

木纤维/回收塑料复合材料的燃烧特性研究

高黎¹ 王正¹ 张双保² 常亮¹ 张桂兰¹

(1 中国林业科学研究院木材工业研究所 2 北京林业大学材料科学与技术学院)

摘要:该文利用氧指数测定仪、锥形量热仪测定了木纤维/回收塑料复合材料的燃烧性能,并与普通纤维板进行了对比.结果表明:①和普通纤维板相比,木纤维/回收聚氯乙烯复合材料从点燃时间和平均质量损失速率上表现为热稳定性很差,而热释放速率和平均有效燃烧热等性能较好;木纤维/回收聚丙烯复合材料热稳定性相对较好,但其他燃烧性能都表现很差;②回收聚丙烯和聚氯乙烯作为主要原料制备的木塑复合材料相比,前者热稳定性好,但总体表现为火灾危害性更大;③木纤维/回收聚丙烯复合材料在加入偶联剂 PAPI 后改变了的燃烧特性,表现为点燃时间延长、有效燃烧热降低、热释放速率提高.如将木塑复合材料用作室内建筑装饰材料,须考虑对其进行阻燃处理.

关键词:回收塑料,复合材料,燃烧特性

中图分类号:TS653.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1522(2007)06-0176-05

GAO Li¹; WANG Zheng¹; ZHANG Shuang-bao²; CHANG Liang¹; ZHANG Gui-lan¹. **Flammability properties of wood fiber-recycled plastic composite.** *Journal of Beijing Forestry University* (2007) **29**(6) 176-180 [Ch, 17 ref.]

1 Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing, 100091, P. R. China;

2 College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, 100083, P. R. China.

Compared with normal fiberboard, flammability properties of wood fiber-recycled plastic composite were evaluated by cone calorimeter and oxygen index chamber in this article. Results were showed as the followings: 1) wood-PVC composite showed worse thermal stability on time to ignition (TTI) and mean heat release rate (MHRR), but better performance on heat release rate (HRR) and mean efficient heat of combustion (MEHC); wood-PP composite had better thermal stability properties, but was worse on other fire performance; 2) Compared wood-PP composite with wood-PVC composite, the former showed excellent thermal stability, while behaved dangerous as a whole; 3) Coupling agent PAPI changed fire performance of wood-PP composite and it showed longer time to ignition (TTI), lower EHC but higher HRR. It can be concluded that flame resistance treatment should be considered if wood-plastic composite is used as the decorated material.

Key words recycled plastic, composite, flammability properties

木塑复合材料是一种新型材料,不添加甲醛成分,性能充分体现了木材和塑料的优势,在国外广泛应用于室外建筑材料^[1-3].我们一直致力于把木塑复合材料作为一种性能优异的人造板品种,推广应用于家具和室内环境,以解决甲醛污染问题.

建筑防火规范^[4]对室内材料的燃烧性能有着严格的限制,由于木塑复合材料中存在塑料,可能会降低板材的耐火性能.本研究通过人造板加工工艺制备3种不同的木塑复合材料,利用锥形量热仪和氧

指数测定仪对其燃烧性能进行研究测定,并将结果与普通纤维板进行对照,目的是确定木塑复合材料是否可以不经过阻燃处理直接用于室内环境.

1 材料与方法

1.1 材料及处理

塑料品种:回收聚氯乙烯塑料膜(PVC)和回收聚丙烯编织袋(PP),从废品收购站购买.回收塑料清洗干燥后,用塑料粉碎机粉碎成小片,留用经过

收稿日期:2006-11-21

http://www.bjfujournal.cn

基金项目:国家林业局科技推广项目([2005]77).

第一作者:高黎,博士生.主要研究方向:功能木基复合材料.电话:010-62889480 Email:wojiushig1@hotmail.com 地址:100091 北京颐和园后中国林业科学研究院木材工业研究所.

1 mm筛分仪的碎料,大尺寸的塑料再次粉碎筛选;
偶联剂:多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI),购于山东烟台万华公司;
木纤维:纤维板制造用杂木纤维(WF),外购商品.木纤维经过筛分机筛分,选用通过 1 和 2 mm 两层筛间的纤维.

1.2 试验设备

塑料粉碎机:SCP-160B 型,南通市如皋塑料机械厂制造,用来粉碎塑料至小片塑料;
高速混合机:GH-10DY 型,北京华新科塑料机械有限公司制造,用于塑料与木纤维的高速混合;
热压机:80 t 人造板试验压机,上海人造板机器厂生产,用于木塑复合材料的制备;
氧指数测定仪:ON-1D 型,日本 SUGA 公司制造;
锥形量热仪:C3 型,日本 TOYO SEIKI 公司制造.

1.3 试验方法

1.3.1 试验设计

本研究重点考察塑料品种和偶联剂对复合材料燃烧性能的影响.试验中塑料是作为粘合剂加入复合材料中的.把塑料作为改性剂加入人造板产品在国内 外均有研究,但原料中还需加入其他胶粘剂^[5-6].选择聚丙烯(PP)和聚氯乙烯(PVC)作为原料是由于它们是当今木塑复合材料中最常规的塑料原料.根据前期的试验,确定塑料加量为 30%即可达到纤维板的物理力学性能要求^[7-8],因此,成本比常规塑料加工工艺制备的复合材料更为低廉.
大量研究表明,木材和塑料属于性质截然不同的两种材料,复合后原料间的连接方式是塑料熔化形成类似胶钉的形态锁定木材,添加偶联剂的目的是为了改善木材和塑料间的界面作用^[9-11],从而提高复合材料的物理力学性能.PAPI 是一种较常见的偶联剂,也是性能优异的胶粘剂,在本次试验中其两种功能都能得以体现.试验按照表 1 设计进行.

产品设计密度 1.00 g/cm³,厚度规控制厚度 6 mm,幅面 280 mm×280 mm.木纤维和塑料混合料采用人工铺装的方法在成型框中铺装成型,放入热

表 1 木纤维/回收塑料复合材料试验设计表

TABLE 1 Experiment design of wood fiber-recycled plastic composite

组号	原料	质量比
1	WF·PP	70:30
2	WF·PP·PAPI	70:28:2
3	WF·PVC	70:30
4	WF·PAPI	95:5

压机中以热压温度 170~185℃,每毫米极厚热压时间 40~60 s,热压压力 3 MPa 的热压参数成型,再进行冷处理最终成板,每组 3 次重复试验.

1.3.2 样品制备及参照标准

按照国家标准 GB/T 2406-93^[12]规定,氧指数测试试件尺寸 100 mm×10 mm×6 mm,每组 15 根.
锥形量热仪测试试件按照 ISO 5660-2002^[13]规定,尺寸 100 mm×100 mm×6 mm,用两层铝箔纸包覆背面及 4 个厚边,热流量设定为 50 kW/m²,因为实际温度约在 740℃附近,符合火灾现场温度,测试时间 700~900 s,每组重复 3 次.

所有试件测试要求均按照标准进行调湿处理.

1.3.3 评价指标

氧指数:在规定试验条件下,被测样品维持燃烧的最低氧浓度,反映了材料燃烧时对氧的敏感程度;
点燃时间:样品从加热到出现稳定火焰的时间,体现了材料的内在点燃特性;
热释放速率和总热释放量:样品受热分解时的放出热量的速率和总量;
平均质量损失速率:样品受热分解到燃烧质量减少的平均速率,取前 600 s 阶段;
平均有效燃烧热:样品燃烧分解形成的可燃挥发物燃烧释放的热,由热释放速率和质量损失速率的比值得出,平均值取燃烧的前 600 s 阶段.

2 结果与讨论

复合材料的燃烧特性如表 2 所示.

表 2 木纤维/回收塑料燃烧性能测试结果

TABLE 2 Fire test results of wood fiber-recycled plastic composite

组号	氧指数/%	点燃时间/s	热释放速率/(kW·m ⁻²)					平均质量损失速率/ (g·s ⁻¹ ·m ⁻²)	平均有效燃烧热/ (MJ·kg ⁻¹)
			峰值		平均值				
			1	2	q _{T60}	q _{T180}	q _{T300}		
1	22.7	20.2	301.1(33)	249.5(391)	226.7	170.9	163.4	8.66	20.82
2	22.6	25.4	297.6(45)	373.4(323)	235.1	207.0	242.5	11.40	19.81
3	27.2	23.2	169.8(36)	231.9(248)	143.0	118.5	151.5	14.34	9.84
4	27.4	31.7	160.7(52)	669.8(210)	151.8	224.0	215.0	15.65	13.01

注:两个峰值括号里的数值代表峰值发生时间,单位为 s;q_{T60}、q_{T180}、q_{T300}表示前 60、180、300 s 的热释放速率平均值.

2.1 氧指数

和普通纤维板相比,木纤维/回收 PVC 复合材料氧指数基本相同,第 1、2 组含回收 PP 的复合材料氧指数最低(表 2).PP 的氧指数只有 17%^[14],是一种比木材更易燃烧的材料,而未经阻燃处理的木质材料氧指数大约为 25%~28%^[15].由于木塑复合材料原料之间是物理结合,按照 70:30 的木塑比计算,复合材料的氧指数大约在 22%~23%之间;同时偶联剂 PAPI 由于所占比例小,对材料的氧指数影响不是非常明显.软质 PVC 本身具有一定阻燃性能,根据添加剂配比不同氧指数在 22%~36%附近^[16],当和木纤维复合后,如果聚氯乙烯含量高,氧指数应该会高于普通人造板.由此可以说明,材料复合组分间没发生化学反应时,其氧指数和组成原料本身特性有密切的关系.

2.2 点燃时间

材料受热燃烧前会发生分解,生成一些低分子量的可燃小分子气体,当达到一定浓度时会发生着火现象.材料受热分解和材料的热稳定性有关.表 2 中点燃时间长短顺序为:纤维板>加 PAPI 的木纤维/回收 PP 复合材料>木纤维/回收 PVC 复合材料>木纤维/回收 PP 复合材料.木材在 200℃ 以上分解迅速,由于木材是成炭材料,受热表面迅速炭化形成保护层,抑制了木材的分解,所以点燃时间最长.3 种木塑复合材料因为木塑比例相同,所以就塑料原料分析,PVC 虽然遇热容易断链分解,但产生的 HCl 气体可以稀释可燃气体,起到延长点燃时间的作用;PP 的热分解温度虽然较木纤维和 PVC 高,但 PP 是非成炭材料,分解产物又均是可燃气体,所以可燃气体浓度达到临界值的时间快,容易被点燃;当木纤维/回收 PP 复合材料加入偶联剂 PAPI 后,可能是 PAPI 所含 N 元素有一定阻燃作用,并且 PAPI 也提高了材料界面的结合强度,因此稳定性较好,延长了点燃时间.

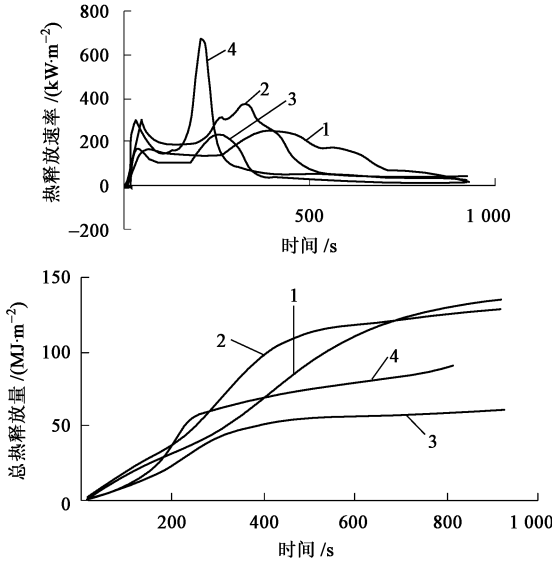
2.3 热释放速率和总热释放量

热释放速率随着燃烧过程的进行是不断改变的,图 1 表现了 4 组试验材料的热释放速率及整个过程的总热释放量.

2.3.1 峰值热释放速率

一般成炭材料(如木材)燃烧时出现两处峰值,吴玉章^[17]发现厚材料的最高峰值一般都出现在第 1 次高峰期内,材料越厚,平缓区越长,第 2 峰越宽并且峰值降低^[17].本次试验因为材料比较薄,所以平缓区时间较短,最高峰值有 3 组在后高峰期才达到.从表 2 和图 1 都可以看出,纤维板在第 2 次高峰期放热速率最高,达 669.8 kW/m²,这是薄型成炭材料

燃烧时的典型特征.而对于 3 组木塑复合材料来说,虽然同样有两个放热峰,但出现第 1 峰值提前,而第 2 次峰值推迟并且范围很宽的情况,这说明第 2 次放热峰区域包含了塑料原料唯一的最高放热峰值和木纤维的第 2 次放热峰值.两种材料燃烧时相互影响作用改变了自身燃烧特点,从而降低了最高峰值.木纤维/回收 PVC 复合材料由于 PVC 材料本身热焓低,整个过程放热速率都很低,峰值速率在最高的第 2 峰仅 231.9 kW/m².木纤维/回收 PP 复合材料由于 PP 热焓高,所以放热速率也较高,第 2 峰值出现较晚,甚至比第 1 峰值还略低一些;但加入 PAPI 后,第 1 放热峰出现延迟,第 2 峰提前且峰值达到 373.4 kW/m²,近似普通纤维板的放热特性.



1. WF+PP; 2. WF+PP+PAPI; 3. WF+PVC; 4. WF+PAPI
图 1 4 组试验的热释放速率和总热释放量

FIGURE 1 HRR and total heat released of four group tests

2.3.2 平均热释放速率

实际火灾过程中初期的热释放速率有重要作用,所以实际使用中常采用从燃烧到 60、180 或 300 s 的平均值来表示热释放速率.

从表 2 可看出,所有材料在前 60 s 都已达到第 1 高峰值,高低顺序为:加 PAPI 的木纤维/回收 PP 复合材料>木纤维/回收 PP 复合材料>纤维板>木纤维/回收 PVC 复合材料.纤维板的前 180 s 平均值最高,从图 1 可以发现纤维板已接近第 2 次高峰,而木塑复合材料还处于平缓放热阶段.前 300 s 平均值最高的是添加 PAPI 的木纤维/回收 PP 复合材料,因为该材料已接近第 2 次高峰区;而木纤维/回收 PP 复合材料由于没有达到第 2 高峰区,平均值则较低;纤维板因为两个高峰期已过,所以均值很高.

从 3 种放热速率平均值的结果可以看出,有效控制材料前期热释放速率是降低火灾程度的方法之一.

2.3.3 总热释放量

总热释放量是从材料燃烧到结束,热释放速率对时间的积分。由图 1 可以发现,每条曲线有两个明显的拐点,那是两次放热速率峰造成;拐点越明显,材料放热速率峰值越高。木纤维/回收 PVC 复合材料因为一直保持最低的平均热释放速率,因此总热释放量也最少。前期纤维板总热释放量增加速率很高,但在后期逐渐平缓,说明材料明焰燃烧结束,转入无焰燃烧。两种木纤维/PP 复合材料,不含 PAPI 的复合材料前期总热释放量较低,放热速率没有特别高峰值,曲线斜率差异不大呈均匀上升趋势,约在 650 s 时总热释放量才超过已转入无焰燃烧的含 PAPI 的复合材料。

2.4 平均质量损失速率

热解、燃烧初期,质量损失速率同样体现了材料受热分解的稳定性,也是推断材料燃烧难易程度的一个表征值。质量损失速率由低到高的顺序为:木纤维/回收 PP 复合材料<加 PAPI 的木纤维/回收 PP 复合材料<木纤维/回收 PVC 复合材料<纤维板。纤维板 PVC 相对 PP 热稳定性差,在较低温度就可以发生分解,因此质量损失速率较大。纤维板主要成分木材在 200℃ 就会出现明显分解,稳定性比 PP 差,但其中也包括了胶粘剂 PAPI 的共同作用,PAPI 的热稳定性也相当差^[12]。PP 热分解温度较高,因此质量损失较小,但受热分解产生的全都是可燃气体,所以可燃气体浓度高,即使质量损失量很小也会产生很高的热释放速率。

2.5 平均有效燃烧热

在热物理学中,燃烧热指每摩尔燃料与氧完全燃烧产生的热量,以热焓 ΔH_c 表示。平均有效燃烧热和材料成分本身性质有密切的关系,反映了材料可燃挥发气体在气相火焰的燃烧程度,不受热辐射功率、材料厚度等外界因素的影响。从表 2 发现,由于 PVC 的低热焓,木纤维/回收 PVC 复合材料有效燃烧热比纤维板还低 30% 以上,比木纤维/回收 PP 复合材料高 100% 以上。加 PAPI 的木纤维/回收 PP 复合材料比木纤维/回收 PP 复合材料有效燃烧热略低,可能因为 PAPI 含有的 N 元素具有一定阻燃作用造成的。

3 结论与讨论

1) 普通纤维板和木纤维/回收塑料复合材料燃烧性能相比,普通纤维板有周期很短但峰值很高的第二热释放速率峰值,而木塑复合材料第二热释放速率峰则平缓且经历时间长;木纤维/回收 PVC 复合材料点燃时间较短,平均质量损失速率很快,热稳

定性差,但热释放速率和平均有效燃烧热却最低,表现了较好的耐火性能;木纤维/回收 PP 复合材料平均质量损失速率最低,热稳定性相对最好,但氧指数、平均有效燃烧热等性能都比普通纤维板差,耐火性能最差。

2) 回收 PP 和 PVC 作为木塑复合材料的主要原料,在相同木塑比例条件下,木纤维/回收 PVC 复合材料的热稳定性比较差,表现为点燃时间较短、平均质量损失速率较快。同时,木纤维/回收 PVC 复合材料的氧指数较高、热释放速率较低、平均有效燃烧热很低,这主要是由于材料自身性质决定的,综合表现出耐火性能最好。但 PVC 材料燃烧会产生 HCl 等有毒气体,因此在室内应尽量避免使用。

3) 偶联剂 PAPI 添加后的木纤维/回收 PP 复合材料和普通木纤维/回收 PP 复合材料相比,点燃时间延长,平均有效燃烧热降低,但平均质量损失速率加剧,热释放速率和前期热释放总量提高,可能是因为 PAPI 自身有一定的阻燃作用以及对木塑复合材料界面的改善作用,促使木塑复合材料热释放特性接近纤维板。但总体来讲,加入偶联剂的木纤维/回收 PP 复合材料的燃烧性能有改变,改善还是恶化需进一步进行评测。

4) 由于木塑复合材料是木材和塑料两种材料的有机组合,两者的热解、燃烧性能又有很大的差异,按照阻燃原理,对材料的有效阻燃必须在材料热解前进行,因此须选择满足木材和塑料两种材料热学性质的阻燃剂才能达到阻燃目的。

木塑复合材料代替普通人造板用于室内建筑和装修,为了达到建筑防火规范,进行阻燃处理是最合理的方法。聚丙烯和聚乙烯因为燃烧毒性小和木材相近,因此采用它们作为塑料原料成分是合适的选择。随着木塑复合材料工业的迅速发展,开发具有阻燃功能的木塑复合材料将是今后木材工业发展的重要方向之一。

参 考 文 献

[1] OPTIMAT L, MERL L. *Wood plastic composites study—technologies and UK market opportunities* [R]. Banbury, Oxon: The Waste and Resources Action Programme, 2003.

[2] ROSSI L M, MORTON J. *WPCs: Putting innovation on a faster track: proceedings of the 8th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Madison, WI, May 23-25, 2005 [C]. Madison, WI: WI Forestry Products Society, 2005.

[3] YOUNGQUIST J A. *Wood-based composites and panel products* [G]// Forest Products Laboratory. *Wood handbook—wood as an engineering material*. Madison, WI: US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999.

[4] 中华人民共和国公安部. GB50222—95 建筑内部装修设计防火规范[S]. 北京:中国标准出版社,1995.

The Ministry of Public Security of the People's Republic of China. GB 50222—95 *Code for fire prevention in design of interior decoration of buildings* [S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.

[5] LIANG B H. *Properties of recycled wood-fiber and polystyrene multiphase composites* [D]. Orono; University of Maine, 1995.

[6] WOLCOOT M P. Formulation and process development of flat-pressed wood-polyethylene composites [J]. *Forest Products Journal*, 2003, 53 (9): 25-32.

[7] 王正, 鲍甫成, 郭文静. 木塑复合工艺因子对复合材料性能的影响 [J]. *林业科学*, 2003, 39(5): 87-94.

WANG Z, BAO F C, GUO W J. The effect of the process factors on the properties of wood-plastic composite panels [J]. *Scientia Silvæ Sinicæ*, 2003, 39(5): 87-94.

[8] 王正, 赵行志, 郭文静. 回收塑料-木材纤维复合材料的工艺及性能 [J]. *北京林业大学学报*, 2005, 27(1): 1-5.

WANG Z, ZHAO X Z, GUO W J. Process factors and performances of recycled plastic-wood fiber composites [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2005, 27(1): 1-5.

[9] FALK R H, VOS D, CRAMER S M. *The comparative performance of woodfiber-plastic and wood-based panels: proceedings of the 5th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Madison, WI, May 26-27, 1999 [C]. Madison, WI: WI Forest Products Society, 1999.

[10] LU J Z, WU Q L, MCNABB H S, Jr. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments [J]. *Wood Fiber Science*, 2000, 32(1): 88-104.

[11] GEORGE J, SREEKALA M S, THOMAS S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41(9): 1 471-1 485.

[12] 国家技术监督局. GB2406—93 塑料燃烧性能试验方法——氧指数法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.

Chinese National Technology Inspection Department. GB2406—93 *Plastics-determination of flammability by oxygen index* [S]. Beijing: Standards Press of China, 1993.

[13] International Organization for Standardization. ISO5660—2002 *Reaction-to-fire tests—heat release, smoke production and mass loss rate* [S]. Geneva: ISO, 2002.

[14] 张军, 纪奎江, 夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 124-126, 210.

ZHANG J, JI K J, XIA Y Z. *Fire performance and flame-resist technology of polymer* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 124-126, 210.

[15] 刘燕吉, 吴健身, 李玉栋. 阻燃刨花板阻燃剂的研制 [J]. *木材工业*, 1992, 6(4): 17-21.

LIU Y J, WU J S, LI Y D. Study on fire-retardant of particleboard [J]. *China Wood Industry*, 1992, 6(4): 17-21.

[16] 欧育湘. 实用阻燃技术 (一) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 27.

OU Y X. *Practical fire-resist technology (I)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 27.

[17] 吴玉章, 原田寿郎. 人工林木材燃烧性能的研究 [J]. *林业科学*, 2004, 40(2): 131-135.

WU Y Z, HARADA S. Study on the burning behavior of plantation wood [J]. *Scientia Silvæ Sinicæ*, 2004, 40(2): 131-135.

(责任编辑 李文军)

《浙江林学院学报》征订启事

《浙江林学院学报》是全国中文林业类和综合性农业科学类核心期刊, 曾获第二届国家期刊奖百种重点期刊奖、首届浙江省优秀科技期刊二等奖、第二届浙江省优秀科技期刊一等奖、首届和第二届全国优秀科技期刊三等奖、全国高校优秀科技期刊一等奖、浙江省精品科技期刊、浙江期刊方阵工程精优型期刊。

《浙江林学院学报》主要报道林学基础学科、森林培育学、森林经理学、经济林学、林业工程、森林保护学、林木遗传育种、植物学、生态学、生物技术、园林学和园艺学等学科的学术论文、问题讨论和研究简报等, 供农林科技工作者、园林绿化和规划设计人员、环保工作者、大专院校师生、基层干部、农林科技专业户及科技信息人员参阅。双月刊, 大 16 开本, 每期 120 页。国内、外公开发行。所刊文章被国内、外 20 多种文摘刊物和数据库收录。附英文目次和英文摘要。

2008 年定价: 每期 10.00 元, 全年 60.00 元。国内订户请向全国非邮发报刊联合发行部订阅, 地址: 300381 天津市大寺泉集北里别墅 17 号, 电话: 022-23973378, Email: LHZD@public.tpt.tj.cn。也可直接向浙江林学院学报编辑部汇款订购, 邮汇: 311300 浙江临安浙江林学院学报编辑部, 电话: 0571-63732749, Email: zlbx @ zjfc.edu.cn; 银行汇款: 建行临安市支行营业部, 账号: 330617335010022304266, 户名: 浙江林学院。

国外读者请向中国出版对外贸易总公司办理订阅手续, 地址: 100011 北京 782 信箱。
欢迎订阅, 欢迎投稿。