的是—CH₃ 的反对称伸缩振动峰,2851 cm⁻¹ 对应其对称伸缩振动峰,1358~1347 cm⁻¹ 是其反对称弯曲振动峰和—CH₂—的对称弯曲振动峰,所述的三种峰对应 KH550 上的—CH₃ 和—CH₂—基团。因此根据两条 FTIR 谱峰变化的对比,可以确定纳米 SiO₂ 与 KH550 发生了反应,即 SiO₂ 被改性。

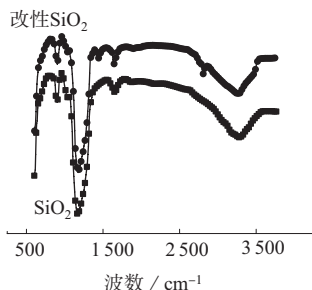


图3 SiO₂和经KH550改性的SiO₂的FTIR谱图

图4是3[#]试样断面的SEM照片。对应的改性SiO₂质量分数为2%。由图4可以看到,整个体系内部存在空隙,这些空隙是由于WPC的原材料在共混加热的过程中,木粉中的水蒸发而造成的。根据3[#]试样的条件可以看到,木粉和改性SiO₂在整个体系内部都是均匀的存在。

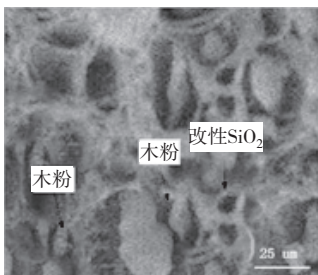


图4 3[#]试样断面的SEM照片

2.3 TG分析

图5和图6分别是4种试样的TG和DTG曲线。从图5的TG曲线变化可以看出,添加APP-改性SiO₂阻燃剂后,木塑复合材料的成炭量明显增加,750℃时阻燃WPC的成炭率增长率达到163%。从图5还可以发现,2[#]试样和3[#]试样的成炭率几乎相同,而4[#]试样的成炭率稍微减小,结合表1的配方可知4[#]试样中改性SiO₂的含量较高,可能是阻碍了炭层的形成。

由图6可以看出,WPC的分解根据温度可以分为3个阶段:(1)温度小于200℃时,为材料初始失重阶段,主要因为样本中水分及结晶水的挥发;(2)温度介于200~400℃,失重的主要因素为木粉分解、炭化和挥发,次要因素是APP,NH₄Cl在燃烧的高温环境下分解产生气体,使得样本质量损失率达到第一个高峰;(3)温度介于400~800℃,样本质量损失率达到最高,在此阶段碳自由基与PE高分子链结合形成新自由基和产物,当温度继续升高时,新自由基和产物进一步分解挥发造成样本材料的大量失重。在燃烧后期,炭层在APP和改性SiO₂共

同作用下,生成了稳定致密的炭层,有效地提高了阻燃效果,对比DTG曲线可以看出,2[#]~4[#]的3种试样热降解现象十分相似,这是因为3种材料燃烧后期均生成了致密的炭层。

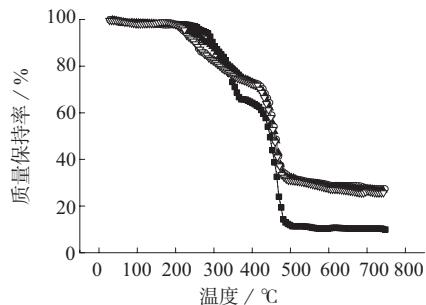


图5 4种试样的TG曲线

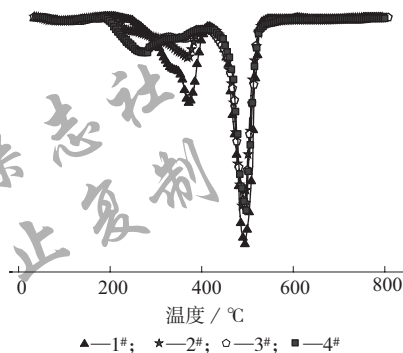


图6 4种试样的DTG曲线

2.4 力学特性

表2为4种试样的力学性能。由表2可以看出,在加入APP和改性SiO₂后,力学性能得到了有效的提高,其中增幅最大出现在3[#]试样中,相应的拉伸强度提高12.7%,弯曲强度提高6.96%,冲击强度提高了31.8%。出现此现象的原因是改性SiO₂后一端是亲油基团,与树脂相容性得到提高,而另一端上SiO₂则留有一OH,这种结构能在一定程度上充当界面的增容剂,加强分子间的相互作用力,提高了力学性能。但改性SiO₂的添加量若过多,会使改性SiO₂分子之间互相作用,形成团聚减弱粒子的分散性,试样成型后会存在缺陷,力学性能下降。

表2 4种试样的力学性能

试样编号	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
1 [#]	30.7	61.8	2.04
2 [#]	33.9	64.7	2.55
3 [#]	34.6	66.1	2.69
4 [#]	32.1	62.4	2.31

3 结论

(1)以APP、改性SiO₂和NH₄Cl作为阻燃剂,可以有效地提高木塑复合材料的阻燃性能,当WF质

量分数为 40%, PE-HD 质量分数为 40%, APP 质量分数为 16.4%, NH_4Cl 质量分数为 1.6%, SiO_2 质量分数为 2% 时获得的样本阻燃性最优。

(2) SiO_2 经过 KH550 处理, 通过处理前后对应 FTIR 谱峰的变化, 说明 SiO_2 被改性, 随着 APP- NH_4Cl - SiO_2 的加入, LOI 增幅达到 37.9%, 试样的燃烧状态也从易燃性转变至具有好的自熄性。但随着改性 SiO_2 量的增加, 由于阻碍了炭层的形成, 因此阻燃性存在最优值, 当改性 SiO_2 质量分数为 2% 时, 基于 TG 和 DTG 曲线, 得出 750 $^{\circ}\text{C}$ 时阻燃 WPC 的成炭率增长率达到 163%, 并对试样热分解进行了三个阶段的机理分析。

参考文献

- [1] Grammatikos S, Papatzani S, Boura O, et al. Recycled wood plastic composites as floor panels for ship containers[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2020, 842. DOI:10.1088/1757-899X/842/1/012006.
- [2] Schirp A, Wolcott M P. Influence of fungal decay and moisture absorption on mechanical properties of extruded wood-plastic composites[J]. Wood and Fiber Science: Journal of the Society of Wood Science and Technology, 2005, 37(4): 643-652.
- [3] Jiang Taijun, Zeng Guangsheng, Hu Can. Fabrication of highly filled wood plastic composite pallets with extrusion-compression molding technique[J]. Polymer Composites, 2020, 41(7): 2724-2731.
- [4] Seyyede, Tahereh, Mosavi-Mirkolaei, et al. Physical and mechanical properties of wood-plastic composites made with microfibrillar blends of LDPE, HDPE and PET[J]. Fibers and Polymers, 2019, 20(10): 2156-2165.
- [5] 张璐, 孙金鹏, 俞青源, 等. 木粉疏水改性对 HDPE 基木塑复合材料性能的影响 [J]. 化工进展, 2020, 39(9): 100-106.
Zhang Lu, Sun Jinpeng, Yu Qingyuan, et al. Effect of hydrophobic modification of wood flour on properties of HDPE based wood plastic composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(9): 100-106.
- [6] 关雅慧, 汪秀丽, 邓聪, 等. 基于次磷酸铝的聚丙烯木塑复合材料的阻燃改性研究 [J]. 化学研究与应用, 2019, 31(1): 87-93.
Guan Yahui, Wang Xiuli, Deng Cong, et al. Flame-retarding modification of wood flour / polypropylene composites by aluminum hypophosphite[J]. Chemical Research and Application, 2019, 31(1): 87-93.
- [7] Zhao Hui, Zhu Hongyuan, Zhou Yiyong, et al. Research of wood plastic composites application based on fused deposition modeling technology[C] // International Conference on Electronic & Mechanical Engineering & Information Technology. New York: IEEE, 2011 : 134-139.
- [8] 魏占锋, 郭玉花, 原泽坤, 等. 微胶囊红磷阻燃木塑复合材料的性能研究 [J]. 包装工程, 2020, 41(3): 133-137.
Wei Zhanfeng, Guo Yuhua, Yuan Zekun, et al. Properties of microencapsulated red phosphorus flame retardant wood-plastic composites[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(3): 133-137.
- [9] Wang Xiaoqian, Yu Zhiming, McDonald A. Effect of Different Reinforcing Fillers on Properties, Interfacial Compatibility and Weatherability of Wood-plastic Composites[J]. Journal of Bionic Engineering, 2019(2): 337-353.
- [10] Omoniyi T, Adesanya D. Development of a single screw extruder for the production of wood-plastic composite[J]. Poljoprivredna Tehnika, 2020, 45(3): 53-69.
- [11] Elamin M, Li S X, Osman Z A, et al. Preparation and characterization of wood-plastic composite by utilizing a hybrid compatibilizer system[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 154. DOI:10.1016/j.indcrop.2020.112659.
- [12] 吴章康, 李兴艳, 徐忠勇, 等. 纳米氢氧化物对木粉 / 聚乙烯复合板燃烧性能的影响 [C] // 第二届中国林业学术大会 -S11 木材及生物质资源高效增值利用与木材安全论文集, 北京: 中国林业出版社, 2009: 417-421.
Wu Zhangkang, Li Xingyan, Xu Zhongyong, et al. Effects of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ flame retardants on the fire performance of wood / polyethylene composites[C] // 2nd China Forestry Academic Conference-S11 Efficient Value-added Utilization of Wood and Biomass Resources and Wood Safety Essays, Beijing: China Forestry Society Press, 2009 : 417-421.
- [13] 潘明珠, 梅长彤. 纳米 SiO_2 -APP 对木塑复合材料界面特性及力学性能的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2013, 35(5): 117-122.
Pan Mingzhu, Mei Changtong. Effects of nano SiO_2 -ammonium polyphosphate on the interfacial and mechanical properties of wood fiber-polyethylene composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2013, 35(5): 117-122.
- [14] 李珊珊, 吕群, 张清锋, 等. APP 在 PE 基木塑复合材料中的阻燃作用研究 [J]. 塑料工业, 2009, 37(12): 60-63.
Li Shanshan, Lyu Qun, Zhang Qingfeng, et al. Study on Effect of APP on flame retardancy of wood-plastic based PE composite[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(12): 60-63.
- [15] 徐博仁, 汪秀丽, 赵泽永, 等. 聚丙烯木塑复合材料的阻燃改性研究 [J]. 塑料工业, 2020, 48(9): 38-40.
Xu Boren, Wang Xiuli, Zhao Zeyong, et al. The flame-retardant modification of polypropylene wood plastic composite[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(9): 38-40.
- [16] 徐伟华. 有机 / 无机协同阻燃木塑复合材料的制备与性能研究 [J]. 塑料工业, 2020, 48(6): 144-147.
Xu Weihua. Preparation and properties of organic / inorganic synergistic flame retardant wood-plastic composites[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(6): 144-147.