

3 种阻燃剂对聚乙烯基木塑地板性能的影响

龚迎春^{1,2}, 任海青¹, 汤正捷², 吴章康², 黄伟³

(1. 中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091; 2. 西南林业大学 材料工程学院, 云南 昆明 650224; 3. 西双版纳华坤生物科技有限公司, 云南 西双版纳 666100)

摘要: 为进一步拓展木塑复合材料应用领域, 提高其使用安全性, 研究 3 种阻燃剂对聚乙烯(PE)基木塑地板燃烧性能和力学性能的影响。结果表明: 添加阻燃剂后, 木塑地板其 24.0 h 吸水率、弯曲破坏载荷和烟密度等级都达到 GB/T 24508-2009《木塑地板》和 GB 8624-2006《建筑材料及制品燃烧性能分级》的要求; 与对照试件相比较, 木塑地板的氧指数提高了 25.2%~34.4%, 吸水率提高了 47.0%~152.0%, 弯曲破坏载荷降低了 10.5%~27.4%; 其中添加阻燃剂 FR-C 的氧指数和弯曲破坏载荷最大, 添加阻燃剂 FR-B 的烟密度等级和 24.0 h 吸水率最小。总的来说, 添加阻燃剂可以有效提高木塑地板阻燃性, 但对板材的物理力学性能有不利影响。同时烟气是火灾中致死的主要原因, 木塑地板的产烟毒性有待进一步研究。图 4 表 1 参 19

关键词: 木材科学与技术; 木塑地板; 阻燃剂; 力学性能; 燃烧性能

中图分类号: S785; TQ351.04 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2015)03-0410-05

Effect of three flame retardants on the performance of PE wood plastic composites flooring

GONG Yingchun^{1,2}, REN Haiqing¹, TANG Zhengjie², WU Zhangkang², HUANG Wei³

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 2. College of Materials Engineering, Southwest Forestry University, Kunming, 650224, Yunnan, China; 3. Xishuangbanna Huakun Biological Company, Xishuangbanna 666100, Yunnan, China)

Abstract: To improve application of wood-plastic composites (WPC), a new type of environmental material, and to promote safety, the effects of three kinds of flame retardants (A, B, and C) on mechanical properties and combustion performance of PE wood plastic composite flooring were compared to unprocessed wood plastic composite flooring and analyzed. Results showed that after adding flame retardants, the 24 h water absorption rate, the bending failure load, and the smoke density of WPC flooring met the GB/T 24508-2009 and GB 8624-2006 standards. Compared to unprocessed WPC flooring, the oxygen index increased from 25.2% to 34.4%, the 24 h water absorption rate increased from 47.0% to 152.0%, and the bending failure load decreased from 10.5% to 27.4%. Retardant C had the maximum oxygen index and bending failure load for treated WPC flooring; retardant B had the minimum 24 h water absorption rate and smoke density. Overall, flame retardants improved the flame retardation properties of WPC flooring but negatively influenced mechanical properties; meanwhile, smoke from fire with WPC flooring was the main cause of casualties, so this toxic smoke requires further study. [Ch, 4 fig. 1 tab. 19 ref.]

Key words: wood science and technology; wood plastic composite flooring; flame retardant; mechanical property; combustion performance

收稿日期: 2014-09-04; 修回日期: 2014-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31060098)

作者简介: 龚迎春, 博士研究生, 从事木质材料研究。E-mail: 519665524@qq.com。通信作者: 吴章康, 教授, 博士, 从事木质复合材料研究。E-mail: zhangkang@yahoo.com.cn

木塑复合材料(简称 WPC)是一种新型的环保材料, 相比较塑料具有更好的拉伸强度、抗弯强度和耐蠕变性等, 相比较木材具有更好的尺寸稳定性、加工性和可回收利用等^[1], 主要应用于铺板、栏杆、铁道枕木、汽车产品等。由于植物纤维和塑料都是易燃物质, 故木塑复合材料不具备阻燃性, 存在一定的安全隐患, 限制了它在家具、室内装饰材料等领域的应用^[2]。因此, 研究阻燃型木塑复合材料, 可以拓展其应用领域, 提高其市场价值, 又可以保障人们的生命财产安全, 具有重要的研究意义。目前, 木塑复合材料研究包括木塑复合材料的界面改性、抗老化性、耐腐蚀性等^[4-8]。针对木塑复合材料阻燃, 工业领域主要采用卤系、磷系、膨胀阻燃剂以及无机氢氧化物等^[9]。国内外已有对木塑复合材料的阻燃性进行研究, 例如 Abu Bakar 等^[10]研究膨胀阻燃剂对聚丙烯复合材料阻燃效果的影响, 表明三聚氰胺有协同作用, 比单独使用聚磷酸胺(APP)可进一步提高聚丙烯/木粉(PP/WF)复合材料的阻燃性。Graca 等^[11]研究氢氧化铝对聚乙烯/木粉(PE/WF)复合材料阻燃效果的影响, 表明采用氢氧化铝作为阻燃剂可以有效地提高木塑复合材料的阻燃性能, 但是材料的耐久性降低。董吉等^[12]以聚磷酸胺(APP)、季戊四醇(PER)以及自制的成炭发泡剂(CFA)为膨胀体系, 表明膨胀体系可以提高复合材料的氧指数与成炭性, 提高材料的拉伸强度和弯曲强度。笔者为了研制成本低, 综合性能优的木塑地板, 在采用高速混炼和挤出成型工艺的基础上, 制备阻燃型木塑地板, 研究 3 种阻燃剂(卤素阻燃剂、无机阻燃剂和氮磷阻燃剂)对木塑地板的 24.0 h 吸水率、弯曲破坏载荷、氧指数和烟密度等级的影响, 探索工业化制备阻燃木塑地板的工艺参数, 为实现阻燃木塑地板的工业化生产奠定基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

橡胶木 *Hevea* spp.木粉: 产自云南西双版纳地区, 由工厂加工所得, 原料经干燥至含水率为 2.0%~3.0%, 筛选至目数为 60~100。聚乙烯: 聚乙烯饮料瓶回收再造粒料, 密度为 0.92 g·cm⁻³。阻燃剂: FR-A 十溴联苯醚、FR-B 氢氧化铝、FR-C 氮磷阻燃剂 [$m(\text{聚磷酸铵}): m(\text{三聚氰胺})=3:1$], 山东潍坊远东杨塑科技有限公司。

1.2 实验方案

将木粉(WF), 聚乙烯(PE), 阻燃剂(FR), 偶联剂及其他添加剂按相应配方在高速混炼机中 105~125 °C 条件下混合 20 min, 转速为 1 500 r·min⁻¹。将混料利用同向双螺杆造粒机进行造粒, 造粒时间为 15~18 min, 温度 130~175 °C, 转速为 300 r·min⁻¹。再通过锥形双螺杆挤出机挤出成型, 并经冷却、截取获得最终试件。聚乙烯、橡胶木木粉与阻燃剂的配比见表 1。

表 1 聚乙烯基木塑复合材料配比

Table 1 Mixture ratio of PE wood plastic composites flooring

试件号	质量分数/%					
	聚乙烯	橡胶木	十溴联苯醚	氢氧化铝	氮磷阻燃剂	其他
对照试件	23.3	60	0	0	0	16.7
FR-A	18.7	48	20	0	0	13.3
FR-B	18.7	48	0	20	0	13.3
FR-C	18.7	48	0	0	20	13.3

说明: “其他”指其余添加剂(碳酸钙、马来酸酐接枝 PP 等)。

1.3 性能测试

24.0 h 吸水率和弯曲破坏载荷按照国家标准 GB/T 24508-2009《木塑地板》^[13]测试; 氧指数代表材料的难燃性, 其值越高, 表明材料越难燃; 按照国家标准 GB/T 2406.2-2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为》^[14]测试, 试样尺寸为 80~150 mm × 10 mm × 4 mm, 样本数为 10~15 个; 烟密度按照国家标准 GB/T 8627-2007《建筑材料燃烧或分解的烟密度试验方法》^[15]测试, 试样尺寸为 25 mm × 25 mm × 6 mm, 样本数为 3 个。

2 结果与分析

分别研究 3 种阻燃剂对木塑地板 24.0 h 吸水率、弯曲破坏载荷、氧指数和烟密度等级的影响, 测试

结果如图 1~4。

2.1 阻燃剂对 24.0 h 吸水率影响

由图 1 可知：阻燃处理的木塑地板与未阻燃处理的对照试件相比，其 24.0 h 吸水率有明显上升，其中添加氮磷阻燃剂木塑地板的 24.0 h 吸水率最大为 2.32%，相比较对照试件上升了 152.0%，但仍满足国家标准 GB/T 24508-2009《木塑地板》基于不发泡木塑地板吸水率(<3.0%)的要求。

2.2 阻燃剂对弯曲破坏载荷影响

由图 2 可得：阻燃处理的木塑地板与未阻燃处理的对照试件相比，其弯曲破坏载荷都有明显的降低，这是由于添加 3 种阻燃剂后，一部分的阻燃剂覆盖在相容剂马来酸酐接枝 PP 的表面上，影响了木粉与塑料之间的界面结合，从而影响了木塑地板的力学性能^[16]。其中添加 3 种阻燃剂，木塑地板的弯曲破坏载荷下降幅度为 10.5%~27.4%，添加 FR-A 十溴联苯醚的木塑地板的弯曲破坏载荷最小为 4 622 N，相对于对照试件下降了 27.4%，但仍远满足国家标准 GB/T 24508-2009《木塑地板》对公共场合素面木塑地板弯曲破坏载荷(>2 500 N)的要求。

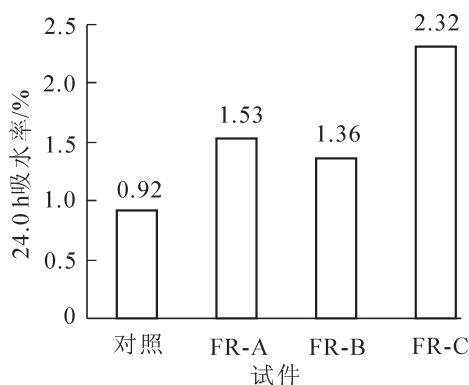


图 1 阻燃剂对木塑地板 24.0 h 吸水率的影响
Figure 1 Effects of flame retardant on the 24.0 h water absorption rate of wood plastic composites flooring

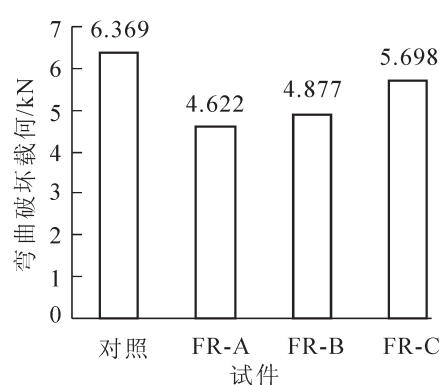


图 2 阻燃剂对木塑地板弯曲破坏载荷的影响
Figure 2 Effects of flame retardant on the bending failure load of wood plastic composites flooring

2.3 阻燃剂对氧指数影响

由图 3 可知：对照试件的氧指数为 20.37，说明木塑地板为易燃材料。与对照试件相比，添加 3 种阻燃剂能显著提高木塑地板的氧指数。其中添加 FR-C 氮磷阻燃剂的木塑材料氧指数最高，相比较对照试件提高了 34.4%。这是由于聚磷酸铵(APP)分解脱氨产生聚酸胺，由于木粉中含有大量的纤维素、半纤维素含碳的多羟基化合物，在聚磷酸的催化下脱水成炭，在木塑复合材料表面形成致密的炭化保护层，其次三聚氰胺(MEL)受热释放惰性气体，减少可燃气，稀释氧气，在混合阻燃体系中起协同作用^[17]。添加 FR-A 十溴联苯醚阻燃剂的木塑地板氧指数最小，但相比较对照试件提高了 25.2%，说明添加阻燃剂能有效提高木塑地板的阻燃性。

2.4 阻燃剂对烟密度等级影响

阻燃木塑地板烟密度等级测试结果见图 4，烟密度等级越低说明抑烟效果越好。由图 4 可得：阻燃处理的木塑地板与未阻燃处理的对照试件相比，其烟密度等级呈现不同变化，说明木塑地板的烟密度等级受阻燃剂种类的影响。其中添加 FR-A 十溴联苯醚的木塑地板烟密度等级最大为 60.31，相比较对照试件提高了 72.7%，说明卤素阻燃剂的抑烟效果差，添加 FR-B 氢氧化铝木塑地板的烟密度等级相比较对照试件有明显的降低，下降幅度为 24.9%，说明无机阻燃剂有一定的抑烟效果。这可能是由于无机阻燃剂在高温下分解生成水能稀释可燃性气体，降低烟的浓度，从而降低烟密度等级^[18]。所有木塑地板烟密度等级均可满足国家标准 GB 8624-2006《建筑材料及制品燃烧性分级》^[19]对 B1 级建筑材料烟密度等级(<75.0)的要求。

3 结论

添加 3 种阻燃剂木塑地板的 24.0 h 吸水率、弯曲破坏载荷满足国家标准 GB/T 24508-2009《木塑地

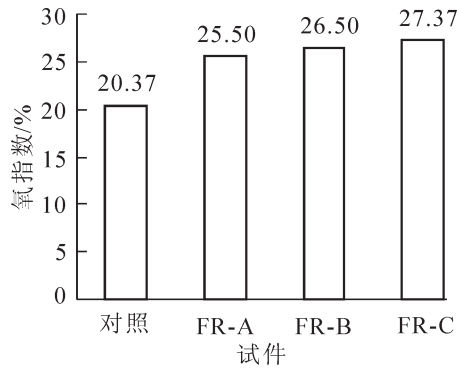


图 3 阻燃剂对木塑地板氧指数的影响

Figure 3 Effects of flame retardant on the oxygen index of wood plastic composites flooring

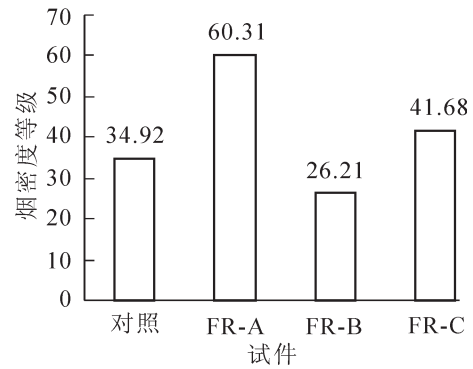


图 4 阻燃剂对木塑地板烟密度等级的影响

Figure 4 Effects of flame retardant on the smoke density of wood plastic composites flooring

板》的要求, 其中添加氢氧化铝木塑地板的 24.0 h 吸水率最小为 1.36%, 添加氮磷阻燃剂木塑地板的弯曲破坏载荷最大为 5 698 N。

添加 3 种阻燃剂木塑地板的氧指数有明显的提高, 其中添加氮磷阻燃剂木塑地板氧指数提高 34.4%; 木塑地板的烟密度等级呈现不同变化, 说明木塑地板的烟密度等级受阻燃剂种类的影响。

综合以上分析, 我们可以初步确定工业化生产阻燃木塑地板是可行的, 但木塑地板的烟密度等级有待降低, 火灾中的产烟毒性有待研究。

4 参考文献

- [1] 陈兴华. 木塑复合材料挤出成型研究进展[J]. 应用化工, 2011, 40(6): 1092 - 1095.
CHEN Xinghua. Research progress of wpc extrusion molding [J]. *Appl Chem Ind*, 2011, 40(6): 1092 - 1095.
- [2] 胡娜, 吴志平, 王国栋, 等. 木粉/聚乙烯阻燃复合材料的阻燃特性和力学性能研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 28 - 31.
HU Na, WU Zhiping, WANG Guodong, *et al.* Flame retardant and mechanical properties of wood powders/PE composites [J]. *J Cent South Univ For & Technol*, 2012, 32(1): 28 - 31.
- [3] 林立, 许苗军, 李斌, 等. 聚磷酸铵疏水改性及其阻燃聚乙烯的性能研究[J]. 中国塑料, 2013, 27(4): 42 - 45.
LIN Li, XU Miaojun, LI Bin, *et al.* Hydrophobic modification of ammonium polyphosphate and its application in flame retardant polyethylene [J]. *China Plast*, 2013, 27(4): 42 - 45.
- [4] 杨绍斌, 穆泊源, 董伟, 等. 复合阻燃剂对聚氨酯注浆材料阻燃和力学性能影响研究[J]. 中国塑料, 2013, 27(12): 52 - 55.
YANG Shaobin, MU Boyuan, DONG Wei, *et al.* Effect of composite flame retardant on flame retardant and mechanical properties of polyurethane grouting materials [J]. *China Plast*, 2013, 27(2): 52 - 45.
- [5] 方露, 李大纲, 施迎春, 等. 木塑复合材料表面防火涂层制备及其耐火性能[J]. 塑料工业, 2011, 39(9): 112 - 115.
FANG Lu, LI Dagang, SHI Yingchun, *et al.* Preparation and fire resistance of fire-retardant coating on the surface of wood plastic composites [J]. *China Plast Ind*, 2011, 39(9): 112 - 115.
- [6] 龙慈明, 詹满军, 林国利, 等. 木塑复合材料阻燃改性中的主要影响因素[J]. 林业科技开发, 2012, 26(5): 72 - 75.
LONG Ciming, ZHAN Manjun, LIN Guoli, *et al.* Factors influencing flame retardant performance of wood-plastic composite [J]. *China For Sci Technol*, 2012, 26(5): 72 - 75.
- [7] 胡晗, 吴章康, 王云, 等. 3 种木塑复合材料的耐老化性能比较[J]. 浙江农林大学学报, 2014, 31(1): 117 - 121.
HU Han, WU Zhangkang, WANG Yun, *et al.* Surface properties of biomass fiber/polyethylene composites with accelerated ultraviolet weathering [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2014, 31(1): 117 - 121.
- [8] LI Bin, HE Jinmei. Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE-wood-

- fiber composites [J]. *Polym Degr Stab*, 2004, **83**(2): 241 – 246.
- [9] 陈雅君, 姚旭, 毛小军, 等. 膨胀型阻燃剂和纳米黏土在聚丙烯树脂中协同作用的研究[J]. 中国塑料, 2013, **27**(12): 84 – 88.
CHEN Yajun, YAO Xu, MAO Xiaojun, *et al.* Synergism between intumescent flame retardant and OMMT in PP [J]. *China Plast*, 2013, **27**(12): 84 – 88.
- [10] BAKAR M B A, ISHAK Z A M, TAIB R M, *et al.* Flammability and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites [J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **116**(5): 2714 – 2722.
- [11] GARCIA M, HIDALGO J, GARMENDIA I, *et al.* Wood-plastics composites with better fire retardancy and durability performance [J]. *Comp Part A Appl Sci Manuf*, 2009, **40**(11): 1772 – 1776.
- [12] 董吉. 阻燃剂对聚丙烯-木粉复合材料阻燃及性能的影响[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.
DONG Ji. *Effects of Flame Retardant on the Properties of Polypropylene-Wood Flour Composites* [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2007.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 24508-2009 木塑地板[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 2406.2-2009 塑料用氧指数法测定燃烧行为[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8627-2007 建筑材料燃烧或分解的烟密度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [16] 朱栋君, 何春霞. 不同填料及不同塑料基木塑复合材料的力学性能[J]. 塑料, 2011, **40**(2): 89 – 91.
ZHU Dongjun, HE Chunxia. Mechanical properties of different fillers and different plastic-based wood plastic composite [J]. *Plastics*, 2011, **40**(2): 89 – 91.
- [17] 刘一星, 赵广杰. 木质资源材料学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2004.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8624-2006 建筑材料及制品燃烧性能分级[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [19] SAIN M, PARK S H, SUHARA F, *et al.* Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide [J]. *Polym Degr Stab*, 2004, **83**(2): 363 – 367.