

微胶囊红磷阻燃木塑复合材料的性能研究

魏占锋, 郭玉花, 原泽坤, 谢亚佐, 兰武锦, 冯琳, 马舒慧
(天津商业大学 包装工程系, 天津, 300134)

摘要: **目的** 制备微胶囊红磷阻燃木塑复合材料, 研究微胶囊红磷添加量对其力学性能、耐热性能和阻燃性能的影响, 并扩大其应用范围。**方法** 以微胶囊红磷为阻燃剂, 将其添加到低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和木粉三元复合体系中, 采用二次挤出造粒和注射成型法制备阻燃试样。研究材料的力学性能、耐热性能、应力破坏行为, 确定材料的阻燃级别。**结果** 与未添加微胶囊红磷的木塑材料相比, 当微胶囊红磷添加量(质量分数)达到10%时, 材料的冲击强度由17.4 kJ/m²提高到19.0 kJ/m², 抗拉强度由19.53 MPa提高到21.7 MPa, 断裂伸长率提高了58.7%, 初始分解温度提高了73.17 °C, 阻燃达到V-0级, 氧指数达到28.7%。**结论** 随着微胶囊红磷含量的增加, 木塑复合材料的冲击强度、抗拉强度和断裂伸长率变大, 初始分解温度提高, 阻燃耐热性能变好; 材料阻燃剂的添加量低, 综合性能优良, 在包装、建筑、家具等领域具有广泛应用前景。

关键词: 微胶囊红磷; 木塑复合材料; 力学性能; 阻燃性能

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)03-0133-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.020

Properties of Microencapsulated Red Phosphorus Flame Retardant Wood-plastic Composites

WEI Zhan-feng, GUO Yu-hua, YUAN Ze-kun, XIE Ya-zuo, LAN Wu-jin, FENG Lin, MA Shu-hui

(Packaging Department, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare microencapsulated red phosphorus flame retardant wood-plastic composites and study the effects of microencapsulated red phosphorus content on mechanical properties, heat resistance and flame retardant properties of wood-plastic composites, and expand their range of application. Microencapsulated red phosphorus was used as flame retardant, and was added to the ternary system of low density polyethylene, linear low density polyethylene and wood powder. The flame retardant samples were prepared through secondary extrusion granulation and injection molding. The mechanical properties, heat resistance and stress failure behavior of the material were researched to determine the flame retardant level of materials. Compared with wood-plastic materials without microencapsulated red phosphorus, when the microencapsulated red phosphorus content (mass fraction) reached 10%, the impact strength of the materials increased from 17.4 kJ/m² to 19.0 kJ/m²; the tensile strength increased from 19.53 MPa to 21.7 MPa; the elongation at break increased by 58.7%; the initial decomposition temperature increased by 73.17 °C; the flame retardant reached V-0; and the oxygen index reached 28.7%. With the increase of microencapsulated red phosphorus content, the impact strength, tensile strength and elongation at break of wood-plastic composites all increase; the initial decomposition tem-

收稿日期: 2019-10-10

基金项目: 天津市科技计划(17JCTPJC53600)

作者简介: 魏占锋(1995—), 男, 天津商业大学硕士生, 主攻新型包装材料及阻燃材料。

通信作者: 郭玉花(1973—), 女, 博士, 天津商业大学副教授, 主要研究方向为阻燃材料及功能性保鲜材料。

perature rises; and the flame retardant and heat resistance becomes better. The flame retardant of the material has low additive quantity and good comprehensive performance. It is widely used in packaging, construction, furniture and other fields.

KEY WORDS: microencapsulated red phosphorus; wood-plastic composite material; mechanical properties; flame retardant properties

木塑复合材料(WPC)是以木粉、热塑性聚合物(如聚乙烯、聚丙烯等)助剂为主要原料,经挤压、注塑或模压等成型方法制得的复合材料^[1-2]。WPC使用可回收的木质材料和塑料,具有高强度、高刚度、尺寸稳定和低毒烟排放等优点^[3]。同时,WPC具有防潮、防虫蛀的特点^[4],在包装上具有很广泛的应用前景。由于木粉和热塑性聚合物都易燃^[5],这大大限制了WPC的应用领域,因此针对WPC阻燃性的研究非常重要^[6]。

红磷是一种高效无机阻燃剂,与其它无机阻燃剂相比,具有添加量少、成本低廉、阻燃效率高、不含卤素、抑烟效果好等特点。同时,红磷的缺点有易吸潮、易氧化,与聚合物的相容性较差等^[7]。通过微胶囊化对红磷进行表面改性是一种有效的方法^[8-9]。杜吉玉等^[10]通过对磷系阻燃剂进行微胶囊化,得到改性后的磷系阻燃剂,其与基体的相容性、热稳定性均得到了提高。Liu等^[11]成功制备了酚醛树脂微胶囊红磷,研究表明,与红磷相比,涂覆酚醛树脂的微胶囊红磷能显著降低吸水率,提高热稳定性。由此可见,将红磷进行微胶囊化是提高阻燃性的有效方法。

为了提高WPC的阻燃耐热性,文中以低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)和松木粉为基础配方,加入阻燃剂微胶囊红磷,组成阻燃木塑复合体系,通过二次造粒和注射成型法,制备阻燃样条,探讨阻燃材料的力学性能、耐热性能和阻燃性能,以期获得高效阻燃且综合性能优良的配方。

1 实验

1.1 主要原料

主要原料:LDPE, LD-163, 中石化北京燕山分公司; LLDPE, FV-149M, 韩国 SK energy; 松木粉(>80目), 天津市吉利光大包装有限公司; 微胶囊红磷(<5 μm), 深圳点石坊科技有限公司; 硬脂酸, 天津市北方天医化学试剂厂。

1.2 实验仪器设备

主要仪器设备:双螺杆挤出机(LTE-26-32), 瑞典 LRB TECH 有限公司; 小型注塑制样机(RR/TSMF), 英国 RAY-RAN 测试设备有限公司; 液晶显示冲击试验机(J-30), 深圳市瑞格尔仪器有

限公司; 热分析仪(DTG-60), 日本岛津公司; 氧指数测定仪(JF-3), 承德市大加仪器有限公司; 电子万能材料试验机(AG-IC 100kN), 日本岛津公司。

1.3 WPC 的制备

将LDPE、LLDPE、微胶囊红磷、松木粉和硬脂酸等以一定比例混合,充分搅拌。双螺杆挤出机的温度设定为160℃, 165℃; 175℃, 180℃; 180℃, 165℃; 155℃, 140℃(机头→料斗), 预热30 min。在复合材料中, LDPE与LLDPE的质量比为1:1, 松木粉的添加量为聚乙烯总量的20%, 微胶囊红磷添加量分别为聚乙烯总量的0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 配方代号相应标记为P0, P2.5, P5, P7.5和P10。

2 结果与分析

2.1 冲击强度

依据GB/T 1843—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测试标准》测定试样的冲击性能。试样宽度为4 mm, 厚度为3 mm, 使用无缺口试样进行实验。各配方条形试样的冲击强度误差曲线见图1。冲击强度是反映材料抵抗冲击破坏能力的指标^[12]。由图1可以看出, 随着微胶囊红磷含量的增加, WPC的冲击强度逐渐上升。这是由于微胶囊红磷的加入起到了填料的作用, 同时当复合材料受到冲击载荷时, 冲击变形能可能被微胶囊红磷形成的核-壳结构的壳体所吸收。此外, 分散在复合材料中的微胶囊红磷颗粒可以阻止复合材料裂纹的扩展, 从而随着微胶囊红磷含量的增加, WPC的弹韧性有所上升^[13-14]。

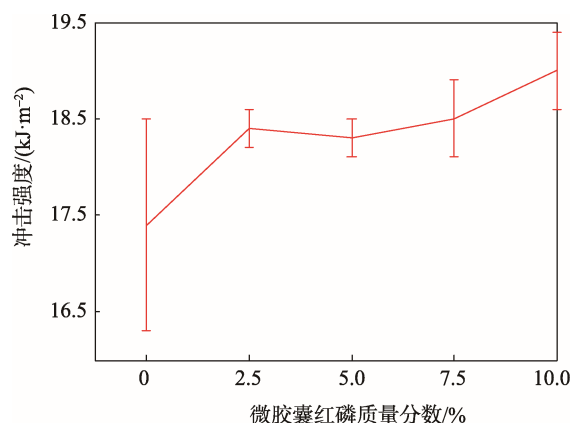


图1 试样的冲击强度

Fig.1 Impact strength of samples

2.2 拉伸性能

根据 ISO 37—2《橡胶型拉伸实验》，测试试样的拉伸性能。实验选用拉伸速度为 10 mm/min，试样宽度为 4 mm，厚度为 3 mm，调节预紧力为 10 N。各配方试样的抗拉强度误差曲线见图 2，各配方试样的断裂伸长率的误差曲线见图 3。由图 3 可知，

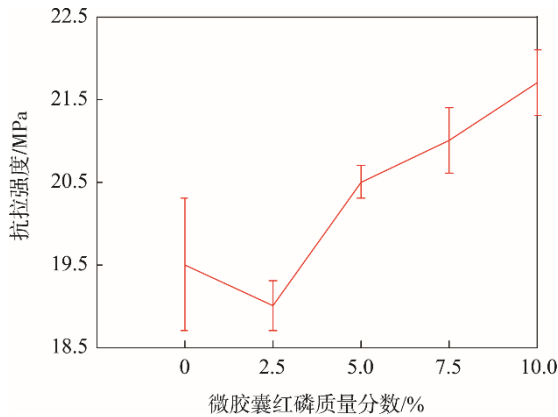


图 2 试样的抗拉强度

Fig.2 Tensile strength of samples

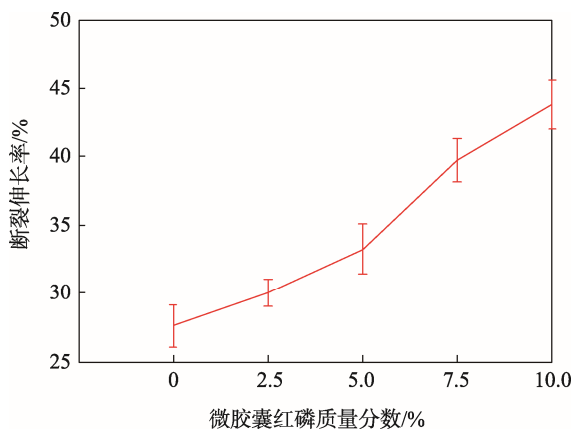


图 3 试样的断裂伸长率

Fig.3 Elongation at break of samples

随着微胶囊红磷含量的增加，WPC 的抗拉强度先下降后上升。当微胶囊红磷添加量为 2.5%时，拉伸强度略微下降，这可能是由于此时微胶囊红磷添加量小，微胶囊红磷在 PE 和松木粉的混合体系中形成“海岛结构”，且容易聚集，使得材料的应力集中效应比较明显。随着微胶囊红磷含量的增加，微胶囊红磷在木塑体系中的分散越来越好，强度随之上升。断裂伸长率上升得比较明显，当微胶囊红磷添加量达到 10%时，断裂伸长率提高了 58.7%。说明微胶囊红磷阻燃剂的加入，改善了 WPC 的韧性。由于包覆红磷所用的密胺树脂是一种细密交联的树脂，它具有优良的力学性能，并且红磷表面的微胶囊化，使得红磷表面包覆了一层有机柔性界面过渡层^[15—16]。该过渡层能够有效增加红磷与木塑基材之间的界面结合力，明显改善阻燃剂红磷与 WPC 的相容性。此界面过渡层在 WPC 受到拉伸外力造成的破坏作用时，会出现银纹。银纹的大量产生，既增加了 WPC 的弹韧性能，又终止了裂纹的扩展，有效抑制了 WPC 的外力破坏。由此，随着微胶囊红磷含量的增加，材料的抗拉强度和断裂伸长率均随之上升。当微胶囊红磷添加量达到 10%时，断裂伸长率提高了 58.7%。

2.3 数字图像相关法分析

各个微胶囊红磷含量的 WPC 在断裂前 1s 时的 von mises 应变云图见图 4^[17]。由图 4 可知，试样由下而上应变逐渐变大。对于 P10 试样，在研究范围内，试样的应变从下部的 0.32 增大到上部的 0.905。这说明越靠近试样上部，材料内部的应力集中越显著，应力集中越大的地方，材料越容易断裂。同时，在 10 mm/min 的拉伸速度下，P0，P2.5，P5，P7.5 和 P10 分别在 75 s，84 s，94 s，94 s，95 s 时断裂，说明随着微胶囊红磷含量的增加，试样断裂时所需时间增

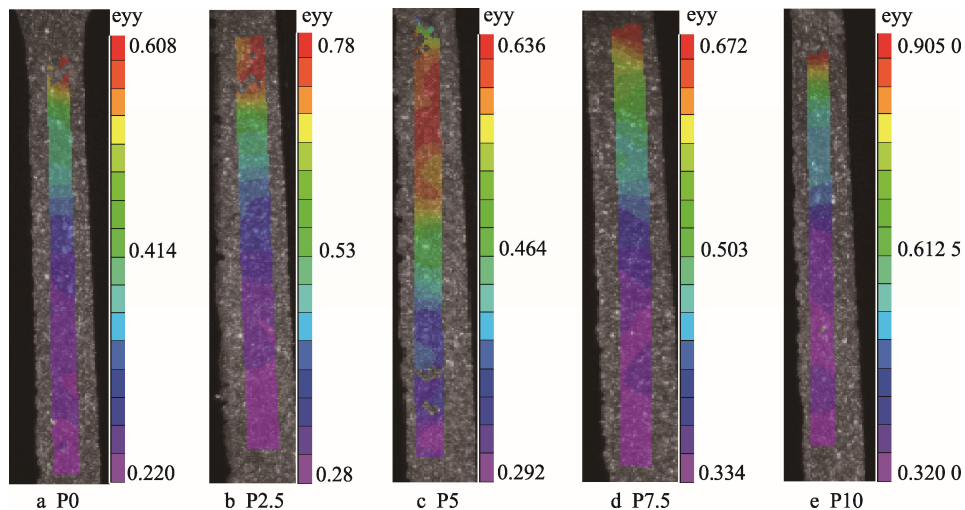


图 4 试样的 von mises 应变云图

Fig.4 Von mises strain cloud chart of samples

加, WPC 的韧性增加。综上所述, 微胶囊红磷含量的增加, 提升了 WPC 的韧性, 与前面断后伸长率和抗拉强度分析所述结论一致。

2.4 TGA 谱图分析

热重分析能提供被研究物的热稳性、玻璃化温度、热分解产物等信息, 可以解释脱水、分解、氧化等现象^[18-19]。根据 ASTM E1641—16 进行热重谱图测定。实验选用空气氛围, 空气流速为 30 mL/min, 试样质量在 6.5~7.5 mg 之间。以升温速率为 20 °C/min 的红磷 WPC 为例, TGA 曲线见图 5。红磷含量为 0 的 WPC 的初始分解温度为 232.15 °C, 与其相比, 当红磷含量为 2.5% 时, 初始分解温度上升到 275.15 °C, 提高了 43 °C; 红磷含量为 7.5% 时初始分解温度上升到 288.01 °C, 提高了 55.86 °C; 红磷含量达到 10% 时, 初始分解温度上升到 305.32 °C, 提高了 73.17 °C。可见, 随着微胶囊红磷含量的增加, WPC 的阻燃性能得到明显提高。这是由于随着微胶囊红磷含量的增加, 燃烧时释放的惰性气体也随着增加, 促进了成炭率的增加, 同时, 更易捕获空气中的氢自由基和羟基^[20]。

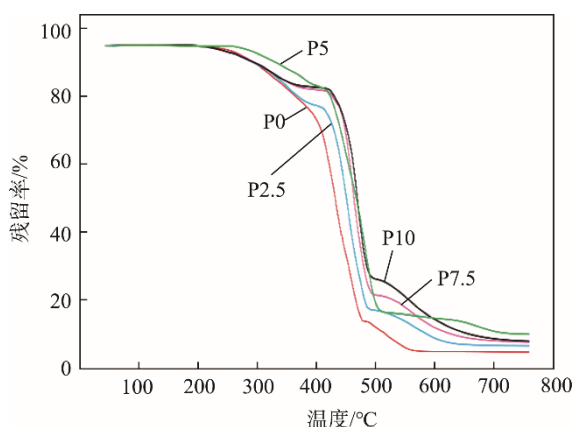


图 5 试样的 TGA 谱图
Fig.5 TGA spectrograms of samples

2.5 燃烧实验和氧指数

实验依据 GB/T 2408—2008 塑料 燃烧性能的测定 (垂直法) 和 GB/T 2406.2—2009 塑料 用氧指数法测定燃烧行为 (第 2 部分室温试验) 进行, 实验结果见表 1 和图 6。由表 1 和图 6 可知, 随着微胶囊红磷添加量的增加, 复合材料的氧指数逐渐增大, 当微胶囊红磷添加量达到 5% 时, WPC 第 1 次点燃后离火自熄, 此时 WPC 的极限氧指数为 25.8%; 当微胶囊红磷添加量达到 10% 时, WPC 两次点燃均离火自熄。此时, WPC 的阻燃级别达到 V-0 级, 极限氧指数达到了 28.7%。烟雾颜色随着微胶囊红磷含量的增加, 逐渐由黑色变为白色。

表 1 试样的燃烧现象
Tab.1 Combustion phenomena of samples

代号	燃烧现象	阻燃级别	氧指数/%
P0	蓝色外焰, 橙色内焰, 冒黑烟, 熔融滴落, 持续燃烧	—	22.5
P2.5	黄色火焰, 持续燃烧, 冒黑烟, 熔融滴落, 燃烧后表面为疏松的蜂窝结构	<V-2	24.6
P5	黄色火焰, 冒黑烟, 有熔滴, 第 1 次点燃离火自熄, 残留物表面呈蜂窝状	V-2	25.8
P7.5	黄色火焰, 烟雾先白后黑, 有熔滴, 第 1 次点燃离火自熄, 表面呈蜂窝状结构	V-1	26.9
P10	黄色火焰, 冒白烟, 无熔滴, 2 次点燃均离火自熄, 表面呈黑色蜂窝状结构	V-0	28.7



图 6 P10 试样燃烧后的照片
Fig.6 Photograph of P10 sample after burning

3 结语

以聚乙烯和松木粉为基料, 微胶囊红磷为阻燃剂, 通过二次挤出造粒及注射成型法, 制备微胶囊红磷阻燃 WPC, 得出以下结论。

1) 当微胶囊红磷的含量从 0 增加到 10% 时, WPC 的冲击强度从 17.4 kJ/m² 提高到 19.0 kJ/m², 抗拉强度从 19.53 MPa 提高到 21.7 MPa, 断裂伸长率提高了 58.7%, 其力学性能相比于未添加微胶囊红磷时有明显提高。

2) 随着微胶囊红磷含量的增加, WPC 的初始分解温度从 232.15 °C 提升到 305.32 °C, 阻燃耐热性能变好。

3) 当微胶囊红磷添加量达到 10% 时, 阻燃级别达到 V-0, 极限氧指数达到 28.7%。

由此可见, 对于 PE/松木粉复合体系, 微胶囊红磷是适宜的高效无卤阻燃剂, 在木塑复合材料领域必将具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 江太君, 徐成, 陈磊, 等. 木塑复合包装材料在线挤

- 出计量及计量误差研究[J]. 包装工程, 2018, 39(11): 133—136.
- JIANG Tai-jun, XU Cheng, CHEN Lei, et al. Study on Online Extrusion Measurement and Measurement Error of Wood-plastic Composite Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(11): 133—136.
- [2] TURKU I, KESKISAARI A, PUURTINEN A, et al. Characterization of Wood Plastic Composites Manufactured from Recycled Plastic Blends[J]. Composite Structures, 2017, 161: 469—476.
- [3] 徐朝阳, 刘庆德, 刘庆峰. 聚氯乙烯/杨木粉模压发泡材料的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 5—7.
- XU Chao-yang, LIU Qing-de, LIU Qing-feng. Preparation and Properties of Polyvinyl Chloride/Poplar Wood Powder Molded Foam Materials[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 5—7.
- [4] PICKERING K L, ARUAN EENDY M G, LE T M. A Review of Recent Developments in Natural Fibre Composites and Their Mechanical Performance[J]. Composites: Part A, 2016, 83: 98—112.
- [5] AHMED L, ZHANG B, HATANAKA L C, et al. Application of Polymer Nanocomposites in The Flame Retardancy Study[J]. Journal of Loss Prevention in The Process Industries, 2018, 55: 318—391.
- [6] ZHANG Q F, CAI H Z, YANG K Y, et al. Effect of Biochar on Mechanical and Flame Retardant Properties of Wood-plastic Composites[J]. Results in Physics, 2017, 7: 2391—2395.
- [7] CAO Z J, DONG X, FU T, et al. Coated vs naked Red Phosphorus: a Comparative Study on Their Fire Retardancy and Smoke Suppression for Rigid Polyurethane Foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 136: 103—111.
- [8] 杨福兴, 蔡源, 杨小燕, 等. 微胶囊红磷及其协同阻燃 PA6 复合材料研究[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(1): 5—8.
- YANG Fu-xing, CAI Yuan, YANG Xiao-yan, et al. Study on Microencapsulated Red Phosphorus and Its Synergistic Flame Retardant PA6 Composites[J]. Modern Plastic Processing Applications, 2019, 31(1): 5—8.
- [9] LIU J C, GUO Y B, ZHANG Y B, et al. Thermal Conduction and Fire Property of Glass Fiber-reinforced High Impact Polystyrene/ Magnesium Hydroxide/ Microencapsulated Red Phosphorus Composite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129: 180—191.
- [10] 杜吉玉, 杜宁, 吴宁晶. 磷系阻燃剂的微胶囊化及其在聚合物中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1): 173—178.
- DU Ji-yu, DU Ning, WU Ning-jing. Progress in Microencapsulation of Phosphorous Flame Retardants and Their Applications in Polymers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(1): 173—178.
- [11] LIU J, GUAN H. Preparation, Characterisation and Performance of Microencapsulated Red Phosphorus[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2017, 42: 1—9.
- [12] HE Z L, XU J K, ZHANG L, et al. Dramatically Enhanced Tensile Strength and Impact Toughness of Polydicyclopentadiene Composites by Covalent Bond Formation between Phenyl-functionalized Silica and Dicyclopentadiene[J]. Composites Part B, 2019, 170: 31—40.
- [13] 徐东超. 红磷阻燃聚甲醛改性的研究[J]. 化工管理, 2015(20): 66—67.
- XU Dong-chao. Study on Modification of Red Phosphorus Flame Retardant Polyformaldehyde[J]. Chemical Management, 2015(20): 66—67.
- [14] LIANG J Z, FENG J Q, TSUI C P, et al. Mechanical Properties and Morphology for Polypropylene Composites Filled with Microencapsulated Red Phosphorus[J]. Polymers Advanced Technologies, 2014, 25: 347—352.
- [15] CHEN Z Q, JIANG M W, CHEN Z W, et al. Preparation and Characterization of a Microencapsulated Flame Retardant and Its Flame-retardant Mechanism in Unsaturated Polyester Resins[J]. Powder Technology, 2019, 354: 71—81.
- [16] LIU J, SONG D M, GUAN H. Preparation and Characterization of Microcapsulated Red Phosphorus and Its Multi-step Thermal Oxidation Processes Based on Kinetic Approach[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, 89: 1009—1018.
- [17] XU D H, CERBU C, WANG H W, et al. Analysis of The Hybrid Composite Materials Reinforced with Natural Fibers Considering Digital Image Correlation (DIC) Measurements[J]. Mechanics of Materials, 2019, 135: 46—56.
- [18] LIU J C, PENG S G, ZHANG Y B, et al. Influence of Microencapsulated Red Phosphorus on The Flame Retardancy of High Impact Polystyrene/Magnesium Hydroxide Composite and Its Mode of Action[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121: 208—221.
- [19] CHONG C T, MONG G R, NG J H, et al. Pyrolysis Characteristics and Kinetic Studies of Horse Manure Using Thermogravimetric Analysis[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 180: 1260—1267.
- [20] YAN L, XU Z S, LIU D L. Synthesis and Application of Novel Magnesium Phosphate Ester Flame Retardants for Transparent Intumescent Fire-retardant Coatings Applied on Wood Substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 129: 327—337.