

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.004

三聚氰胺聚磷酸盐和次磷酸铝协效阻燃 高密度纤维板复合材料



分享本文

唐启恒, 任一萍, 郭文静*

(中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 将三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 和次磷酸铝 (AP) 阻燃剂添加到木纤维/酚醛树脂 (WF/PR) 复合材料中, 通过人造板热压工艺技术制备阻燃高密度纤维板 (MPP-AP-WF/PR) 复合材料, 探索了 MPP 和 AP 组成复配阻燃剂时, MPP-AP-WF/PR 复合材料达到最佳阻燃性能时 MPP 与 AP 的最佳质量比。采用弯曲强度、吸水厚度膨胀率、吸水率、热失重和极限氧指数 (LOI) 研究阻燃剂对 MPP-AP-WF/PR 复合材料的力学性能、耐水性能、耐热性能和阻燃性能的影响, 探讨其阻燃机制。结果表明, 添加阻燃剂之后, MPP-AP-WF/PR 复合材料的力学性能和耐水性能明显降低; 而热失重测试结果表明, 阻燃剂对 MPP-AP-WF/PR 复合材料的初始耐热性能没有明显影响, 但两者在高温下的协同效应有助于提高残炭量; LOI 测试结果表明, 单独使用时, MPP 比 AP 具有更好的阻燃效果, 当 MPP 和 AP 复配使用、MPP 与 AP 的质量比为 1:2 时, MPP-AP-WF/PR 复合材料具有最好的阻燃效果, 这是由于 MPP 和 AP 存在协同效用。且 SEM 和 EDS 表征发现, MPP-AP-WF/PR 复合材料燃烧之后形成致密的含磷酸类物质的炭层, 有效阻止了 O₂ 和热量进入到炭层的内部, 从而提高了 MPP-AP-WF/PR 复合材料的阻燃性能。

关键词: 三聚氰胺聚磷酸盐; 次磷酸铝; 木纤维; 复合材料; 力学性能; 阻燃性能

中图分类号: TB332; TQ323.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)01-0084-09

Melamine polyphosphate and aluminium phosphinate synergistic flame retardant high density fiberboard composite

TANG Qiheng, REN Yiping, GUO Wenjing*

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Flame retardant high density fiberboard (MPP-AP-WF/PR) composites were prepared with hot-pressing technology for wood-based products by adding melamine polyphosphate (MPP) and aluminium phosphate (AP) flame retardant to wood fiber/phenolic resin (WF/PR) composite. To investigate the optimum flame retardancy of the MPP-AP-WF/PR composites, the mass ratio of MPP to AP was explored. The effects of the mass ratio of MPP to AP on the mechanical properties, water resistance, thermal stability and flame retardancy of MPP-AP-WF/PR composites were studied based on the bending strength, thickness swelling rate, water absorption, thermogravimetric analysis and limiting oxygen index (LOI), and the flame retardant mechanism was also studied. The results show that the mechanical properties and water resistance of MPP-AP-WF/PR composites decrease significantly with the addition of flame retardant. However, the thermogravimetric results show that the flame retardant has no obvious effect on the initial heat resistance of MPP-AP-WF/PR composites, but the synergistic effect of both flame retardant at high temperature contributes to the carbon residue. LOI test results show that MPP has better flame retardant effect than AP when the flame retardant is used alone. Further, when MPP and AP are used together, the MPP-AP-WF/PR

收稿日期: 2020-03-26; 录用日期: 2020-07-24; 网络首发时间: 2020-07-28 09:41:33

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.004>

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 (CAFYBB2018GD002-02)

通信作者: 郭文静, 研究生, 研究员, 博士生导师, 研究方向为新型绿色复合材料 E-mail: guowj@caf.ac.cn

引用格式: 唐启恒, 任一萍, 郭文静. 三聚氰胺聚磷酸盐和次磷酸铝协效阻燃高密度纤维板复合材料 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 84-92.

TANG Qiheng, REN Yiping, GUO Wenjing. Melamine polyphosphate and aluminium phosphinate synergistic flame retardant high density fiberboard composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 84-92(in Chinese).

composite has the best flame retardant effect when the mass ratio of MPP to AP is 1 : 2. It is due to both flame retardants exhibit the synergistic effect, which can promote the formation of dense char residue containing phosphoric acid compounds after the combustion of MPP-AP-WF/PR composite. The char can effectively prevent oxygen and heat from permeating into the internal carbon layer, thus improving the flame retardancy of the MPP-AP-WF/PR composite.

Keywords: melamine pyrophosphate; aluminum hypophosphite; wood fiber; composites; mechanical properties; flame retardancy

近几年,随着经济的发展和水平的提高,木制品因其天然环保和美丽色泽的特性而被广泛应用于家具、船舶、室内装修等领域。由于常用纤维板易燃的特性,GB 20286—2006^[1]标准强制要求用于特殊公共领域装饰装修的纤维板必须进行阻燃处理,从而使许多学者对木材及人造板的阻燃进行深入、广泛研究。

目前国内外用于纤维板阻燃处理的有金属氢氧化物阻燃剂^[2-4]、金属氧化物阻燃剂^[5-6]、木质素^[7]、碳纳米材料^[8-11]和磷氮系等阻燃剂^[12-15]。金属类阻燃剂虽然对环境无害,但其阻燃效率低,需要较大添加量才具备一定阻燃效果,但高添加量大大降低了材料的力学性能,严重限制材料的实际应用。碳纳米材料虽然具有一定阻燃性,但成本太高,不适合工业广泛应用。磷氮系阻燃剂是目前最具发展潜力的阻燃剂,具有无卤、环保、高效等特点,且其在燃烧过程中不会产生二噁英及卤化氢等严重危害环境及人员安全的物质,在很多领域得到广泛应用。在燃烧过程中,阻燃剂中磷酸组分使木质材料脱氧成炭覆盖在材料外层,阻止热量和O₂进入材料内部,同时阻燃剂可分解产生不可燃气体来稀释可燃气体浓度,从而起到阻燃效果。

三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)具有无卤、热稳定性好等特性,在膨胀型阻燃剂中常用作酸盐、气源使用,具有较好阻燃效果。黄俊等^[16]采用MPP与金属氧化物协效阻燃聚丙烯,结果表明,聚丙烯的极限氧指数(LOI)从17.4vol%提高到31.5vol%,垂直燃烧(UL94)等级达到V-0级。程利萍等^[17]将MPP和磷酸三苯酯(TPP)复配用于阻燃聚丙烯,结果表明,当MPP与TPP质量比为20:10时,聚丙烯阻燃性能最佳。次磷酸铝(AP)是近年发展起来的高效无机磷系阻燃剂,具有含磷量高、热稳定性好、燃烧残炭率高等优点,常作为一种无卤阻燃协效剂与其他磷氮系阻燃剂共同使用。许肖丽等^[18]将AP和苯氧基环三磷腈(PCPZ)用于协效阻燃聚碳酸酯(PC),结果表明,

AP与PCPZ的质量比为1:1时,且阻燃剂的质量分数为10wt%时,PC的LOI为35.5vol%,UL94等级达到V-0级。果威等^[19]将MPP和AP用于阻燃聚乙烯/木粉复合材料,结果表明,MPP与AP的质量比为3:2时,聚乙烯/木粉复合材料阻燃效果达到最佳,LOI为29.6vol%,UL-94等级达V-0级。虽然MPP和AP在聚合物或聚合物复合材料中具有良好的阻燃效果,但目前还未在纤维板中得到应用。

近几年,纤维板行业逐步转型升级,更新产品结构,探索通过提高密度来生产高物理力学性能的纤维板,开发应用于建筑外墙装饰、化学实验台等领域。本研究将MPP为主阻燃剂,AP为阻燃协效剂,添加入木纤维(WF)和酚醛树脂(PF)中制备阻燃高密度纤维板(MPP-AP-WF/PR)复合材料。采用弯曲强度、吸水率、吸水厚度膨胀率、LOI、热失重(TG)、SEM和EDS探究MPP与AP质量比对MPP-AP-WF/PR复合材料性能的影响,并对其阻燃机制进行分析。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

杨木纤维(WF),含水率为13%~14%,保定金宏达轻质板材制造有限公司。酚醛树脂胶黏剂(PR),固含量为48.35%,黏度为45 mPa·s, pH值为9.71,广东太尔胶黏剂有限公司。三聚氰胺聚磷酸盐(MPP),白色粉状, $m(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 35\%$, 粒径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的MPP占总质量的50%,粒径 $\leq 30 \mu\text{m}$ 的MPP占总质量的98%,东莞市吉信塑胶原料有限公司。次磷酸铝(AP),白色粉末,3~13 μm ,东莞市吉信塑胶原料有限公司。

1.2 复合材料的制备

将WF浸泡到固含量为15%的PR溶液中,待溶液浸渍完,将多余的胶挤掉,使纤维上胶量为17%(每100 g纯WF含有17 g PR)。将含胶WF晾至含水率为12.1%,再将阻燃剂按照表1的配方与WF混合均匀,手工铺装,最后压制成300 mm×

300 mm×8 mm 的 MPP-AP-WF/PR 复合材料, 板材密度为 1.35 g/cm³, 热压温度为 150℃, 热压时间为 1 mm/min。每个配方制备 3 块板, 再制成标准试样进行性能表征。

表 1 阻燃高密度纤维板 (MPP-AP-WF/PR) 复合材料的配方
Table 1 Formulation of flame retardant high density fiberboard (MPP-AP-WF/PR) composites

No.	Sample	Mass ratio of MPP to AP	Mass fraction of MPP and/or AP/wt%
1 [#]	WF/PR	0 : 0	0
2 [#]	MPP-WF/PR	1 : 0	10
3 [#]	AP-WF/PR	0 : 1	10
4 [#]	MPP-AP-WF/PR	2 : 1	10
5 [#]	MPP-AP-WF/PR	1 : 1	10
6 [#]	MPP-AP-WF/PR	1 : 2	10

Notes: MPP—Melamine polyphosphate; AP—Aluminium phosphate; WF—Wood fiber; PR—Phenolic resin.

1.3 性能测试与表征

弯曲性能按照 GB/T 17657—2013^[20] 测试, 速率为 5.0 mm/min; 采用江宁分析仪器厂 HC-2 型氧指数测定仪, 按照 GB/T 2406.2—2009^[21] 进行极限氧指数 (LOI) 测试, 样品尺寸为 100 mm×10 mm×4.0 mm; 采用美国 TA 公司 TGA Q5000 型热重分析仪进行 TG 测试, 在 N₂ 氛围中以 10℃/min 的速度升温, 温度范围为室温~600℃。样品在真空条件下喷金后, 采用 SEM (HITACHI S4800) 观察其断面形貌, 采用 EDS(Inca X-Max 80) 观察微观结构元素分布; 吸水厚度膨胀率 R_T 和吸水率 R_w 按照 GB/T 17657—2013^[20] 进行测试, 浸泡时间为 24 h, 试件尺寸为 50 mm×50 mm, 每种材料取 5 个试件进行测试, 最后取平均值。 R_T 和 R_w 计算如下:

$$R_T = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: h_1 和 h_2 分别为浸泡前和浸泡后试件的厚度 (mm); m_1 和 m_2 分别为浸泡前和浸泡后试件的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 MPP-AP-WF/PR 复合材料的弯曲性能

图 1 为 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料的弯曲强度和弹性模量。可以看出, 未添加阻燃剂时, WF/PR 复合材料的弯曲强度和弹性模量分别为 92.6 MPa 和 8 500 MPa,

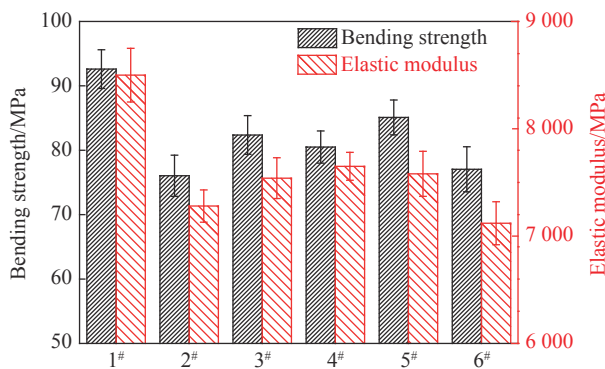


图 1 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料的弯曲强度和弹性模量

Fig. 1 Bending strength and elastic modulus of WF/PR, MPP-WF/PR, AP-WF/PR and MPP-AP-WF/PR composites

单独添加 MPP 或 AP 时, MPP-WF/PR 和 AP-WF/PR 复合材料的弯曲强度分别为 76.04 MPa 和 82.37 MPa, 弹性模量分别为 7 280 MPa 和 7 540 MPa, 表明 MPP 和 AP 的添加均使 WF/PR 复合材料的弯曲强度和弹性模量降低。这是由于 MPP 和 AP 的粒径较大, 相当于填料的作用, 添加 MPP 或 AP 后, 使 WF 和 PR 之间的相互作用力减弱, 且阻燃剂与 PR 的结合力较差, 容易造成界面脱胶并留下大量孔隙, 造成大量应力集中点, 从而导致 WF/PR 复合材料的力学性能下降; 而 AP 的粒径较 MPP 小, AP-WF/PR 复合材料的弯曲强度较 MPP-WF/PR 复合材料大。图 2 为 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料的 SEM 图像。可以看出, WF/PR 复合材料内部均匀密实, 且断面比较光滑。而添加阻燃剂后, 复合材料断面变得更加粗糙, 这是由于阻燃剂在复合材料内部分布, 纤维表面存在阻燃剂层, 使 PR 不能很好地黏接木纤维导致的。较差的黏接区域容易形成应力集中点, 降低复合材料性能。AP-WF/PR 复合材料的弯曲强度和弹性模量优于 MPP-WF/PR 复合材料, 这可能是 AP 粒径较小, 在 WF/PR 复合材料内部相对较密实, 外力作用下, 不易发生破坏。当 MPP 和 AP 复配添加后, MPP-AP-WF/PR 复合材料的弯曲强度均小于 WF/PR 复合材料, 但大于 MPP-WF/PR 复合材料, 表明添加粒径较小的 AP 阻燃剂对 WF/PR 复合材料弯曲强度影响较小。

2.2 MPP-AP-WF/PR 复合材料的耐水性能

图 3 为 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料 24 h 的吸水率 R_w 和吸水厚度膨胀率 R_T 。由图 3(a) 可以看出, 添加阻燃剂后,

MPP-WF/PR、AP-WF/PR 和 MPP-AP-WF/PR 复合材料的 R_w 均高于 WF/PR 复合材料, 表明阻燃剂的添加使 WF/PR 复合材料孔隙增加, 导致水分渗入板材中。单独添加 MPP 时, MPP-WF/PR 复合材料的 R_w 明显高于 AP-WF/PR 复合材料, 这可能是由于 MPP 粒径尺寸较大, 界面存在较多孔隙, 使水份易于渗入且留在孔隙中, 因此 MPP-WF/

PR 复合材料的 R_w 较大。MPP 和 AP 复配使用后, MPP-AP-WF/PR 复合材料的 R_w 低于 MPP-WF/PR 复合材料。

由图 3(b) 可以看出, 添加阻燃剂后, MPP-WF/PR、AP-WF/PR 和 MPP-AP-WF/PR 复合材料的 R_T 均高于 WF/PR 复合材料。单独添加 MPP 时, MPP-WF/PR 复合材料的 R_T 增加不明显, 而单独

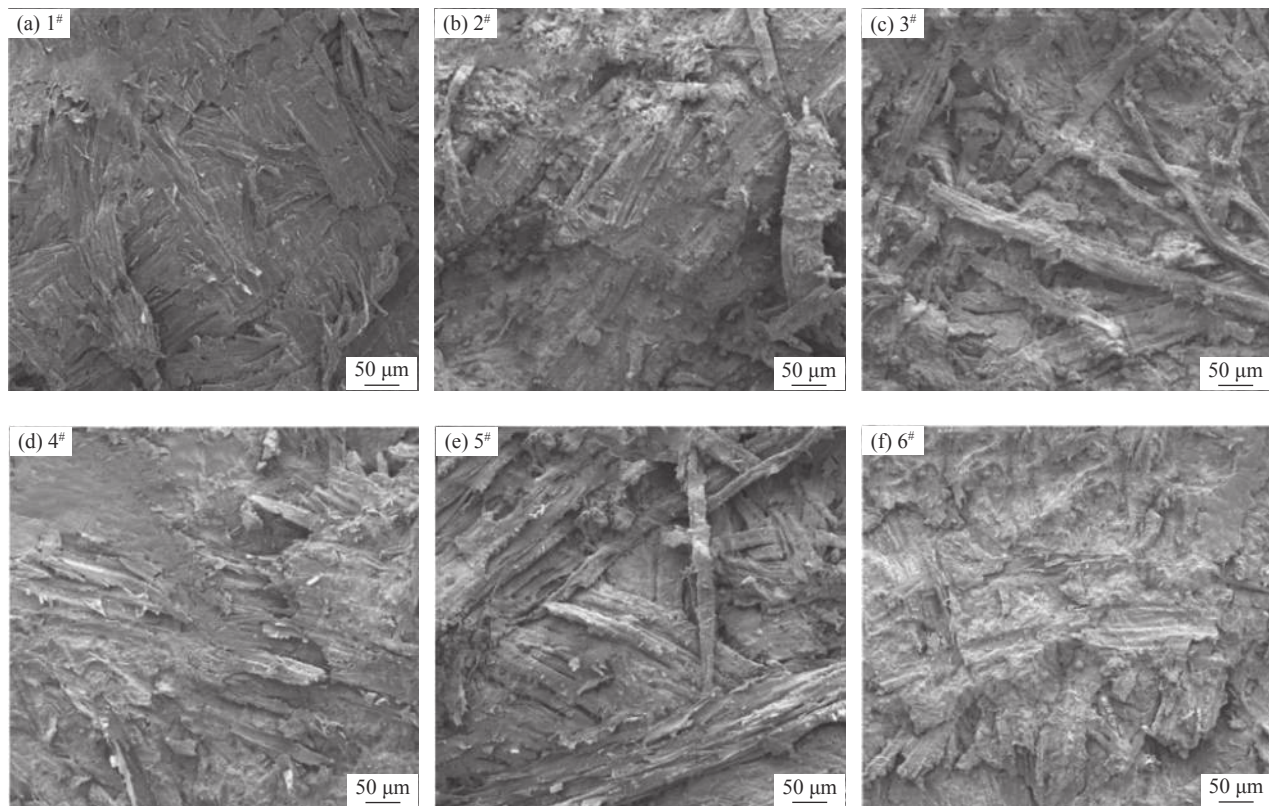


图 2 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of WF/PR, MPP-WF/PR, AP-WF/PR, MPP-AP-WF/PR composites

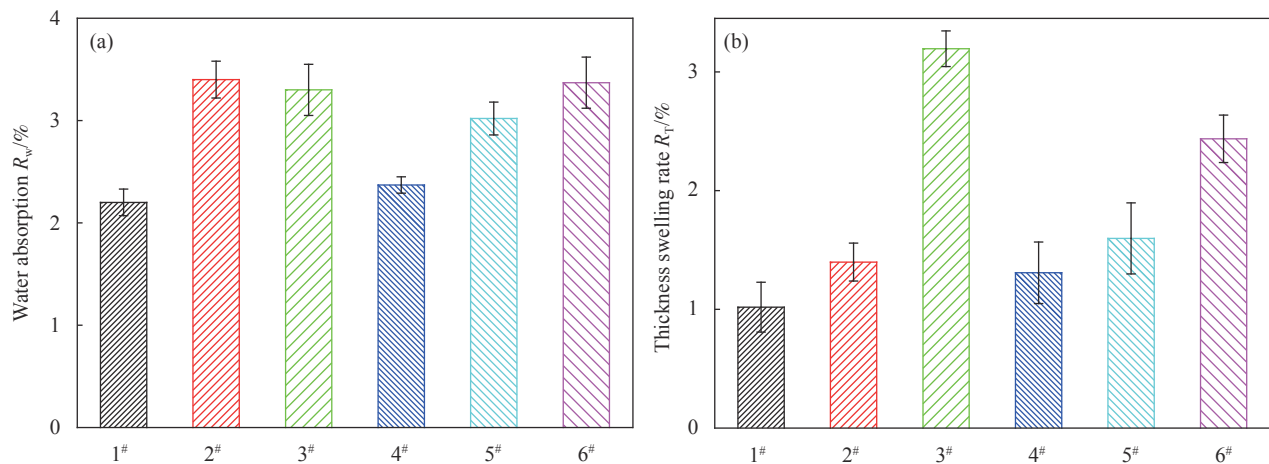


图 3 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料 24 h 的吸水率和吸水厚度膨胀率

Fig. 3 Water absorption and thickness swelling rate of WF/PR, MPP-WF/PR, AP-WF/PR, MPP-AP-WF/PR composites in 24 h

添加 AP 后, AP-WF/PR 复合材料的 R_T 明显增大。这可能是由于单独添加 MPP 时, 水分主要存在于 MPP-WF/PR 复合材料的孔隙中, 对膨胀性能没有明显影响; 而单独添加 AP 时, AP-WF/PR 复合材料中的水分渗入到内部木纤维结构中, 导致复合材料发生膨胀, 提高了 AP-WF/PR 复合材料的 R_T 。

进一步观察发现, MPP 和 AP 两种阻燃剂复配使用时, 随着 AP 含量的增加, MPP-AP-WF/PR 复合材料的 R_w 和 R_T 均增大, 可以推断, 与 MPP 相比, AP 阻燃剂不利于抑制 WF/PR 复合材料的耐水性能。

2.3 MPP-AP-WF/PR 复合材料的耐热性能

图 4 为 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料在 N_2 中的 TG 曲线。表 2 为 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料的热分解均经历 3 个阶段, 热失重曲线在接近 $100^\circ C$ 时, 均出现第一个台阶, 对应 WF 水分的挥发。从表 2 可以看出, 与无阻燃剂 WF/PR 复合材料相比, 添加阻燃剂的 MPP-WF/PR、AP-WF/PR 和 MPP-AP-WF/PR 复合材料初始分解温度即热失重 5% 时的温度 $T_{5\%}$ 基本没有明显变化, 表明阻燃剂的添加对 WF/PR 复合材料的初始热性能基本没有影响。

无阻燃剂时, WF/PR 复合材料在 $250\sim 350^\circ C$ 出现第二阶段的热降解, 对应半纤维素和纤维素的分解; 第三阶段热降解在 $350^\circ C$ 后, 属于木质素和部分纤维素的分解及成炭过程。添加阻燃剂后, MPP-WF/PR、AP-WF/PR 和 MPP-AP-WF/PR 复合材料的热降解曲线具有相似变化趋势, 只有在温度高于 $350^\circ C$ 后, 降解速率明显下降, 这主要是由于阻燃剂 MPP 和 AP 具有良好的耐热性, 降低了 WF/PR 复合材料的降解速率。由表 2 可以发现, WF/PR 复合材料的最大热释放速率对应的温度 T_{max} 随阻燃剂的添加逐渐降低, 且随着 AP 含量的增加而降低, 这是由于阻燃剂受热分解产生酸, 酸类物质促进 WF 的分解。MPP 和 AP 阻燃剂复配加入后, MPP-AP-WF/PR 复合材料的残炭明显较 MPP-WF/PR 和 AP-WF/PR 高, 表明 MPP 和 AP 在 WF/PR 复合材料中具有协同作用。残炭量的增加可以起到隔热隔氧的作用, 另一方面还

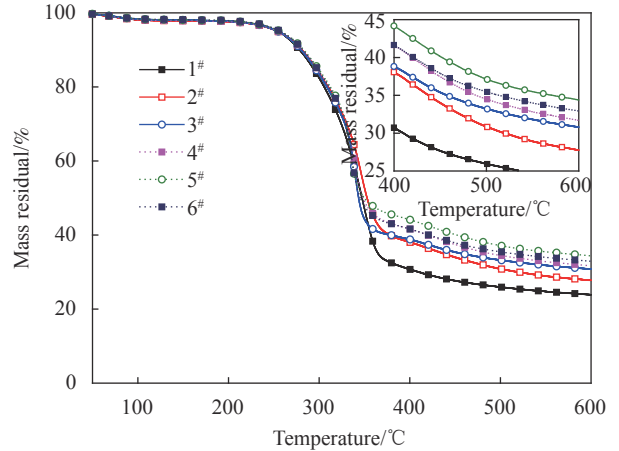


图 4 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料在 N_2 中的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of WF/PR, MPP-WF/PR, AP-WF/PR and MPP-AP-WF/PR composites in N_2

表 2 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料的 TG 数据

Table 2 TG data of WF/PR, MPP-WF/PR, AP-WF/PR and MPP-AP-WF/PR composites

No.	1#	2#	3#	4#	5#	6#
$T_{5\%}/^\circ C$	254.9	254.9	254.9	255.1	257.4	257.3
$T_{max}/^\circ C$	349.6	346.4	339.6	338.6	333.7	335.7
Char at $600^\circ C/\%$	23.9	27.8	30.8	31.7	34.4	33.0

Notes: $T_{5\%}$ —Decomposition temperature when mass of sample loss 5%; T_{max} —Maximum thermal decomposition temperature of sample.

可在复合材料表面形成一层更好的致密炭层, 有效延缓燃烧, 提高复合材料的阻燃性能。

2.4 MPP-AP-WF/PR 复合材料的阻燃性能及机制

图 5 为 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR 复合材料的 LOI 和燃烧测试后的照片。可知, 未添加阻燃剂的 WF/PR 复合材料 LOI 为 27.1 vol%, 燃烧测试后, 复合材料完全燃烧, 只留下灰白色的残灰, 不能成炭, 灰极易掉落。当加入阻燃剂后, MPP-WF/PR、AP-WF/PR 和 MPP-AP-WF/PR 复合材料燃烧后形成大量残炭, LOI 明显增大, 且当 MPP 与 AP 质量比为 1:2 时, MPP-AP-WF/PR 复合材料的 LOI 为 41.6 vol%, 较 WF/PR 复合材料提高了 53.5%。

图 6 为 MPP-WF/PR 和 AP-WF/PR 复合材料燃烧测试后残炭表面和内部的 SEM 图像及 AP-WF/PR 复合材料残炭的元素分布。可以发现, MPP-WF/PR 和 AP-WF/PR 复合材料的炭层表面非常致

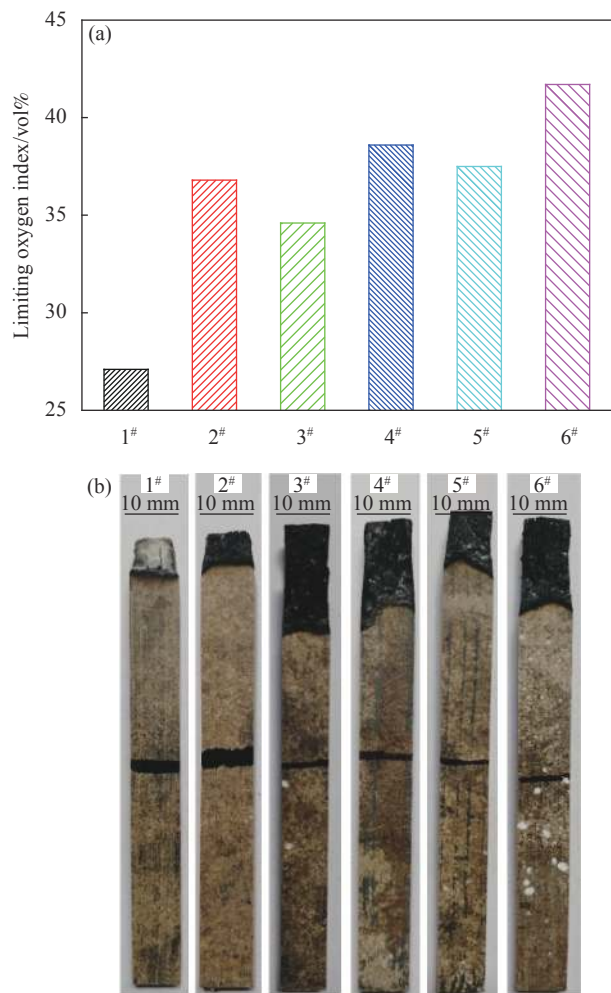


图5 WF/PR、MPP-WF/PR、AP-WF/PR、MPP-AP-WF/PR复合材料的极限氧指数(LOI)和燃烧测试后的照片

Fig. 5 Limiting oxygen index (LOI) and photographs after combustion test of WF/PR, MPP-WF/PR, AP-WF/PR and MPP-AP-WF/PR composites

密,而炭层内部保留了WF自身的管状结构,表明该致密炭层不仅可以阻隔 O_2 进入复合材料内部,还可以隔绝热量,阻止火焰向内部传播,从而保护内部复合材料不充分被燃烧,起到阻燃效果。

由图5(a)可以看出,MPP-WF/PR复合材料的LOI明显高于AP-WF/PR复合材料,表明AP阻燃效果略逊于MPP。表3为MPP-WF/PR和AP-WF/PR复合材料炭层表面和内部的元素分布。可以发现,MPP-WF/PR复合材料炭层内部和外部含有C、O和P元素,表明MPP燃烧后还可以形成磷酸类炭层覆盖在复合材料表面,在凝聚相起到隔热、隔氧等作用,抑制复合材料进一步燃烧;没有发现N元素,这可能是由于MPP受热分解成磷酸类物质和 NH_3 [22]。许多研究表明,AP在燃烧后,P和Al元素形成交联结构,构成大量残

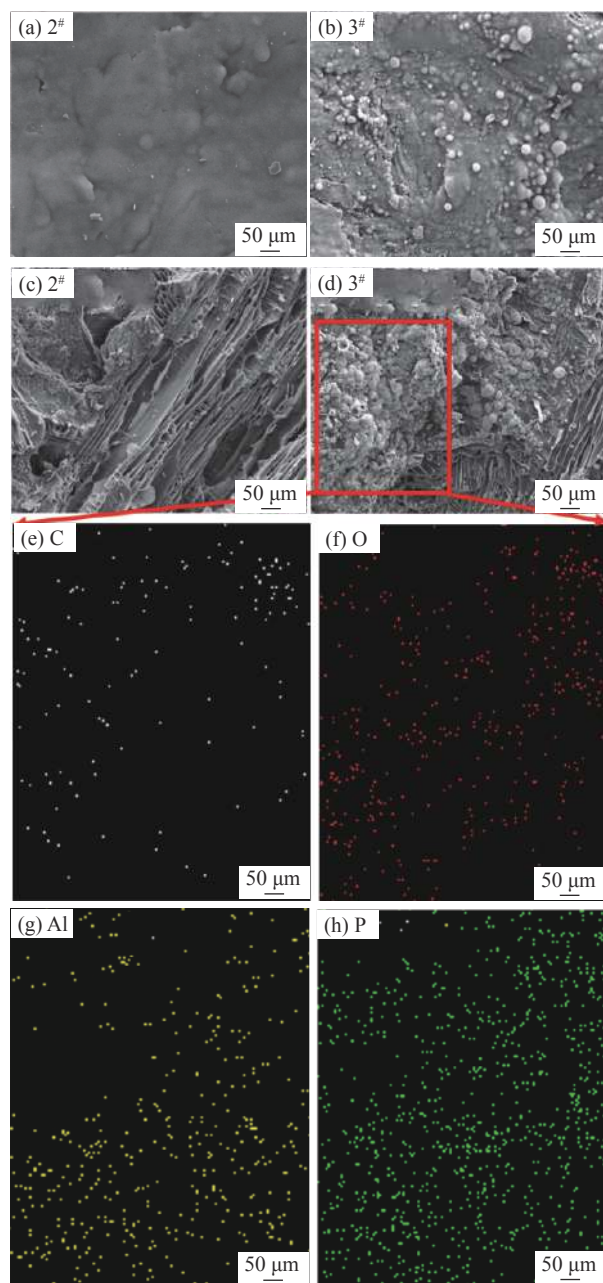


图6 MPP-WF/PR和AP-WF/PR复合材料燃烧测试后残炭表面((a)、(b))和内部((c)、(d))的SEM图像及AP-WF/PR复合材料残炭的元素分布((e)-(h))

Fig. 6 SEM images of external ((a), (b)) and internal ((c), (d)) char of MPP-WF/PR and AP-WF/PR composites after combustion test and elemental distribution ((e)-(h)) of char of AP-WF/PR composite

炭[23-24]。AP-WF/PR复合材料的炭层内部和外部均含有Al和P元素,表明其产生大量含Al的磷酸类炭层,只能通过凝聚相起到阻燃作用,因此AP-WF/PR复合材料的LOI低于MPP-WF/PR复合材料。进一步观察发现,AP-WF/PR复合材料燃烧后,炭层内外表面均产生大量球状颗粒。由图6(e)~

表 3 MPP-WF/PR 和 AP-WF/PR 复合材料的炭层元素分布
Table 3 Elemental distribution of char for MPP-WF/PR and AP-WF/PR composites

Element	2 [#]		3 [#]	
	External/ wt%	Internal/ wt%	External/ wt%	Internal/ wt%
C	85.73	76.15	64.42	55.61
O	9.51	19.90	25.60	22.23
Al	0	0	1.92	5.43
P	4.26	3.95	8.06	16.73

图 6(h) 可知, AP-WF/PR 复合材料炭层的颗粒物集中区域主要含 Al、P 和 O 元素, 而 C 元素分布较少, 因此进一步证明 AP 燃烧后产生大量含 Al 的磷酸类炭层。

图 7 为 MPP-AP-WF/PR 复合材料燃烧测试后残炭表面和内部的 SEM 图像。可以发现, MPP-AP-WF/PR 复合材料内部炭层均保持了很好的 WF

结构, 表明添加 MPP 和 AP 阻燃剂后, 可极大地抑制复合材料内部的有焰燃烧, 因此 MPP-AP-WF/PR 复合材料具有较好阻燃效果。进一步观察炭层表面发现, MPP-AP-WF/PR 复合材料炭层表面均与 AP-WF/PR 复合材料相似, 均具有许多球状颗粒, 表明阻燃剂 MPP 和 AP 复配使用时, MPP 在气相和凝聚相起到阻燃作用, AP 在凝聚相成炭, 两者可以同时气相和凝聚相起到阻燃效果, 保护基材不被充分燃烧, 大大提高了 WF/PR 复合材料的 LOI。当 MPP 与 AP 质量比为 1:2 时, MPP-AP-WF/PR 复合材料的 LOI 最大, 为 41.6 vol%, 此时 MPP-AP-WF/PR 复合材料具有最好的阻燃效果。基于 MPP 和 AP 的气相和凝聚相的双重阻燃作用, WF/PR 复合材料在燃烧过程中不完全燃烧程度增加, 最终在燃烧测试中表现出优异的 LOI 和高成炭率。

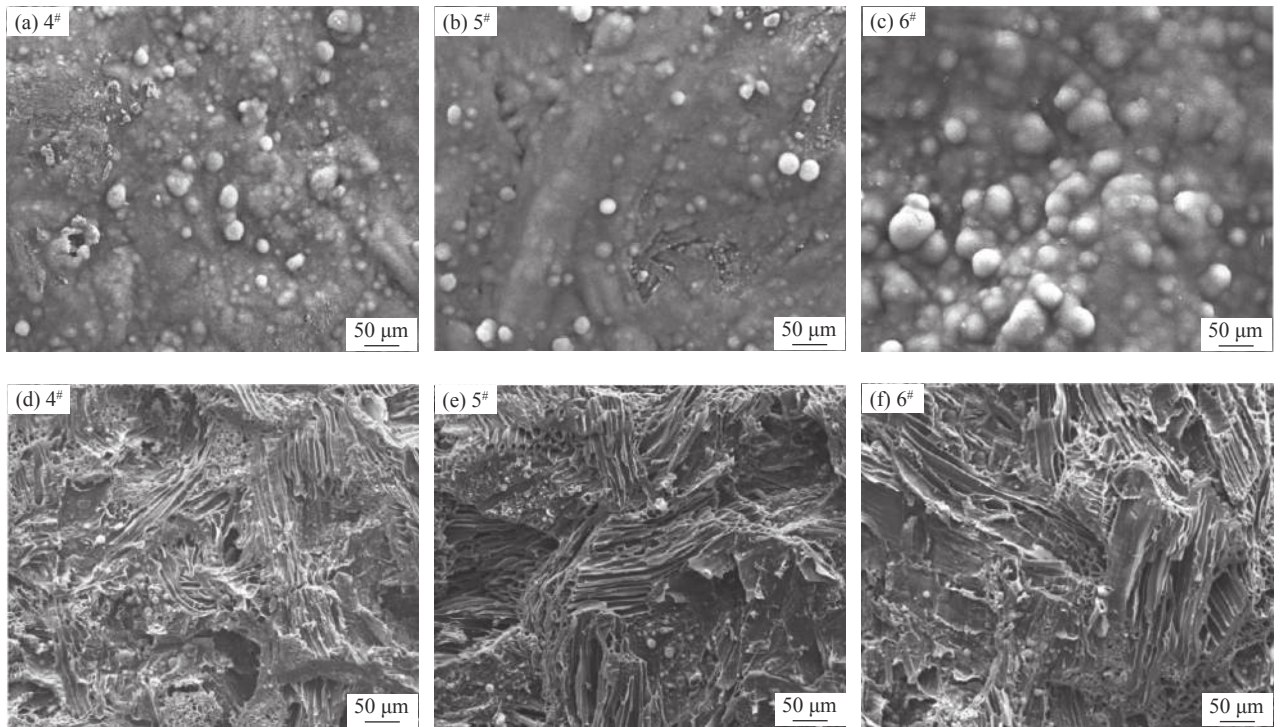


图 7 MPP-AP-WF/PR 复合材料燃烧测试后残炭表面 ((a)-(c)) 和内部 ((d)-(f)) 的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of external ((a)-(c)) and internal ((d)-(f)) char of MPP-AP-WF/PR composites after combustion test

3 结论

(1) 采用三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 和次磷酸铝 (AP) 作为阻燃剂加到木纤维/酚醛树脂 (WF/PR) 复合材料中, 制备阻燃高密度纤维板 (MPP-AP-WF/PR) 复合材料, 探索 MPP 与 AP 质量比的变化对 MPP-AP-WF/PR 复合材料力学性能和阻燃性能的

影响。结果表明, 单独或复配添加 MPP 和 AP 阻燃剂弱化了 WF/PR 复合材料的弯曲强度, 而单独添加 MPP 阻燃剂对 WF/PR 复合材料力学性能的影响更大。

(2) 添加阻燃剂后, MPP-WF/PR、AP-WF/PR 和 MPP-AP-WF/PR 复合材料的 24 h 吸水率 R_w 和

24 h 吸水厚度膨胀率 R_T 均较未添加阻燃剂的 WF/PR 复合材料高, 表明阻燃剂的添加使复合材料内部孔隙增加, 导致水分渗入到复合材料中。

(3) 通过热失重分析发现, MPP 和 AP 复配添加后, 对 WF/PR 复合材料的初始耐热性能没有明显影响; 但复配添加 MPP 和 AP 阻燃剂促进了 WF/PR 复合材料残炭率的提高, 表明 MPP 和 AP 两种阻燃剂在 WF/PR 复合材料中具有良好的协同效果。

(4) 将 MPP 和 AP 单独添加入 WF/PR 复合材料中, MPP 具有更良好的阻燃效果。进一步发现, 将 MPP 与 AP 按质量比为 1 : 2 复配, MPP-AP-WF/PR 复合材料的极限氧指数 (LOI) 为 41.6 vol%, 较 WF/PR 复合材料提高了 53.5%, 说明复配后 MPP 和 AP 之间存在协同阻燃作用, 明显提高了 WF/PR 复合材料的阻燃性能。

(5) SEM 分析表明, MPP-AP-WF/PR 复合材料燃烧后, 炭层表面形成致密结构, 有助于提高复合材料的阻燃性能, 且 EDS 分析发现, MPP 和 AP 在凝聚相起到阻燃作用。

参考文献:

- [1] 中国国家标准化管理委员会. 公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求和标识: GB 20286—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Requirements and mark on burning behavior of fire retarding products and subassemblies in public place: GB 20286—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [2] HASHIM R, HOW L S, KUMAR R N, et al. Some of the properties of flame retardant medium density fiberboard made from rubberwood and recycled containers containing aluminum trihydroxide[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(16): 1826-1831.
- [3] 许国志, 陈小随, 张胜, 等. 工业废碱渣高密度纤维板制备与阻燃性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(1): 62-68.
XU Guozhi, CHEN Xiaosui, ZHANG Sheng, et al. Properties of flame-retardant high density fiberboard synergized with industrial by-product[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(1): 62-68(in Chinese).
- [4] 兰平, 杨蕊, 李维刚, 等. 无机氢氧化镁铝阻燃剂对中密度纤维板阻燃性能的影响[J]. *西北林学院学报*, 2018, 32(2): 203-208.
LAN Ping, YANG Rui, LI Weigang, et al. Effects of inorganic magnesium-aluminium hydroxide flame retardant on fire resistance properties of medium density fiberboard[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2018, 32(2): 203-208(in Chinese).
- [5] KONG L, TU K, GUAN H, et al. Growth of high-density ZnO nanorods on wood with enhanced photostability, flame retardancy and water repellency[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 479-484.
- [6] GUO B, LIU Y, ZHANG Q, et al. Efficient flame-retardant and smoke suppression properties of Mg-Al-layered double-hydroxide nanostructures on wood substrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27): 23039-23047.
- [7] 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).
- [8] WANG Z, YAN Y, SHEN X, et al. Lignocellulose-chitosan-multiwalled carbon nanotube composites with improved mechanical strength, dimensional stability and fire retardancy[J]. *Polymers*, 2018, 10(3): 341.
- [9] WANG X, KALALI E N, WAN J T, et al. Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 69: 22-46.
- [10] ASCHBERGER K, CAMPIA I, PESUDO L Q, et al. Chemical alternatives assessment of different flame retardants: A case study including multi-walled carbon nanotubes as synergist[J]. *Environment International*, 2017, 101: 27-45.
- [11] DITTRICH B, WARTIG K A, HOFMANN D, et al. Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(8): 1495-1505.
- [12] 庄标榕, 魏起华, 谢拥群, 等. 基于CONE法的阻燃中纤板动态燃烧行为研究[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2015, 44(6): 651-656.
ZHUANG Biaocong, WEI Qihua, XIE Yongqun, et al. Research on the dynamic combustion behaviors of MDF treated with fire retardant using CONE calorimeter[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2015, 44(6): 651-656(in Chinese).
- [13] 陈志林, 纪磊, 傅峰. 磷酸三聚氰胺复配硼酸锌阻燃中密度纤维板的燃烧性能[J]. *木材工业*, 2011, 25(5): 5-8.
CHEN Zhilin, JI Lei, FU Feng. Combustion performance of medium density fiberboard treated with melamine phosphate and zinc borate[J]. *China Wood Industry*, 2011, 25(5): 5-8(in Chinese).
- [14] 张丽芳, 梁善庆, 张龙飞, 等. 镁铝水滑石复配三聚氰胺磷酸盐

- 制备阻燃中密度纤维板的工艺[J]. 木材工业, 2018, 32(1): 5-9.
ZHANG Lifang, LIANG Shanqing, ZHANG Longfei, et al. Manufacturing parameters for fire-retardant medium density fiberboard with magnesium-aluminum layered double hydroxide and melamine phosphate[J]. China Wood Industry, 2018, 32(1): 5-9(in Chinese).
- [15] 葛浙东, 李宁, 罗建举. 有机膨胀型阻燃剂在桉树中纤板中的应用[J]. 2013, 27(2): 53-56.
GE Zhedong, LI Ning, LUO Jianju. Properties of eucalyptus medium density fiberboard treated with organic fire retardant[J]. China Wood Industry, 2013, 27(2): 53-56(in Chinese).
- [16] 黄俊, 彭红梅, 胡斌, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐与金属氧化物协效阻燃聚丙烯研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(9): 93-96.
HUANG Jun, PENG Hongmei, HU Bin, et al. Study of synergistic flame retardant of melamine pyrophosphate and metallic oxide modified polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(9): 93-96(in Chinese).
- [17] 程利萍, 袁刚, 田瑶珠, 等. 阻燃聚丙烯/三聚氰胺聚磷酸盐/磷酸三苯酯复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(9): 92-95.
CHENG Liping, YUAN Gang, TIAN Yaozhu, et al. Study on the preparation and properties of flame-retardant PP/MPOP/TPP composites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(9): 92-95(in Chinese).
- [18] 许肖丽, 胡爽, 林倬仕, 等. 次磷酸铝/苯氧基环三磷腈协同阻燃聚碳酸酯的性能研究[J]. 上海塑料, 2015(3): 35-37.
XU Xiaoli, HU Shuang, LIN Zhuoshi, et al. Study on properties of synergistic flame retardant polycarbonate by aluminum hypophosphite/phenoxy cyclotriphosphazene[J]. Shanghai Plastics, 2015(3): 35-37(in Chinese).
- [19] 果威, 李丽萍. 三聚氰胺聚磷酸盐/次磷酸铝阻燃高密度聚乙烯/木粉复合材料的制备与性能研究[J]. 化工新材料, 2016, 4(2): 105-107.
GUO Wei, LI Liping. Preparation and property of melamine polyphosphate and aluminium hypophosphite synergistic flame-retardant and HDPE/wood flour composite[J]. New Chemical Materials, 2016, 4(2): 105-107(in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法: GB/T 17657—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods of evaluating the properties of wood-based panels and surface decorated wood-based panels: GB/T 17657—2013[S]. Beijing: China Standards Press, 2013(in Chinese).
- [21] 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).
- [22] 唐启恒, 任一萍, 王戈, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐对竹纤维/聚丙烯复合材料物理力学及阻燃性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 553-561.
TANG Qiheng, REN Yiping, WANG Ge, et al. Effects of melamine pyrophosphate on mechanical and flame retardant properties of bamboo fiber/polypropylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(3): 553-561(in Chinese).
- [23] 唐刚, 周子健, 王浩, 等. Al(H₂PO₂)₃/聚氨酯弹性体复合材料的制备及阻燃性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2415-2423.
TANG Gang, ZHOU Zijian, WANG Hao, et al. Preparation and flame retardant properties of Al(H₂PO₂)₃/thermoplastic polyurethane composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2415-2423(in Chinese).
- [24] 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(in Chinese).