

## 水溶性聚磷酸铵对木塑复合材料性能的影响

高黎 王正 郭文静

(中国林业科学研究院木材工业研究所)

**摘要:**为了分析聚磷酸铵在热压过程中提高木塑复合材料性能的原理,利用 Coats-Redfern 方法计算了经阻燃处理的木纤维在热压温度范围内(170~190℃)的表观活化能,利用红外光谱对阻燃和未处理木纤维热压后特征官能团的变化进行了比较,并制备无胶纤维板和木塑胶合板进行性能评价和验证。结果表明:1)阻燃木纤维的表观活化能比未处理木纤维的低;2)热压后,阻燃木纤维中羰基、甲基、醚键等基团都有量的变化;3)阻燃无胶纤维板有较高的抗弯强度;4)阻燃木塑胶合板有较高的干状胶合强度。可见,聚磷酸铵的加入提高了热压过程中木纤维的表面活性,改善了木塑界面的相容性,宏观表现为提高了木塑复合材料的物理力学性能。

**关键词:**聚磷酸铵;阻燃;木塑复合材料;表面活性;相容性

中图分类号: S781.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2010)04-0247-04

GAO Li; WANG Zheng; GUO Wen-jing. **Effect of insoluble APP on properties of wood-plastic composites.** *Journal of Beijing Forestry University* (2010) **32** (4) 247-250 [Ch, 15 ref. ] Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing, 100091, P. R. China.

In the preparation of wood-plastic composites (WPCs) with flame retardant treatment, the addition of insoluble ammonium polyphosphate (APP) can increase the physical and mechanical properties of WPC. To analyze the effect of APP on WPC during the hot pressing process, we calculated the apparent activation energy of wood fibers at temperatures ranging from 170°C to 190°C using a Coats-Redfern method. We analyzed the changes of functional groups in treated and untreated fibers after hot pressing by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Finally, wood fiberboard and wood-plastic plywood were prepared to verify our conclusions. Results showed that: 1) the apparent activation energy of flame retardant fibers was lower than that of blank fibers; 2) the amounts of carbonyl and methyl groups and the number of ether linkages in treated fibers changed; 3) flame-retardant wood fiberboard had higher bending strength than wood-plastic plywood, but the plywood had a higher dry strength. From these results we can conclude that the addition of APP increases surface activity of fibers and interface compatibility between wood and plastic under hot processes. In general, WPCs with the addition of APP have improved physical and mechanical properties.

**Key words** ammonium polyphosphate; flame retardant; wood-plastic composites; surface activity; compatibility

针对木塑复合材料的阻燃处理,国内外开展的研究工作较少,目前工业生产中阻燃剂的选择依据主要是针对挤出工艺和塑料品种的耐高温阻燃剂和无机填料<sup>[1-3]</sup>。笔者在平压工艺制备阻燃型木塑复合材料的研究过程中发现,只有同时加入针对木纤维和塑料的阻燃剂才能获得较好的阻燃效果,并且

木材用阻燃剂的加入可导致木塑复合材料的物理力学性能较大幅度的提高。而普通人造板加入水溶性阻燃剂后,出现各项物理力学性能均有不同程度的下降,在使用过程中阻燃剂析出等技术问题<sup>[4-5]</sup>。

本研究利用热重、红外光谱等方法分析了水溶性聚磷酸铵(APP)对木塑复合材料性能的影响,并

收稿日期:2009-09-02

基金项目:财政部农业科技成果转化资金项目(2007GB24320414)。

第一作者:高黎,博士,助理研究员。主要研究方向:木基复合材料。电话:010-62889947 Email: wojiushigl@hotmail.com 地址:100091北京市颐和园后中国林业科学研究院木材工业研究所。

本刊网址: <http://www.bjfjournal.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

制造全木纤维板和木塑胶合板进行验证。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

水溶性聚磷酸铵 (APP): 质量浓度为 20% 的水溶液; 阻燃木纤维: APP 加入量占绝干木纤维质量的 25%, 低温通风干燥至含水率 6% ~ 8%; 木单板: 厚 1.5 mm 的杨木 (*Populus sp.*) 单板在阻燃剂溶液中浸渍 1 h, 低温通风干燥至含水率 2% ~ 4%, 平均单板增重率 6.1%; 聚乙烯薄膜: 密度 0.91 g/cm<sup>3</sup>, 厚度 0.12 mm; 溴化钾: 分析纯。

### 1.2 主要设备和仪器

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; 万能力学试验机: AGS-500 型, 日本 Shimadzu 公司制造; 热重-差热联用分析仪: DTG-60 型, 日本 Shimadzu 公司制造; 傅立叶变换红外光谱分析仪 (FT-IR): Impact 410 型, 美国 Nicolet 公司制造。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 试样准备

无胶纤维板: 分别用未处理木纤维和阻燃处理木纤维热压制备纤维板。厚度规控制最终厚度 6 mm, 设计密度 1.00 g/cm<sup>3</sup>。热压工艺参数: 温度 175 ~ 185 °C, 压力 4 MPa, 时间 6 min。每组试验重复 5 次, 各种试件样本不低于 6 个。

木粉: 分别取热压后两种无胶木纤维板的碎料, 用研磨机粉碎, 取过 100 目筛网的细纤维, 105 °C 通风干燥 4 h, 置于干燥器中备用。

木塑胶合板: 分别将未处理木单板、阻燃木单板和聚乙烯薄膜组坯, 按热压 175 ~ 185 °C、1.5 MPa、2 min 的参数压制 3 层胶合板。每组试验重复 5 次, 各种试件样本 12 个。

#### 1.3.2 分析与表征

1) 热重分析 (TG): 静态空气中 20 ~ 450 °C 范围测试, 升温速率 10 °C/min, 计算 170 ~ 190 °C 原料的热解表观活化能, 分析阻燃木纤维在热压过程中的反应活性。

2) 红外光谱分析 (FT-IR): 溴化钾压片制样, 采用峰面积对比法分析阻燃纤维板官能团变化, 讨论阻燃剂对木纤维的化学作用方式。

3) 按照 GB/T 117657—1999<sup>[6]</sup> 测试无胶纤维板的吸水厚度膨胀率、内结合强度和抗弯性能, 评价 APP 阻燃剂对木纤维的表面活化效果。

4) 按照 GB/T 17657—1999<sup>[6]</sup> 测试木塑胶合板的胶合强度和木破率, 评价 APP 对木塑复合界面的增容作用。

## 2 结果与讨论

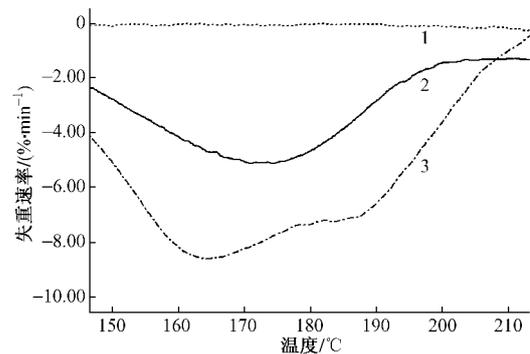
### 2.1 表观活化能

利用热重分析法, 采用 Coats-Redfern 方法计算热压温度范围内阻燃木纤维的热解表观活化能, 体现热压过程中材料的活性。活化能数值越低表明材料的反应活性越高, 取反应级数  $n = 1$ <sup>[7-10]</sup>。

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

式中:  $\alpha$  为  $t$  时刻的失重率,  $A$  为指前因子,  $\beta$  为升温速率,  $E$  为材料热解表观活化能,  $R$  为气体常数,  $T$  为  $t$  时刻温度。

图 1 是 150 ~ 210 °C 间未处理木纤维、阻燃木纤维和阻燃剂的微分热重曲线, 表 1 是利用微分热重曲线计算的 170 ~ 190 °C 原料的热解表观活化能。



1. 纤维; 2. 阻燃木纤维; 3. APP 阻燃剂

图 1 3 种材料的微分热重曲线

Fig. 1 DTG curves of wood fibers and flame-retardant

表 1 阻燃木纤维和阻燃剂的热解表观活化能

Tab. 1 Apparent activation energy of flame retardant and

| 温度 / °C   | flame-retardant wood fibers |       |
|-----------|-----------------------------|-------|
|           | 阻燃木纤维                       | 阻燃剂   |
| 170 ~ 175 | 48.33                       | 54.32 |
| 175 ~ 180 | 37.88                       | 44.80 |
| 180 ~ 185 | 26.32                       | 38.75 |
| 185 ~ 190 | 18.71                       | 32.66 |

注: 未处理木纤维的活化能计算值趋于无穷。

从图 1、表 1 可知: 在 170 ~ 190 °C 内, 未处理木纤维未发生明显热解质量损失,  $\alpha$  趋于 0, 纤维活化能趋于无穷; 阻燃木纤维的活化能低于阻燃剂的活化能, 表明在此温度范围内, 阻燃木纤维的热解活性高于阻燃剂。阻燃剂的分解改变了经阻燃处理木纤维的化学性质, 降低了其热解温度。阻燃木纤维的表面活化程度随温度升高, 活性提高。

### 2.2 红外光谱图

从图 2 可以发现如下特征峰: 以 3 400 cm<sup>-1</sup> 为中心形成的木材中羟基 (-OH) 宽强峰, 2 919 cm<sup>-1</sup> 是木材中脂肪链中甲基和亚甲基 (-CH<sub>2</sub>-),

—CH<sub>3</sub>) 宽强峰, 1 734 cm<sup>-1</sup> 是羰基 (C=O) 峰, 1 457 cm<sup>-1</sup> 是亚甲基 (—CH<sub>2</sub>—) 峰, 1 373 cm<sup>-1</sup> 是甲基 (—CH<sub>3</sub>) 峰, 1 237 cm<sup>-1</sup> 是醚键 (—C—O—C—)

峰等<sup>[11]</sup>。未处理和阻燃木纤维谱图特征峰出现的位置基本一致。

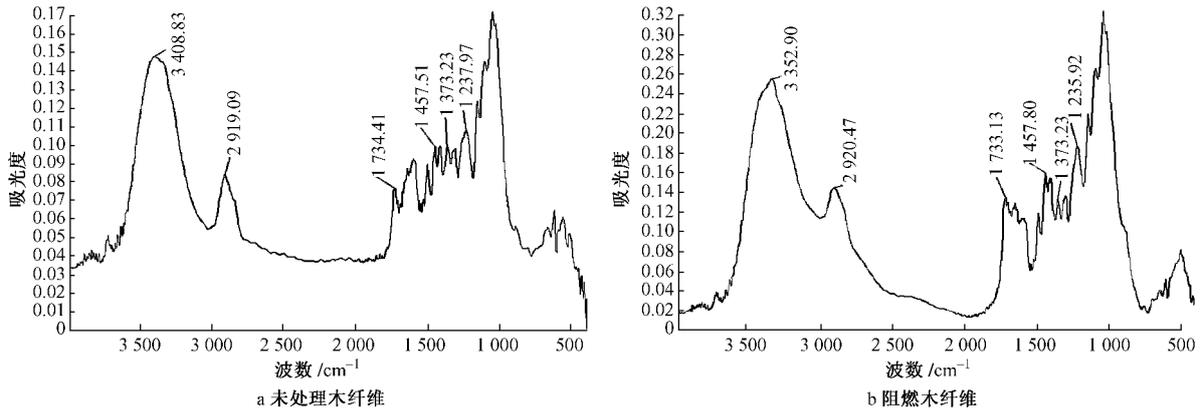


图 2 两种纤维的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectra of two kinds of wood fibers

木材低温分解 (< 200℃) 气体产物包括少量水 (H<sub>2</sub>O)、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)、甲酸 (HCOOH) 和乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH) 等小分子气体<sup>[12-13]</sup>, 木纤维受热分解的过程中首先是不稳定的支链末端基团 (如—OH, C=O 等) 发生断裂或转化。本研究选择 1 457 cm<sup>-1</sup> (—CH<sub>2</sub>—)、1 734 cm<sup>-1</sup> (C=O)、1 373 cm<sup>-1</sup> (—CH<sub>3</sub>)、1 237 cm<sup>-1</sup> (—C—O—C—) 等几个特征峰, 考察峰面积在图谱内的相对变化, 推断木纤维加入阻燃剂后在较低热压温度下 (175 ~ 185℃) 化学官能团的变化情况。

力学性能见表 3。

表 3 无胶纤维板的物理力学性能

Tab. 3 Physical-mechanical properties of wood fiberboard

|         | 2 h 吸水厚度<br>膨胀率 / % | 内结合强度<br>度 / MPa | 静曲强度<br>度 / MPa | 弹性模<br>量 / MPa |
|---------|---------------------|------------------|-----------------|----------------|
| 未处理木纤维板 | -                   | 0.016            | 3.52            | 669            |
| 阻燃木纤维板  | 63.69               | 0.066            | 27.18           | 3 013          |

注: - 为入水完全散坯。

在现有试验条件下, 亚甲基 (—CH<sub>2</sub>—) 作为构成木材聚合物主链结构的中间基团一般不会发生反应, 因此表 2 采用各官能团特征峰相对 1 457 cm<sup>-1</sup> 亚甲基峰 (—CH<sub>2</sub>—) 面积的比例值。

从表 3 可知: 加和不加阻燃剂压制的无胶纤维板材性能差异非常明显。阻燃纤维板的静曲强度和弹性模量强度甚至可达到防潮型纤维板性能要求, 证明了阻燃木纤维板至少在表层有较强的作用力连接。但这种作用力不同于外加胶黏剂的高强度胶合, 内结合强度和耐水性能远不能达到纤维板要求。未处理木纤维板的性能很低。

表 2 未处理和阻燃木纤维的特征吸收对比

Tab.2 Comparison between the characteristic absorption of blank fibers and fire-retardant fibers

| 未处理木纤维                |         | 阻燃木纤维                 |         | 基团归属  |
|-----------------------|---------|-----------------------|---------|---|
| 波数 / cm <sup>-1</sup> | 峰面积比    | 波数 / cm <sup>-1</sup> | 峰面积比    |   |
| 1 457.51              | 1       | 1 457.60              | 1       | —CH <sub>2</sub> —  |
| 1 237.97              | 456.742 | 1 235.92              | 415.933 | —C—O—C—   |
| 1 373.23              | 82.584  | 1 373.23              | 52.720  | —CH <sub>3</sub>  |
| 1 734.41              | 127.809 | 1 733.13              | 62.176  | $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{matrix}$ |

从表 2 可知: 阻燃木纤维经过热压, 其醚键、羰基、甲基等基团相对于未处理木纤维有不同程度的减少, 表明热压过程中阻燃木纤维的反应活性基团脱落或重组的概率比未处理木纤维的高。

磷-氮系阻燃剂对木质纤维素材料的阻燃作用模式主要分为脱水成炭和交联成炭<sup>[14]</sup>。木纤维中具有活性的基团, 如羟基 (—OH)、羰基 (C=O) 等, 通过阻燃剂中酸性基团的催化作用发生脱落, 产生自由基或离子, 同时也可发生自由基或离子的组合和重排。该类反应使木纤维的表面活性提高, 促进了纤维间的相互融合, 并在纤维间形成具有一定键能的化学或物理结合点, 进而形成具有一定强度的板材。这种酸催化脱水的阻燃作用方式实现了在阻燃过程中的木纤维表面活化, 对提高复合材料性能具有积极作用。

### 2.3 木纤维的活化

未处理和阻燃木纤维热压的无胶纤维板的物理

### 2.4 木塑界面的增容

根据表面扩散理论<sup>[15]</sup>, 木纤维表面自由能的提高, 可以促进表面自由能低的塑料在其表面的润湿和扩散, 从而达到改善木塑复合界面相容性的目的。因此, 采用制备木塑胶合板的方法, 进行了阻燃剂对

木塑界面相容性影响的分析(表4)。

表4 木塑胶合板的胶合强度和木破率  
Tab.4 Bonding strength and failure ratio of wood-plastic plywood

| 种类       | 干状       |       | 湿状       |       |
|----------|----------|-------|----------|-------|
|          | 胶合强度/MPa | 木破率/% | 胶合强度/MPa | 木破率/% |
| 未处理木塑胶合板 | 1.241    | 2.1   | 0.741    | 9.2   |
| 阻燃木塑胶合板  | 1.320    | 7.3   | 0.723    | 6.7   |

从表4可知:经过阻燃剂处理的木塑胶合板干状胶合强度和木破率比未处理木塑胶合板的高,说明热压过程中阻燃木单板表面发生活化,单板表面自由能提高,改善了聚乙烯在其表面的润湿性,提高了木塑复合界面的相容性,达到了较好的胶合效果;阻燃胶合板湿状胶合强度下降的幅度大于未处理木塑胶合板的,木破率比未处理木塑胶合板的低,表明阻燃剂存在于木塑界面间,热压过程中可起到活化木材表面的作用,但遇水后其强烈的吸水特性导致木塑复合界面形成弱边界层,木塑界面强度降低,胶合性能下降。

### 3 结 论

在木塑复合材料的热压成型过程中,APP的催化作用使木纤维中的一些活性官能团发生裂解、脱落,木纤维的表面活性和表面自由能提高,促进了木纤维间相互融合并改善了木纤维和塑料间的界面相容性,从而提高了阻燃型木塑复合材料的物理力学性能。

#### 参 考 文 献

[1] Principia Partners. *Specialty additives in natural fiber and wood*

*composites, North America-2001* [R]. Exton: Principia Partners, 2001.

- [2] LERNER I. Phenomenal growth projected for wood plastic additives [J]. *Chemical Market Reporter*, 2003, 263(3):10.
- [3] GUO G, PARK C B, LEE Y H, et al. Flame retarding effects of nanoclay on wood-fiber composites [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2007, 47(3):330-336.
- [4] 邓玉和, 陈国瑛. 阻燃处理和制板工艺对阻燃刨花板性能的影响 [J]. *林产工业*, 1998, 25(4):6-9.
- [5] 李光沛, 程强, 刘毅. 我国阻燃人造板研究与开发的几个问题 [J]. *林产工业*, 2001, 28(2):17-20.
- [6] 国家质量技术监督局. GB/T17657—1999 国家人造板及饰面人造板理化性能试验方法 [S]. 北京:中国标准出版社, 1999.
- [7] CORDERO T, GARCIA F, RODRIGUEZ J J. A kinetic study of holm oak wood pyrolysis from dynamic and isothermal TG experiments [J]. *Thermochimica Acta*, 1989, 149:225-237.
- [8] REINA J, VELO E, PUIGJANER L. Kinetic study of the pyrolysis of waste wood [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(11):4290-4295.
- [9] 施海云. 火灾可燃物热解表观动力学研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2004.
- [10] 李社锋, 方梦祥, 舒立福, 等. 利用分布活化能模型研究木材的热解和燃烧机理 [J]. *燃烧科学与技术*, 2006, 12(6):535-539.
- [11] 李坚. 木材波谱学 [M]. 北京:科学出版社, 2003.
- [12] BEALL F C, EICKNER H W. *Thermal degradation of wood components: A review of the literature* [R]. FPL: Forest Products Laboratory, 1970.
- [13] 李迎旭. 火场木材热解燃烧表观动力学研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2005.
- [14] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [15] 丁莹如, 秦关林. 固体表面化学 [M]. 上海:上海科学技术出版社, 1988.

(责任编辑 李文军)