

有机硅阻燃木塑复合材料的性能研究

周文君,张敬礼,崔旭东,何伟壮

(杭州师范大学材料与化学化工学院,浙江 杭州 310036)

摘要:利用甲基苯基聚硼硅氧烷(PB)及其与纳米SiO₂或APP的复合阻燃剂制备了阻燃木塑复合材料,研究了阻燃剂对木塑复合材料(WPC)阻燃性能和力学性能的影响。结果表明,在热降解过程中,聚硼硅氧烷显著提高了木塑复合材料的800℃残炭率,促进了残炭的形成,PB与纳米SiO₂或APP复配使用可使木塑复合材料的热降解残炭进一步提高。PB及其复合阻燃剂使木塑复合材料的热、CO₂释放速率及质量损失率降低,PB与APP复配对木塑复合材料的阻燃效果最好。PB及其复合阻燃剂使木塑复合材料的弯曲强度明显提高,对拉伸强度影响不大,但使冲击强度下降。

关键词:木塑复合材料;甲基苯基聚硼硅氧烷;聚乙烯;阻燃;力学性能

中图分类号:TQ316.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0067-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.016

Properties of organosilicon flame retardant wood-plastic composites

ZHOU Wen-jun, ZHANG Jing-li, CUI Xu-dong, HE Wei-zhuang

(College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036, China)

Abstract: The different flame retardant wood-plastic composites are prepared by adding methylphenyl polyborosiloxane (PB), PB/APP composite flame retardant and PB/nano-SiO₂ composite flame retardant to wood-plastic composites (WPC), respectively. The influence of the flame retardants on the flame retardancy and the mechanical properties of the wood-plastic composites are studied. The results show that polyborosiloxane increases the degradation residue of the WPC at 800°C during the thermal degradation process and promotes the formation of carbon residue. The PB/nano SiO₂ or PB/APP composite flame retardant further improves the thermal degradation residual of the WPC. The polyborosiloxane and its composite flame retardants can also reduce the emissions of heat, CO₂ and mass loss rate during the combustion of the WPC. Among the three types of flame retardant composites, the polyborosiloxane/APP composite flame retardant provides the best flame retardancy for the WPC. The polyborosiloxane and its composite flame retardants improve the flexural strength of the WPC significantly and keep the tensile strength of the WPC as the same as virgin, but reduce the impact strength of the WPC.

Key words: wood plastic composites; methylphenyl polyborosiloxane; polyethylene; flame retardant; mechanical property

木塑复合材料(WPC)是由植物纤维和塑料复合而成,兼具木材和塑料的性能优点,是一种新型的环保材料,其产品主要用作木材的替代品^[1-2]。但由于木塑复合材料中的主要原料木纤维与塑料都属于易燃材料,应用存在一定的安全隐患,需要进行阻燃处理^[3-5]。聚烯烃和木材的阻燃常采用无机阻燃剂、含卤阻燃剂和含磷阻燃剂等。由于含卤阻燃剂对环境的不利影响,材料的无卤阻燃受到人们的高度重视。无机阻燃剂阻燃效率低,要使材料阻燃性能达到一定的要求,填充质量分数需高达40%~60%,这样会对材料的机械力学性能影响很大,难以达到使用要求^[6-8]。

有机硅阻燃剂具有高效的阻燃性能,无卤、低烟、低毒、生态友好,对高分子基材的加工性能和力学性能影响较小等特点,是一类较为理想的新型阻

燃剂^[9-11]。笔者采用甲基苯基聚硼硅氧烷阻燃剂及与纳米SiO₂或聚磷酸铵复配对聚乙烯(PE)基木塑复合材料进行改性,研究了阻燃剂对PE基木塑复合材料阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验主要原料

杂木粉,60 s,浙江省临安市明珠木粉厂生产;高密度聚乙烯(HDPE),5000S,中国石化扬子石油化工有限公司生产;聚磷酸铵(APP),摩尔质量>1 000 g/mol,杭州捷尔思阻燃化工有限公司生产;纳米SiO₂,化学纯,杭州万景新材料有限责任公司生产;马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH),接枝率0.6%,宁波能之光新材料科技有限公司生产;甲基苯基聚硼硅氧烷(PB),自制^[12]。

1.2 实验仪器

转矩流变仪, XSS-300 型, 上海橡塑成型有限公司生产; 塑料注射成型机, SA900/260 型, 宁波海天塑机集团有限公司生产; 综合热分析仪, STA409PC 型, 德国耐驰仪器公司生产; 锥形量热仪, Stanton Redcroft 型, 英国 FTT 公司生产; 万能试验机, UTM4204 型, 珠海三思试验设备有限公司生产。

1.3 实验过程

表 1 各木塑复合材料原料配比(质量分数) %

样品	木粉	PE-g-MAH	HDPE	聚硼硅氧烷	SiO ₂	APP
A1	50	8	42	—	—	—
A2	50	8	42	3	—	—
A3	50	8	42	5	—	—
A4	50	8	42	8	—	—
A5	50	8	42	10	—	—
B1	50	8	42	8	1	—
B2	50	8	42	8	2	—
B3	50	8	42	8	5	—
B4	50	8	42	8	8	—
C1	50	8	42	8	—	5
C2	50	8	42	8	—	10
C3	50	8	42	8	—	15
C4	50	8	42	8	—	20

将木粉在 110℃ 烘干 8 h, 至含水质量分数 < 2%。按表 1 配方称取一定量干木粉、自制甲基苯基聚硼硅氧烷阻燃剂、高密度聚乙烯、PE-g-MAH 和其他助剂等, 在容器中初步混合后加入转矩流变仪中, 于 175℃ 熔融混炼均匀, 然后冷却破碎, 制得破碎料。将破碎料加入注塑机进行注塑, 制得木塑复合材料试样。

1.4 性能测试与表征

利用综合热分析仪分析复合材料的热失重情况, 升温速率为 10℃/min, N₂ 气氛。

按照 ISO 5660, 利用锥形量热仪测定复合材料的燃烧性能, 水平辐射强度为 35 kW/m², 试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 2 mm。

按照 GB/T 1040—2006、GB/T 9341—2006, 利用万能材料试验机分别测定复合材料的拉伸强度、弯曲强度。

按照 GB/T 1043.1—2008, 利用冲击试验机测定复合材料的简支梁缺口冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 热失重分析

对阻燃木塑体系进行热失重分析以了解阻燃剂对木塑复合材料热降解过程的影响, 结果如表 2 和图 1 所示。

(上接第 66 页)

(1) 用甲醇分离得到的硫氰酸铵纯度高于用乙醇分离得到的硫氰酸铵纯度, 由甲醇分离得到的硫氰酸铵纯度达 98% 以上, 硫代硫酸铵产品纯度达 96% 以上。

(2) 甲醇的最佳用量受温度影响较大, 乙醇的最佳用量受温度影响不明显, 50℃ 时甲醇的最佳用量明显低于乙醇的用量。由室温每升高温度 10℃, 甲醇的最佳用量约减少 50 mL/(100 g 浓缩副盐)。

(3) 得出最佳工艺条件: 最佳溶剂为甲醇, 溶解的最佳温度为 50℃, 甲醇的最佳用量为 620 mL/(100 g 浓缩副盐), 减压操作真空度为 21.33 kPa, 氧化钙最佳用量为 12 g/(100 g 浓缩副盐), 最佳用水量为 800 mL/(100 g 浓缩副盐)。

参考文献

[1] 王丽英, 李林, 刘汉锐. 三元相图分盐法处理焦炉煤气 HPF 脱硫

废液实践[J]. 鞍钢技术, 2013, (4): 59-62.

[2] 王晓晖, 庄燕, 徐晓. 焦化脱硫废液回收硫氰酸亚铜试验[J]. 化工生产与技术, 2011, (5): 49-51.

[3] 吴雅静. 膜分离法处理脱硫废液的研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2014, (2): 16-19.

[4] Yin Na, Zhong Zhaoxiang, Xing Weihong. Ceramic membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of desulfurization wastewater[J]. Desalination, 2013, 319: 92-98.

[5] 马瑞进, 王啸宇, 马建国, 等. 喷雾干燥法脱硫废液提盐可行性研究[J]. 干燥技术与设备, 2013, (4): 47-50.

[6] 刘显清, 吴海珍, 李国保, 等. 化学沉淀结合 Fenton 法预处理脱硫废液的原理与效果分析[J]. 环境化学, 2012, (10): 1527-1534.

[7] 王芳. 焦炉煤气脱硫废液资源化处理研究[D]. 吉林: 东北师范大学, 2012.

[8] Deng Jia-jia, Pan Liang-ming, Chen De-qi, et al. Numerical simulation and field test study of desulfurization wastewater evaporation treatment through flue gas. [J]. Water Sci Technol, 2014, 70(7): 1285-1291. ■

表 2 木塑复合材料的热失重特征数据

样品	5% 分解温度/°C	50% 分解温度/°C	800°C 残炭率/%
A1	279.9	461.6	7.3
A2	277.1	465.2	10.9
A3	272.4	466.8	11.3
A4	273.9	468.5	15.0
A5	276.1	469.7	15.3
B1	280.1	470.1	16.8
B2	280.3	474.7	18.2
B3	282.7	471.2	20.3
B4	285.2	471.8	22.2
C1	277.7	474.9	21.1
C2	278.6	478.1	25.4
C3	277.6	482.2	27.1
C4	278.1	482.4	28.5

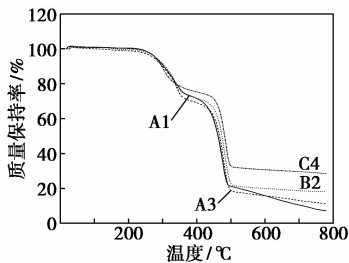


图 1 阻燃木塑复合材料的 TG 曲线

由表 2 和图 1 可知,添加了甲基苯基聚硼硅氧烷(PB)的木塑复合材料的 5% 降解温度有所下降,但材料的 50% 降解温度有所提高,且随 PB 质量分数的增加而提高,说明在较低温度时,PB 自身发生了一部分降解。随着温度的升高,阻燃剂与木塑复合材料发生相互作用,提高了材料的热稳定性。阻燃木塑复合材料的 800°C 残炭率明显比未阻燃材料高,如在木塑复合材料中添加 10 份 PB,可使木塑复合材料的 800°C 残炭率从 7.3% 提高到 15.3%,由此说明在热降解过程中,PB 与木塑复合材料的木纤维之间发生作用,形成了交联结构,促进了残炭的生成,进而抑制材料的热降解。

添加了 PB 复配 SiO₂ 阻燃剂的木塑复合材料的起始降解温度(5% 降解温度)和 50% 降解温度都有一定的提高,且随阻燃剂中 SiO₂ 质量分数的增加而提高,表明 PB 复配 SiO₂ 提高了木塑复合材料的热稳定性。在 PB 阻燃木塑复合材料中添加纳米 SiO₂ 可使材料的 800°C 残炭率进一步提高,热降解速率降低,表明在材料的热降解过程中,PB 和 SiO₂ 发生了协同作用, SiO₂ 的加入进一步促进了残炭的生成。

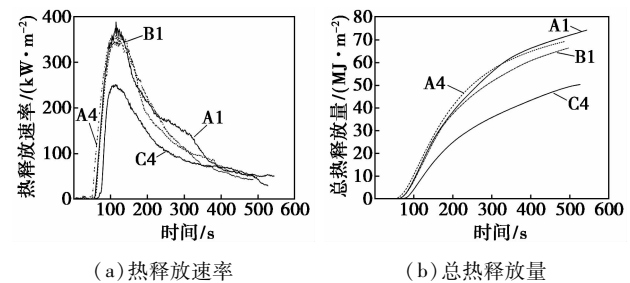
在 PB 阻燃木塑复合材料中添加 APP 可使材料的起始降解温度略有提高,50% 降解温度明显提高,并随 APP 质量分数的增加而增高。在 PB 阻燃木塑复合材料中添加 20 份 APP 可使材料的 800°C 残炭率从 15.0% 进一步提高到 28.5%,表明在材料降解过程中,PB 和 APP 发生了协同作用,PB 促进交联结构的产生,APP 发生分解生成了强脱水剂(偏磷酸及聚偏磷酸),促使材料脱水碳化,形成致密炭层,从而抑制材料进一步热降解,提高了木塑复合材料的热稳定性。

2.2 锥形量热仪分析

分别对木塑复合材料样品 A1、A4、B1、C4 进行锥形量热仪测定,以考察 PB 及其与纳米 SiO₂ 或 APP 复配阻燃剂在真实火灾条件下对 PE 基木塑复合材料燃烧性能的影响,结果如表 3 和图 2 所示。

表 3 木塑复合材料的锥形量热仪特征数据

试样编号	A1	A4	B1	C4
TTU/s	53	45	55	68
THR/(MJ·m ⁻²)	74.4	69.3	66.3	50.2
PHRR/(kW·m ⁻²)	388.5	364.2	352.7	251.3
AEHC/(MJ·kg ⁻¹)	27.1	26.2	26.5	25.5
TSR/(m ² ·m ⁻²)	519.8	782.6	706.1	645.9
PMLR/(g·s ⁻¹)	0.454	0.362	0.448	0.452
FPI/(s·m ² ·kW ⁻¹)	0.14	0.12	0.16	0.27



(a) 热释放速率 (b) 总热释放量

图 2 木塑阻燃体系的热释放速率、总热释放量曲线

在 PE 基木塑复合材料中添加 PB,使点燃时间缩短了,这是由于 PB 的起始降解温度较低,在较低温度下就分解产生可燃性气体,使点燃变得相对容易了。但 PB 与纳米 SiO₂ 或 APP 复配阻燃剂却使木塑复合材料的点燃时间延长了。

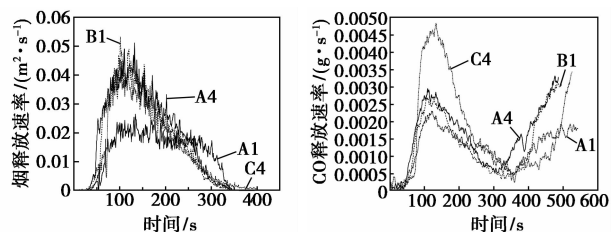
PB 及其复配阻燃剂均使木塑材料的最大热释放速率(PHRR)和总热释放量(THR)明显降低。比较含聚硼硅氧烷总量均为 8 份的 A4、B1 和 C4 样品可知,复合阻燃剂比单一的聚硼硅氧烷对降低木塑复合材料热释放速率的效果更好,尤其是与 APP 复配的 C4 样品的 PHRR 和 THR 分别为 251.3 kW/m²

和 50.2 MJ/m^2 , 比 A4 的 364.2 kW/m^2 和 69.3 MJ/m^2 分别降低了 31.0% 和 38.1%。从图 2 也可发现, C4 样品的 *HRR* 和 *THR* 明显比其他样品低, 且燃烧持续的时间也相对较短, 因此, PB 与 APP 复配对 PE 基木塑复合材料具有较好的阻燃效果。PB 与 SiO_2 复配的阻燃样品 B1 在燃烧过程中的热释放与 A4 相比也有明显下降, 但效果不如聚硼硅氧烷与 APP 复配降低的效果显著。

PB 使木塑复合材料的火灾性能指数 (*FPI*) 略有降低, 但复配阻燃剂使木塑复合材料的 *FPI* 有所提高, 尤其是 PB 与 APP 的复配阻燃剂使木塑复合材料的 *FPI* 提高了 92.9%, 由此可见, 复配阻燃剂比单纯的 PB 对木塑复合材料的阻燃效果好。

PB 及其复配阻燃剂使木塑复合材料的平均有效燃烧热 (*AEHC*) 略有降低, 其中, PB 与 APP 复配的 C4 样品使材料的 *AEHC* 降低较明显, 表明阻燃剂对 PE 基木塑复合材料有抑制火焰的作用。

各 PE 基木塑复合材料样品的烟释放速率 (*SPR*) 及 CO 、 CO_2 释放速率随燃烧时间的变化曲线如图 3 所示。PB 及其与 APP 或 SiO_2 复配阻燃剂均使木塑复合材料的烟释放速率有所提高。复配阻燃剂阻燃木塑体系的总烟释放量比单纯 PB 阻燃体系的低, 但与未阻燃的木塑复合材料相比, 却有不同程度的提高。



(a) 烟释放速率

(b) CO 释放速率

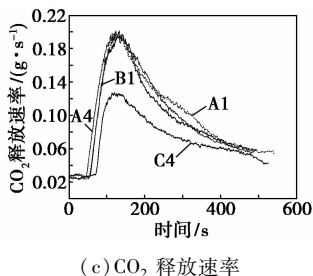
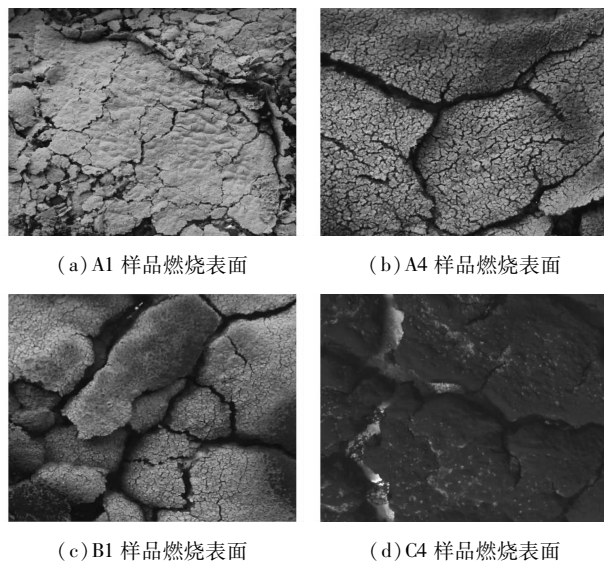
(c) CO_2 释放速率

图 3 木塑阻燃体系的烟释放速率、 CO 、 CO_2 释放速率曲线

聚硼硅氧烷及其与 APP 或 SiO_2 复配使木塑复合材料的 CO 释放速率增加, CO_2 释放量降低。说明聚硼硅氧烷及其复配阻燃剂改变了木塑复合材料的热降解过程, 使材料由部分完全燃烧变为不完全

燃烧, 造成材料在燃烧过程中 CO 释放速率的提高, 材料的不完全燃烧也造成了燃烧过程烟释放量的增加。

由表 3 分析可知, PB 及其与 APP 或 SiO_2 复配后的复合阻燃剂的加入, 使材料的质量损失率 (*MLR*) 有不同程度的下降, 说明阻燃剂的加入促使材料在燃烧过程中形成炭层, 如图 4 所示。从图 4 (a) 可以看出, 未阻燃木塑复合材料的燃烧残炭表面比较疏松, 炭层强度较低, 很容易破碎。图 4 (b)、图 4 (c)、图 4 (d) 的阻燃木塑样品的残炭结构较致密, 特别是聚硼硅氧烷与 APP 的复配阻燃样品的残炭结构致密, 且炭层强度较高, 不易破碎, 残炭表面的裂纹较少, 这样的炭层隔热、隔氧的作用较好, 能有效阻止材料的进一步燃烧, 起到了很好的阻燃作用。



(a) A1 样品燃烧表面

(b) A4 样品燃烧表面

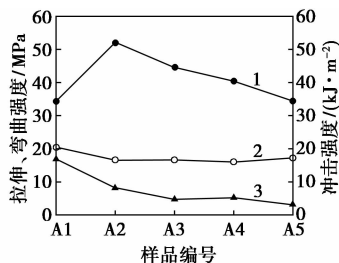
(c) B1 样品燃烧表面

(d) C4 样品燃烧表面

图 4 木塑复合材料的锥形量热燃烧残炭照片

2.3 木塑复合材料的力学性能

聚硼硅氧烷质量分数对木塑复合材料力学性能的影响如图 5 所示。



1—弯曲强度; 2—拉伸强度; 3—冲击强度

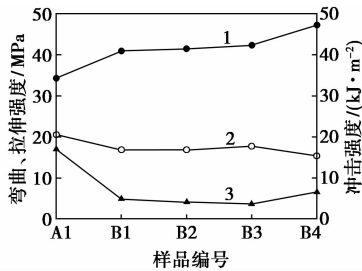
图 5 聚硼硅氧烷含量对木塑复合材料力学性能的影响

由图 5 可以看出, 随着 PB 质量分数的增加, 木

塑复合材料的弯曲强度先增后减,当添加3份PB时,木塑复合材料的弯曲强度最大,为52.1 MPa,比未阻燃木塑材料提高了51.9%。PB对木塑材料的拉伸强度影响不大。

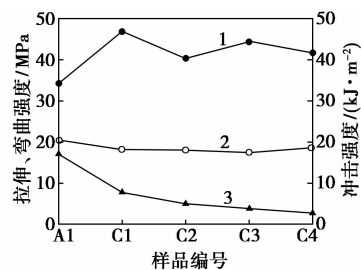
由于木粉与树脂基体间弱的界面相互作用,致使复合材料在受外界冲击作用时弱界面处很快形成破坏性裂纹,使材料冲击强度显著下降,PB的加入,在一定程度上破坏了木塑之间的相容性,同时,PB与木塑基质间的相容性也不好,致使材料的冲击强度有所下降。但冲击强度随PB质量分数的增加降低到一定程度后趋于平缓。

SiO₂及APP的质量分数对聚硼硅氧烷阻燃木塑复合材料力学性能的影响分别如图6、图7所示。



1—弯曲强度;2—拉伸强度;3—冲击强度

图6 SiO₂质量分数对聚硼硅氧烷阻燃木塑复合材料力学性能的影响



1—弯曲强度;2—拉伸强度;3—冲击强度

图7 APP质量分数对聚硼硅氧烷阻燃木塑复合材料力学性能的影响

从图6、图7可以看出,添加了PB复配SiO₂或APP阻燃剂后,木塑复合材料的弯曲强度提高,冲击强度下降,对拉伸强度影响不大。

3 结论

(1)甲基苯基聚硼硅氧烷降低了木塑复合材料的热降解速率,提高了材料的800℃残炭率,说明在热降解过程中,聚硼硅氧烷与木塑复合材料的木纤维之间发生作用,形成了交联结构,促进了残炭的形成,进而抑制材料的热降解。聚硼硅氧烷与纳米

SiO₂或APP复配可使木塑复合材料的800℃残炭率进一步提高。

(2)聚硼硅氧烷及其与纳米SiO₂或APP复合阻燃剂使木塑复合材料的热、CO₂释放速率及质量损失率降低,但使材料的烟、CO释放速率提高。总体来说,聚硼硅氧烷与SiO₂或APP复配阻燃剂比单纯聚硼硅氧烷的阻燃效果好,其中,聚硼硅氧烷与APP复配对木塑复合材料的阻燃效果最好。

(3)聚硼硅氧烷及其与纳米SiO₂或APP的复配阻燃剂使木塑复合材料的弯曲强度明显提高,对材料的拉伸强度影响不大,但使材料的冲击强度下降。

参考文献

- [1] 刘玉强,赵志曼.木塑复合材料及其发展[J].化工新型材料,2005,33(3):59-61.
- [2] Matuana L M. Recent research developments in wood plastic composites[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology,2009,15(3):136-138.
- [3] Borysiak S, Pauksza D, Helwig M. Flammability of wood-polypropylene composites[J]. Polym Degrad Stab,2006,91:3339-3343.
- [4] Li B, He J M. Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE wood fiber composites[J]. Polym Degrad Stab,2004,83(2):241-246.
- [5] Zhang Z X, Zhang J, Lu B X, et al. Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood-fiber composites[J]. Composites: Part B,2012,43:150-158.
- [6] Ayrimis N, Akbulut T, Dundar T, et al. Effect of boron and phosphate compounds on physical, mechanical, and fire properties of wood-polypropylene composites[J]. Construction and Building Materials,2012,33:63-69.
- [7] Fang Y, Wang Q, Guo C, et al. Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of polyvinyl chloride (PVC) composites[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2013,100:230-236.
- [8] 方露,李大纲,施迎春,等.阻燃型木塑复合材料研究进展[J].中国塑料,2011,25(3):13-17.
- [9] Iji M, Serizawa S. Silicone derivatives as new flame retardants for aromatic thermoplastics used in electronic devices[J]. Polym Adv Technol,1998,9:593-600.
- [10] Hu Z, Chen L, Zhao B, et al. A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate[J]. Polym Degrad Stab,2011,96:320-327.
- [11] Levchik S V, Weil E D. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates[J]. Polymer International,2005,54(7):981-998.
- [12] 周文君,宋健,陈友财.聚硼硅氧烷阻燃剂的合成工艺及其在聚碳酸酯中的应用[J].化工学报,2012,43:150-158. ■