

木质素-木粉/高密度聚乙烯复合材料的制备及阻燃性能

杨鑫, 李学敏, 王奉强, 王伟宏*

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要: 将生物质可再生资源木质素(Lig)和一种 P-N-B 系阻燃剂单独或复配使用添加到木粉/高密度聚乙烯(WF/HDPE)混合物中,通过挤出成型的方式制备 Lig-WF/HDPE 复合材料,探究了 Lig 对阻燃型 Lig-WF/HDPE 复合材料阻燃性能的影响。锥形量热仪测试结果表明, Lig 的加入能有效降低 Lig-WF/HDPE 复合材料的热释放速率,提高残余物质量。Lig 添加量为 15wt% 时 Lig-WF/HDPE 复合材料的阻燃效果最佳,但发烟量较大。Lig 与 P-N-B 系阻燃剂复配使用可使(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的发烟量明显降低,阻燃性能进一步提高。Lig 添加量为 5wt%、P-N-B 系阻燃剂添加量为 10wt% 时,(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的极限氧指数从未添加阻燃剂 WF/HDPE 复合材料的 24.3 提高到 27.3,且力学性能较两种阻燃剂单独使用时有提升。

关键词: 木质素;木粉;高密度聚乙烯;复合材料;阻燃

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3831(2020)03-0530-09

Preparation and flame retardancy of lignin-wood flour/high density polyethylene composites

YANG Xin, LI Xuemin, WANG Fengqiang, WANG Weihong*

(Key Lab of Bio-based Material Science & Technology of Education Ministry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Lignin(Lig) and a flame retardancy of P-N-B were added to wood flour/high density polyethylene (WF/HDPE)mixture alone or in combination to prepare Lig-WF/HDPE composites by extrusion. The role of Lig in Lig-WF/HDPE composites flame retardation was investigated. The results of cone calorimeter show that Lig can effectively reduce the heat release rate of Lig-WF/HDPE composites and increase the quantity of residues. The flame retardant capacity of Lig-WF/HDPE composites is optimum when Lig is added at 15wt% level, however, the total smoke production is high. When Lig and flame retardancy of P-N-B are added together, the smoke release of (P-N-B)-Lig-WF/HDPE composites is obviously reduced and the flame retardancy is furthermore improved. When the Lig is 5wt% and flame retardancy of P-N-B is 10wt%, the limiting oxygen index of (P-N-B)-Lig-WF/HDPE composite increases from 24.3 to 27.3 when flame retardancy of (P-N-B) and Lig is not added. In addition, the combination of Lig and flame retardancy of P-N-B improves the mechanical properties of (P-N-B)-Lig-WF/HDPE composites comparing to using them separately.

Keywords: lignin; wood flour; high density polyethylene; composite; flame retardation

木/塑复合材料是利用天然植物纤维填料(包括木粉、竹粉、稻壳、秸秆及废弃植物纤维等)和废旧塑料与助剂一起熔融、混炼制成颗粒,再加工

成型的一种绿色环保、环境友好新型材料^[1],但木粉和塑料都是易燃物质,燃烧热值很大,且塑料熔化容易产生滴融现象^[2-3]。伴随着木/塑复合材料在

收稿日期: 2019-03-28; 录用日期: 2019-05-23; 网络出版日期: 2019-06-21 15:36

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190620.002>

基金项目: 中央高校基本科研业务费(2572017ET05)

通信作者: 王伟宏,教授,博士生导师,研究方向为生物质复合材料 E-mail: weihongwang2001@nefu.edu.cn

引用格式: 杨鑫,李学敏,王奉强,等. 木质素-木粉/高密度聚乙烯复合材料的制备及阻燃性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 530-538.
YANG Xin, LI Xuemin, WANG Fengqiang, et al. Preparation and flame retardancy of lignin-wood flour/high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(3): 530-538 (in Chinese).

建筑和家具行业的应用,其防火性能成为重要评价指标之一。因此为了满足产品使用安全要求,提高木/塑复合材料阻燃性能变得十分重要^[4-5]。

加入阻燃剂是提高材料阻燃性能最简便也是最常用的办法,常用的阻燃剂包括卤系、磷系、氮系阻燃剂^[6]。卤系阻燃剂主要通过气相阻燃发挥作用,既能抑制气象链式反应,同时又能分解出惰性气体稀释可燃物的浓度、降低燃烧体系温度^[7-8]。但卤系阻燃剂已经被证实对人体健康有很大危害,如易致癌、不利于胎儿发育等^[9-10]。磷系阻燃剂的阻燃机制主要是其成炭作用。磷酸盐在燃烧时能捕捉自由基,终止反应,催化可燃物转化为炭,隔绝热量和空气的传播,保护内层材料不被燃烧^[11-12]。但磷系阻燃剂只对含氧高聚物有很好的阻燃作用,对不含氧的高聚物(如聚烯烃、聚苯乙烯等)效果并不明显^[13]。氮系阻燃剂主要包括三聚氰胺、双氰胺、胍盐等^[14],该类阻燃剂成本均较高,且用量过大时容易对材料的力学性能造成影响^[15-16]。

近年来各种新型阻燃剂不断出现,包括碱性氢氧化物、碳纳米管、木质素(Lig)和各种纳米无机物水滑石等^[17-21]。其中,Lig作为生物基阻燃剂受到越来越多的关注。Lig是造纸工业的废弃物,产量巨大,但结构复杂多样^[22],在很大程度上限制了其应用^[23]。因此,Lig的利用率极低,大多作为燃料直接烧掉^[24]。Lig含有丰富的芳香环结构,碳含量高^[25],在惰性气体中600℃下热解焦炭产率达到50%^[26],丰富的碳含量和高焦炭产量使Lig具有作为阻燃剂的应用潜力。大量研究表明,加入Lig能有效提高聚合物的阻燃性能。Liu等^[27]研究发现,添加10wt% Lig改性的聚丁二酸丁二醇酯的热释放速率峰值和总热释放量分别降低了50%和67%,

烟雾总产量减少了50%。王栖桐等^[28]在Lig上接枝P-N元素制备出P-N-Lig阻燃剂,并应用于乙丙橡胶和聚丙烯共聚物(TPO)。测试发现,P-N-Lig/TPO复合材料的极限氧指数达到27.4,垂直燃烧等级达到V-0级;P-N-Lig中的磷酸酯键使碳源脱水成炭,炭层完整,蓬松多孔,成炭效果明显,P-N-Lig/TPO复合材料热稳定性明显改善。

木/塑复合材料的阻燃主要涉及到基体塑料和填充剂木粉的阻燃,Lig的阻燃潜力有可能对木/塑复合材料的安全应用起到重要作用。本文探究了不同Lig添加量对木/塑复合材料的阻燃及力学等相关性能的影响,通过Lig与P-N-B系阻燃剂复配使用提高木/塑复合材料的阻燃性能,并探讨了两者协同作用的原理。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

碱木质素(Lig),粒径为75 μm(200目),上海东升新材料有限公司;P-N-B系阻燃剂,主要成分是膦酸脒基脒(GUP)和硼酸(H₂BO₃),白色粉末,东北林业大学自制;杨木粉(WF),粒径为200~450 μm(40~80目),自制;高密度聚乙烯(HDPE),5000S,密度为0.954 g/cm³,熔融指数为0.7 g/10 min,大庆石化总厂;马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE),型号为CMG9804,接枝率为0.9%,上海日之升新技术发展有限公司;硬脂酸锌,上海科峰试剂厂。

1.2 复合材料制备

将WF在105℃下烘干至含水率低于3%,HDPE和MAPE粉碎成200~450 μm(40~80目)的粉末。将各种原料按表1配方分别称量,放入高速混合机混合5 min,再用双螺杆挤出机造粒,最

表 1 P-N-B 系阻燃剂-木质素-木粉/高密度聚乙烯((P-N-B)-Lig-WF/HDPE)复合材料配方

Table 1 Formula of flame retardancy of P-N-B-lignin-wood flour/high density polyethylene((P-N-B)-Lig-WF/HDPE) composites

Sample	Mass fraction/wt%					
	Wood flour	Lig	P-N-B-FR	HDPE	MAPE	Lubricant
1	60	0	0	37	1.5	1.5
2	50	10	0	37	1.5	1.5
3	40	20	0	37	1.5	1.5
4	30	30	0	37	1.5	1.5
5	45	15	0	37	1.5	1.5
6	45	0	15	37	1.5	1.5
7	45	5	10	37	1.5	1.5
8	45	10	5	37	1.5	1.5

Notes: Lig—Lignin; P-N-B-FR—Flame retardancy of P-N-B; HDPE—High density polyethylene; MAPE—Maleic anhydride grafted polyethylene.

后通过单螺杆挤出机进行成型,挤出木/塑条尺寸为100 mm宽、4 mm厚。

1.3 性能测试

参照 ISO 566—1:2002^[29] 检测复合材料的阻燃性能,包括热释放速率、总热释放量、有效燃烧热和烟释放量等。辐射热流为 50 kW/m,试样规格为 100 mm×100 mm×40 mm。

复合材料的拉伸强度和弹性模量按照 GB/T 1040.2—2006^[30] 采用电子万能力学试验机进行测试,跨距为 50 mm,拉伸速度为 5 mm/min。拉伸试件为哑铃状,长为 165 mm,宽为 20 mm(最细部分宽为 12.7 mm),厚为 4 mm,每组重复测试 8 个试件。复合材料的弯曲强度和弯曲模量按照 GB/T 9341—2000^[31] 测试,跨距为 64 mm,加载速度为 1.9 mm/min。试件尺寸为 80 mm×13 mm×4 mm。每组试件重复试验 8 次。

复合材料的热学性能采用德国耐驰公司 DSC204F1 型差示扫描量热仪测试,高纯 N₂ 环境,流量为 20 mL/min,测试温度范围为 20~350℃,升温速率为 10℃/min。

复合材料的极限氧指数参照 GB/T 2406.2—2009^[32],采用南京市江宁区分析仪器厂生产的 JF-3 型氧指数测试仪进行测试,试件尺寸为 80 mm×6.5 mm×3 mm。

2 结果与讨论

2.1 Lig 添加量对 Lig-WF/HDPE 阻燃性能的影响

图 1 为 Lig-WF/HDPE 复合材料的热释放速率。可以看出,燃烧分为两个阶段。第一阶段为

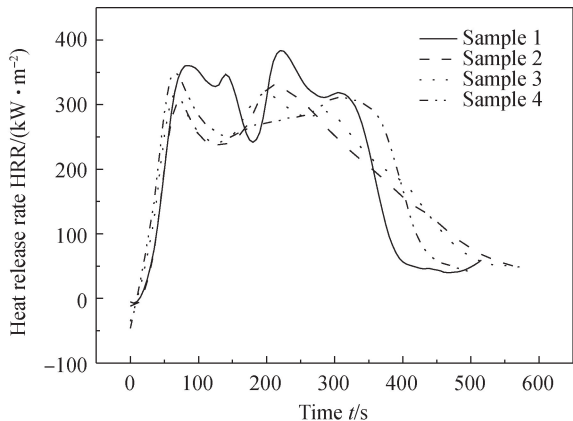


图 1 不同 Lig 质量分数的 Lig-WF/HDPE 复合材料热释放速率 (HRR)

Fig. 1 Heat release rate(HRR) of Lig-WF/HDPE composites with different mass fractions of Lig

0~140 s 左右, Lig-WF/HDPE 复合材料热释放速率出现明显峰值。这是由于随着 Lig-WF/HDPE 复合材料被点燃开始燃烧放热, 0~80 s 左右热释放速率逐渐增大, 之后表层物质燃烧, 炭层逐渐形成, 隔绝了热量和 O₂ 向芯层材料扩散, 芯层材料热解燃烧程度突然减小, 在 80~140 s 左右, Lig-WF/HDPE 复合材料出现热释放速率下降的趋势。

与 Lig-WF/HDPE 复合材料相比, 未添加 Lig 的 WF/HDPE 复合材料在这一阶段的热释放速率峰值最大, 峰最宽, 说明 Lig 的加入减小了 Lig-WF/HDPE 复合材料的热释放速率和热释放时间。这是因为 Lig 的含碳量很高, 在燃烧过程中大分子芳环结构分解并缩聚成炭, 小的炭颗粒聚集形成炭层, 炭层能有效隔绝热量和空气向芯层材料传递, 所以使芯层材料热解速度变慢, 可燃气体释放速度减小, Lig-WF/HDPE 复合材料燃烧的热释放速率降低。但由于 Lig 本身热值较高(22 kJ/g 左右)^[33], 随着 Lig 的加入量增大, Lig-WF/HDPE 复合材料的热释放速率也增大。

随着燃烧继续进行, Lig-WF/HDPE 复合材料在 140~500 s 之间热释放速率达到第二个峰值。这是由于外层材料不断燃烧, 热量逐渐累积, 使芯层材料温度逐渐升高达到 WF 和 Lig 的热解温度, 热解气体逐步从芯层经过表层炭层挥发出来继续燃烧。因为每组 Lig-WF/HDPE 复合材料组份配比不同, 导致炭层致密度和含量不同, 所以其热传导速度和热解气体挥发速度也不同。Lig 含量 ≤ 20wt% 的 Lig-WF/HDPE 复合材料碳含量少, 炭层疏松, 热传导较快, 热解气体挥发也较快。因此, Lig-WF/HDPE 复合材料在 150~300 s 之间出现了热释放速率的第二个峰值。而 Lig 含量为 30wt% 时, Lig-WF/HDPE 复合材料含碳量大, 炭层较厚, 热传导较慢, 热解气体也很难挥发, 因此, Lig-WF/HDPE 复合材料在 150~300 s 之间热释放速率上升缓慢, 峰值推迟到 350 s 左右出现。伴随着可燃物燃烧完成, 各组 Lig-WF/HDPE 复合材料的热释放速率均逐渐下降, 回到零点。

由图 1 还可以看出, 不添加 Lig 的 WF/HDPE 复合材料热释放速率整体较大; Lig 含量为 30wt% 的 Lig-WF/HDPE 复合材料虽然后半段热释放速率较为平缓但前半段燃烧剧烈, 且总燃烧时间也较长; Lig 含量分别为 10wt% 和 20wt% 的 Lig-WF/HDPE 复合材料总体燃烧速率波动小, 燃烧时间

短, 热释放速率更低。

表 2 为 Lig-WF/HDPE 复合材料的锥形量热测试数据。可以看出, 添加少量 Lig (10wt%) 的 Lig-WF/HDPE 复合材料点燃时间更长, Lig 添加量为 20wt% 的 Lig-WF/HDPE 复合材料热释放速率峰值最小, 说明添加适量的 Lig 有助于使 Lig-WF/HDPE 复合材料燃烧变得温和, 在火灾发生时有利于火势的控制。

因为 Lig 具有成炭作用, 所以随着 Lig 的加入, Lig-WF/HDPE 复合材料的燃烧残余物质质量增大。Lig 加入量为 10wt% 时, Lig-WF/HDPE 复合

材料的烟释放量与不添加 Lig 的 WF/HDPE 复合材料无阻燃剂的对照组之间没有明显差距, 但继续提高 Lig 用量, Lig-WF/HDPE 复合材料的烟放量则明显增加。这可能是因为 Lig 属于芳香族高聚物, 苯环含量丰富, 而含有苯环的高聚物燃烧时极易生成共轭双键不饱和烃, 而后碳链环化缩聚成炭, 所以生烟量高^[7]。综合各项阻燃结果来看, Lig 添加量分别为 10wt% 和 20wt% 的 Lig-WF/HDPE 复合材料阻燃性能较好, 因此选用两者的中间值 15wt% 用于比较 Lig 和 P-N-B 系阻燃剂对 WF/HDPE 复合材料的阻燃效果。

表 2 不同 Lig 质量分数的 Lig-WF/HDPE 复合材料的锥形量热测试数据
Table 2 Cone calorimeter data of Lig-WF/HDPE composites with different fractions of Lig

Sample	TTI/s	pHRR/(kW·m ⁻²)	Residual mass/%	THR/(MJ·m ⁻²)	TSP/m ³
1	33	351	10.5	109	10.1
2	37	336	15.5	123	10.0
3	28	326	16.9	109	12.2
4	29	354	17.9	113	12.9

Notes: TTI—Total ignition time; pHRR—Peak heat release rate; THR—Total heat release; TSP—Total smoke production.

2.2 不同阻燃剂对 WF/HDPE 阻燃性能影响

图 2 是不同阻燃剂的 WF/HDPE 复合材料热释放速率。可以看出, 与 Lig-WF/HDPE 复合材料相比, (P-N-B)-WF/HDPE 复合材料在第一阶段放热峰值更小, 这是由于 Lig 本身可以燃烧放热, 而 P-N-B 系阻燃剂的主要成分是 H₃BO₃ 和磷酸脒基脒, 本身并不会燃烧放热。

P-N-B 系阻燃剂的主要成分之一 H₃BO₃ 在燃烧时热解产生 H₂O 和 B₂O₃, 另一主要成分磷酸脒基脒热解生成 H₂O、CO₂ 和 NH₃ 及多种磷系酸。这些气体一方面通过气化吸热降低燃烧体系的温度, 另一方面可以有效稀释空气中的 O₂ 含量, 阻止燃

烧^[34-36]。此外, 磷系酸属于超强酸, 具有很强的脱水作用, 附着在 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料表面使表层材料迅速脱水成炭, 形成炭层保护芯层材料, 同时也使复合材料热解生成的可燃小分子气体量减少。磷系酸进一步热解最终生成磷系氧化物, 磷系氧化物和 B₂O₃ 熔化附着在炭层上, 增加炭层的致密度, 更利于炭层对芯层复合材料的保护。

在燃烧的第二阶段, Lig-WF/HDPE 复合材料热释放速率曲线相对较平缓, 燃烧时间更长, 并没有出现剧烈的放热现象。这是因为 Lig-WF/HDPE 复合材料在第一阶段成炭量更大, 炭层更厚, 所以内部热解气体释放相对缓慢, 热释放速率整体较小, 燃烧平缓。而 (P-N-B)-WF/HDPE 复合材料在此阶段热释放速率峰相对明显, 说明其成炭量较小, 炭层薄, 容易破裂, 热解气体释放更快, 热释放速率更大。

表 3 为不同阻燃剂的 WF/HDPE 复合材料的锥形量热测试数据。可以看出, Lig-WF/HDPE 复合材料所需点燃时间更长, 在一定程度上有利于减缓火灾发生时火势的蔓延。Lig 和 P-N-B 系阻燃剂的加入都使 WF/HDPE 复合材料的热释放速率峰值显著减小, 说明阻燃剂的加入使 WF/HDPE 复合材料的燃烧强度减弱。Lig-WF/HDPE 复合材料的残余物质质量稍大于 (P-N-B)-WF/HDPE 复合材料, 但较 WF/HDPE 复合材料均明显增大, 说明均

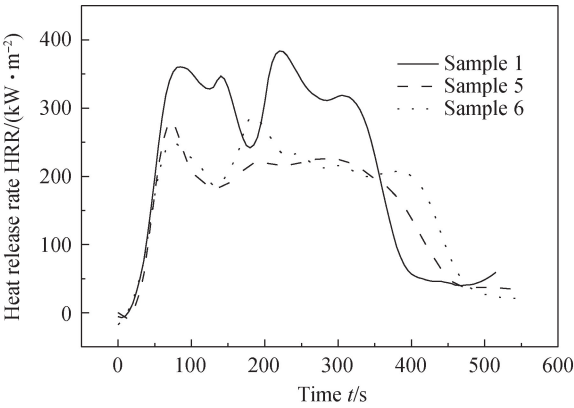


图 2 不同阻燃剂的 WF/HDPE 复合材料的 HRR
Fig. 2 HRR of WF/HDPE composites with different flame retardants

表 3 不同阻燃剂的 WF/HDPE 复合材料的锥形量热测试数据

Table 3 Cone calorimeter data of WF/HDPE composites with different flame retardants

Sample	TTI/s	pHRR/(kW·m ⁻²)	Residual mass/%	THR/(MJ·m ⁻²)	TSP/m ³
1	33	351	10.5	109.0	10.1
5	35	303	22.6	113.6	11.6
6	27	306	20.9	91.6	9.4

有助于 WF/HDPE 复合材料燃烧成炭，降低燃烧强度，而 Lig 由于本身含碳量大，因此成炭量也相对较多。(P-N-B)-WF/HDPE 复合材料总热释放量最小，烟释放量较对照组明显减小，但 Lig-WF/HDPE 复合材料的烟释放量最大。

综合而言，Lig 和 P-N-B 系阻燃剂各有优势，复配使用将有利于减小 WF/HDPE 复合材料的热释放量和发烟问题。

2.3 Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用对 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 阻燃性能的影响

图 3 是 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的热释放速率。可以看出，与单独加入 Lig 或 P-N-B 系阻燃剂的 WF/HDPE 复合材料相比，Lig 和 P-N-B 系阻燃剂同时加入的 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料在燃烧第一阶段的热释放速率峰值明显减小，说明 Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用对第一阶段表层炭层的形成有很好促进作用，更多的材料转化为炭层而不是燃烧放热。在燃烧过程中 Lig 和 P-N-B 系阻燃剂具有很好的协同作用，Lig 提供大量苯环作为碳源，P-N-B 系阻燃剂热解生成的磷酸作为酸源促进碳源 (Lig) 快速失水成炭，减少 Lig 热解成可燃小分子的量。Lig 和 P-N-B 系阻燃剂的加入既提供了碳含量丰富的碳源，又提供了高效的成炭强酸，且磷系氧化物和 B₂O₃ 还能附着在炭层上起到填充作用，使炭层更加致密，阻燃效果明显。在燃烧的第二阶段，(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材

料热释放速率峰值也明显小于 (P-N-B)-WF/HDPE 复合材料，且 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的燃烧时间明显延长，这也证明第一阶段炭层形成较好，不易破裂，使芯层材料燃烧更加平缓。一般来说，有机物碳链需要经过脱氧和芳构化两个步骤来形成炭层，而 Lig 本身具有的芳环结构可直接脱氧成炭，使炭层更容易形成。P-N-B 系阻燃剂的热解产物 B₂O₃ 融化附着在 Lig 热解形成的炭层表面，增加了炭层致密度，隔绝空气效果更好，对芯层材料保护能力提高，同时也阻挡了游离炭粒的挥发。此外，P-N-B 系阻燃剂热解的磷系氧化物与 B₂O₃ 共同作为酸源催化材料失去侧链形成酚类化合物，进而再脱氧成炭^[36]。因此，Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用可促使 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的热释放速率减小，燃烧更加平缓。

表 4 是 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料锥形量热测试数据。可以看出，5wt% Lig 和 10wt% P-N-B 系阻燃剂复配使用使 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的残余物质量大于两者单独使用时的复合材料，说明两者的复配提高了 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料燃烧的成炭率，有利于芯层材料的保护，提高复合材料的阻燃性能。(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料总热释放量大于 P-N-B 系阻燃剂单独使用的复合材料，但小于 Lig 单独使用的复合材料，改善了 Lig 燃烧放热大的缺点。5wt% Lig 和 10wt% P-N-B 系阻燃剂复配使用的 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料烟释放量明显减小，有效起到抑烟作用，改善了 Lig 发烟量大的问题。这可能是由于 Lig 质量分数为 5wt% 和 P-N-B 系阻燃剂质量分数为 10% 时碳源和酸源比例较佳，催化成炭作用显著，成炭量大且炭层均匀，游离炭粒少，该组残余物质量最大也证明了这一点。当大分子有效转化为炭层而不是燃烧或挥发时，(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的残余物质量相应变大，烟释放量变少，阻燃性能更好。

综合以上结果说明，Lig 和 P-N-B 系阻燃剂在阻燃过程中存在一定的协同作用。

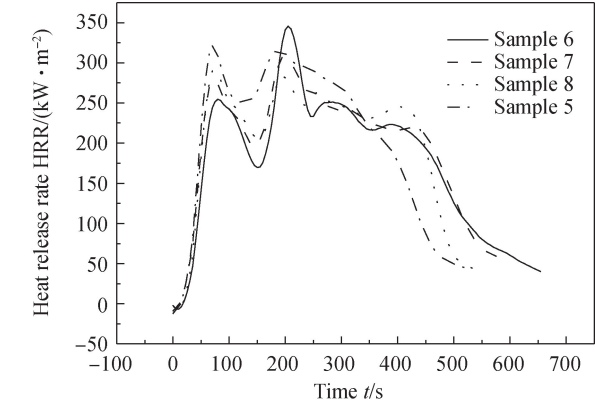


图 3 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的 HRR

Fig. 3 HRR of (P-N-B)-Lig-WF/HDPE composites

表 4 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的锥形量热测试数据
Table 4 Cone calorimeter data of (P-N-B)-Lig-WF/HDPE composites

Sample	TTI/s	pHRR/(kW·m ⁻²)	Residual mass/%	THR/(MJ·m ⁻²)	TSP/m ³
6	27	306.0	20.9	91.6	9.4
7	30	280.8	23.1	105.5	8.2
8	31	273.5	22.0	108.5	10.8
5	35	303.0	22.6	113.6	11.6

2.4 不同阻燃剂对 WF/HDPE 热性能的影响

图 4 是不同阻燃剂的 WF/HDPE 复合材料的热稳定性。可以看出, (P-N-B)-WF/HDPE 和 Lig-WF/HDPE 复合材料熔融峰温度与 WF/HDPE 复合材料相比略有上升, 经过对图中各组曲线积分算得各组材料的熔融焓, WF/HDPE 复合材料熔融焓为 67.3341 J·g⁻¹、Lig-WF/HDPE 复合材料熔融焓为 79.7037 J·g⁻¹、(P-N-B)-WF/HDPE 复合材料熔融焓为 83.2976 J·g⁻¹。Lig-WF/HDPE 和 (P-N-B)-WF/HDPE 复合材料熔融焓明显增大, 原因可能是未加入阻燃剂的 WF/HDPE 复合材料 WF 含量较大, WF 阻碍了 HDPE 分子在体系中的运动, 导致体系结晶度变小; 加入 P-N-B 系阻燃剂或 Lig 后, WF 在 WF/HDPE 复合材料中的含量减小, 对 HDPE 分子运动的阻碍减小, 同时 P-N-B 系阻燃剂和 Lig 在 HDPE 中可能起到异相成核作用, 这两方面原因导致 WF/HDPE 复合材料结晶度增大^[37]。

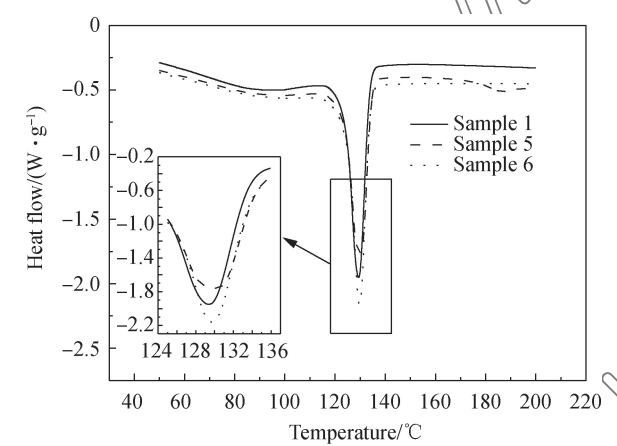


图 4 不同阻燃剂的 WF/HDPE 复合材料的热稳定性
Fig. 4 Thermal stability of WF/HDPE composites with different flame retardants

加入 Lig 或 P-N-B 系阻燃剂后 Lig-WF/HDPE 和 (P-N-B)-WF/HDPE 复合材料的结晶度增大, 熔融焓提高, 热稳定性提高, 有利于在阻燃中的应用。

2.5 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 的极限氧指数

表 5 是 WF/HDPE、Lig-WF/HDPE、(P-N-

B)-WF/HDPE 和 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的极限氧指数。可以看出, Lig 的加入使 Lig-WF/HDPE 复合材料的极限氧指数有一定提高, 这是由于 Lig 燃烧形成的炭层能在一定程度上保护芯层材料与 O₂ 隔绝, 因此燃烧所需最低含氧量有一定提升。Lig 的添加量变化对 Lig-WF/HDPE 复合材料的极限氧指数没有明显影响。与 Lig 相比, 加入 P-N-B 系阻燃剂的 (P-N-B)-WF/HDPE 复合材料极限氧指数较高, 一方面可能是由于 P-N-B 系阻燃剂热解生成的 H₂O 和 NH₃ 能有效稀释氧含量, 另一方面 P-N-B 系阻燃剂热分解的产物 B₂O₃ 和磷酸盐能起到催化剂的作用, 促进炭层生成, 两方面双重作用导致复合材料的极限氧指数增大。通过 Lig 与 P-N-B 系阻燃剂复配使用, Lig 含量为 5wt%、P-N-B 系阻燃剂含量为 10wt% 的 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的极限氧指数由 24.3 上升到 27.3, 说明 Lig 和 P-N-B 系阻燃剂有一定的协同作用, 且复配比例合适。

表 5 WF/HDPE、Lig-WF/HDPE、(P-N-B)-WF/HDPE 和 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的极限氧指数 (LOI)

Table 5 Limiting oxygen index (LOI) of WF/HDPE, Lig-WF/HDPE, (P-N-B)-WF/HDPE and (P-N-B)-Lig-WF/HDPE composites

Sample	LOI/%
1	24.3
2	25.0
3	25.3
4	25.2
5	25.5
6	26.5
7	26.5
8	27.3

2.6 Lig 与 P-N-B 系阻燃剂复配使用对 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 力学性能的影响

图 5 是 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的力学性能。由图 5(a) 可知, WF/HDPE 复合材料的拉伸强度都随着阻燃剂的加入出现了一定的下降, 这是由于阻燃剂为颗粒状, 形态不如 WF 细长; 此

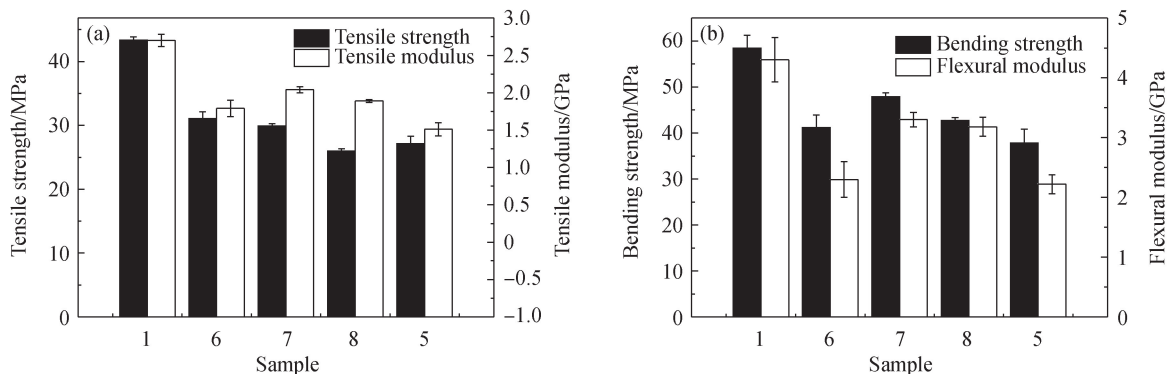


图5 (P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料力学性能
Fig. 5 Mechanical properties of (P-N-B)-Lig-WF/HDPE composites

外,阻燃剂与基体的相容性差,与基体结合强度低。Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用时,(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量随着 Lig 添加量减小(P-N-B 系阻燃剂添加量增大)大致呈下降趋势,原因可能是由于 Lig 与基体的相容性比 P-N-B 系阻燃剂好,对基体连续性影响较小。此外,P-N-B 系阻燃剂在加热过程中产生的水分和气体也影响复合材料的致密性。但 Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用后的拉伸弹性模量都较单独使用的更大,原因可能是当 Lig 用量较大时容易团聚,不利于 Lig 在基体间的分散,影响基体的连续性。当 P-N-B 系阻燃剂含量较大时,在(P-N-B)-WF/HDPE 复合材料制备过程中,P-N-B 系阻燃剂受热分解出一部分水分,不利于 P-N-B 系阻燃剂与基体间的结合,当 Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用时,各自的使用量均有减小,不利影响也会相应减小,基体连续性更好,拉伸弹性模量增大。

从图 5(b)可以看出,Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用的(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料弯曲强度和模量都较单独使用时大,但其弯曲强度之间差距很小,说明 Lig 和 P-N-B 系阻燃剂的复配对弯曲强度影响不大。在弯曲模量方面,Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用的(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料弯曲弹性模量明显大于单独使用时,原因与拉伸模量相同。

3 结 论

(1) 木质素(Lig)的加入能有效提高木粉/高密度聚乙烯(WF/HDPE)复合材料的阻燃性能,Lig 的适宜添加量为 10wt%~20wt%

(2) 与 P-N-B 系阻燃剂相比,添加 Lig 的 Lig-WF/HDPE 复合材料整体燃烧更加平缓,残余物质

量更大,但发烟量较大。

(3) Lig 和 P-N-B 系阻燃剂复配使用后,(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的各项阻燃性能得到改善,发烟量明显减少,两者较佳复配比例是 Lig 添加量为 5wt%,P-N-B 系阻燃剂添加量为 10wt%,且复配使用有助于保持复合材料的力学性能。

(4) Lig 和 P-N-B 系阻燃剂的加入能有效提高(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的极限氧指数,尤其是 5wt% Lig 和 10wt% P-N-B 系阻燃剂复配时,(P-N-B)-Lig-WF/HDPE 复合材料的极限氧指数从 24.3 提升到 27.3,复配使用体现出协同效应。

参考文献:

- [1] 李坚. 木材科学,第3版[M]. 北京:高等教育出版社,2014.
LI J. Wood science, 3rd edition[M]. Beijing: Higher Education Press, 2014 (in Chinese).
- [2] 何栋,唐婷. 一种高效聚丙烯阻燃剂的制备研究[J]. 当代化工,2018, 47(9): 52-54.
HE D, TANG T. Study on the preparation of an efficient flame retardant for polypropylene[J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(9): 52-54 (in Chinese).
- [3] 石延超,王国建. 有机磷阻燃剂的合成及在阻燃高分子材料中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2016, 32(5): 167-175.
SHI Y C, WANG G J. Progress in synthesis of organophosphorus flame retardants and their application in flame retardant polymer materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5): 167-175 (in Chinese).
- [4] BAI G, GUO C, LI L. Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites[J]. Construction & Building Materials, 2014, 50(1): 148-153.

- [5] WEN W, ZHANG S, FEI W, et al. Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on flame retardancy and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(3): 666-673.
- [6] 宋莉,贾振福. 阻燃高分子材料的研究进展及其在工程领域的应用[J]. *合成树脂及塑料*, 2018, 35(5): 95-99.
- SONG L, JIA Z F. Research progress of flame retardant polymer materials and their applications in engineering[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2018, 35(5): 95-99 (in Chinese).
- [7] 李建军. 阻燃理论[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- LI J J. Flame retardant theory[M]. Beijing: Science Press, 2013 (in Chinese).
- [8] LEVCHIK S V. Introduction to flame retardancy and polymer flammability[M]//MORGAN A B, WILKIE C A. Flame retardant polymer nanocomposites. John Wiley & Sons Inc., 2006: 1-29.
- [9] CHEVRIER J, HARLEY K G, BRADMAN A, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants and thyroid hormone during pregnancy[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(10): 1444-1449.
- [10] GOOGMAN J E, BIESEMEIER J A, JOHNSON G T, et al. Fecundability and serum PBDE concentrations in women[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(8): 330-332.
- [11] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂: 性能、制造及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- OU Y X, LI J J. Flame retardants: Properties, manufacturing and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).
- [12] SHEA J J. Fire retardancy of polymeric materials[J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2002, 17(1): 44-45.
- [13] LYONS J W. The chemistry and uses of fire retardants[M]. New York: Wiley-Interscience, 1970.
- [14] 彭淑萍, 陶纯初, 卢鑫, 等. 新型含氮阻燃剂的合成与阻燃性能初探[J]. *塑料工业*, 2008, 36(5): 67-69.
- PENG S P, TAO C C, LU X, et al. Preliminary study on synthesis and flame retardancy of new nitrogen-containing flame retardants[J]. *China Plastics Industry*, 2008, 36(5): 67-69 (in Chinese).
- [15] 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 H J, CHEN L X, MIAO H. The study on nitrogen-containing flame retardants and its application in plastics[J]. *Thermosetting Resin*, 2005, 20(4): 36-41 (in Chinese).
- [16] 陈浩然, 李晓丹. 阻燃剂的研究发展现状[J]. *纤维复合材料*, 2012(1): 18-21.
- CHEN H R, LI X D. The recent progress of flame-retardants[J]. *Fiber Composites*, 2012(1): 18-21 (in Chinese).
- [17] SUN J, GU X, SHENG Z, et al. Improving the flame retardancy of polyamide 6 by incorporating hexachlorocyclotriphosphazene modified MWNT[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 25(10): 1099-1107.
- [18] LAVRENYUK H, KOCHUBEI V, MYKHALICHKO O, et al. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulfate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites[J]. *Fire Safety Journal*, 2016, 80: 30-37.
- [19] 尚松川, 杨保俊, 张睿辰, 等. Sb_2O_3 -ZnMgAl 类水滑石的制备及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(8): 1667-1673.
- SHANG S C, YANG B J, ZHANG R C, et al. Preparation of Sb_2O_3 -ZnMgAl-like hydrotalcite and its application in flame retardant soft polyvinyl chloride[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(8): 1667-1673 (in Chinese).
- [20] 杨保俊, 薛中华, 王百年, 等. 类水滑石的制备与改性及其在聚丙烯阻燃中的应用[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 353-361.
- YANG B J, XUE Z H, WANG B N, et al. Preparation and modification of layered double hydroxides and application in polypropylene as flame retardant[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 353-361 (in Chinese).
- [21] ZHANG J, MEI C, HUANG R, et al. Comparative mechanical, fire-retarding, and morphological properties of high-density polyethylene/(wood flour) composites with different flame retardants[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2015, 24(1): 3-12.
- [22] KATAHIRA R, ELDER T J, BECKHAM G T. A brief introduction to lignin structure[M]//BECKHAM G T. Lignin valorization: Emerging approaches. Royal Society of Chemistry, 2018: 1-20.
- [23] YANG W, KENNY J M, PUGLIA D. Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles[J]. *Industrial Crops & Products*, 2015, 74: 348-356.
- [24] KANG, TAN M J, CHEE P L, et al. Towards Lignin-based functional materials in a sustainable world[J]. *Cheminform*, 2016, 47(15): 1175-1200.
- [25] 王欢, 杨东杰, 钱勇, 等. 木质素基功能材料的制备与应用研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 434-448.
- WANG H, YANG D J, QIAN Y, et al. Progress in preparation and application of lignin-based functional materials[J]. *Chemical Industry and Engineering progress*, 2019, 38(1): 434-448 (in Chinese).
- [26] LI B, ZHANG X C, SU R Z. An investigation of thermal degradation and charring of larch lignin in the condensed phase: The effects of boric acid, guanyl urea phosphate, ammonium dihydrogen phosphate and ammonium polyphosphate[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2002, 75(1): 35-44.
- [27] LIU L, HUANG G, SONG P A, et al. Converting industrial alkali lignin to biobased functional additives for improving fire

- Behavior and smoke suppression of polybutylene succinate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4 (9): 4732-4742.
- [28] 王栖桐, 冯钠, 刘俐, 等. 酶解木质素阻燃剂的制备及其对 TPO 阻燃性能的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2017, 34(1): 6-10.
- WANG Q T, FENG N, LIU L, et al. Preparation of enzymatic lignin flame retardants and their effects on TPO flame retardancy[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2017, 34 (1): 6-10 (in Chinese).
- [29] International Organization for Standardization. Reaction to fire tests; Heat release, smoke production and mass loss rate Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method); ISO 5660—1: 2002[S]. Switzerland: International Organization for Standardization, 2002.
- [30] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics; Determination of tensile properties Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics; GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006 (in Chinese).
- [31] 中国国家标准化管理委员会. 塑料弯曲性能试验方法: GB/T 9341—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics; Determination of flexural properties: GB/T 9341—2000[S]. Beijing: China Standards Press, 2000 (in Chinese).
- [32] 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. Plastics; Determination of burning behaviour by oxygen index Part 2: Ambient-temperature test: GB/T 2406.2—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [33] 李媛媛, 王传贵, 张双燕. 硫酸盐法木浆黑液中木质素燃烧特性研究[J]. *林业工程学报*, 2018, 3(2): 59-63.
- LI Y Y, WANG C G, ZHANG S Y. Study on combustion characteristics of lignin in black liquor of kraft pulp[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2018, 3(2): 59-63 (in Chinese).
- [34] 李坚, 王清文, 刘一星, 等. 新型木材阻燃剂 FRW[C]//中国木材保护工业发展问题研讨会. 广州: 中国林学会, 2002: 132-135.
- LI J, WANG Q W, LIU Y X, et al. New wood flame retardant FRW[C]//Symposium on the Development of China's Wood Protection Industry. Guangzhou: Chinese Society of Forestry, 2002: 132-135 (in Chinese).
- [35] 王清文, 李淑君, 崔永志, 等. 新型木材阻燃剂 FRW 的阻燃性能[J]. *东北林业大学学报*, 1999, 27(6): 31-33.
- WANG Q W, LI S J, CUI Y Z, et al. Fire-retardancy of a novel fire retardant FRW[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 1999, 27(6): 31-33 (in Chinese).
- [36] 王清文, 李坚. 用热分析法研究木材阻燃剂 FRW 的阻燃机理[J]. *林产化学与工业*, 2004, 24(3): 37-41.
- WANG Q W, LI J. Study on fire-retardation mechanism of fire retardant FRW by thermoanalysis[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2004, 24(3): 37-41 (in Chinese).
- [37] 陈永祥. 阻燃木塑定型聚乙二醇相变材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- CHEN Y X. Study on preparation and properties of flame retardant wood-plastic-form-stable polyethylene glycol phase change material[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2017 (in Chinese).