

研究与开发

阻燃 PE 基木塑地板燃烧产烟毒性的 动物染毒试验评价

龚迎春^{1,2}, 任海青¹, 汤正捷², 殷志伟², 吴章康²

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 西南林业大学材料工程学院, 云南昆明 650224)

摘要: 采用动物染毒法, 研究阻燃剂类别、阻燃剂添加量、主要成分配比对木塑地板燃烧产烟毒性的影响。结果表明: 3 种阻燃剂中, 氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 处理试样的产烟毒性较小; 随着超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量的增加, 试样的产烟毒气安全等级提高。采用试验得到的较优阻燃工艺处理地板试样, 产烟毒性达到 GB/T 20285-2006《材料产烟毒性危险分级》要求的准安全 ZA1 等级。

关键词: 木塑地板; 阻燃剂; 产烟毒性; 动物染毒; 安全等级

中图分类号: TS653.3; S782.39; Q985.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2015)03-0018-04

Combustion Smoke Toxicity of Flame Retardant Treated Wood/Plastic Flooring as Determined by Animal Contamination

GONG Ying-chun^{1,2}, REN Hai-qing¹, TANG Zheng-jie², YIN Zhi-wei², WU Zhang-kang²

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

2. College of Materials Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China)

Abstract: Effects of category, usage and main components of flame retardants on smoke toxicity of wood-plastic flooring treated with the selected flame retardants were tested by animal contamination. The results showed that the lowest smoke toxicity of wood/plastic flooring tested was the one treated with flame retardant containing aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$). As more of the super fine aluminum hydroxide was used, the higher was the smoke toxicity safety level. Smoke toxicity safety level of tested samples, made with optimized manufacturing technology developed by the authors, could meet the requirements of quasi security (ZA1) of the Chinese National Standards GB/T 20285-2006 《Toxic classification of fire effluents hazard for materials》.

Key words: wood/plastic flooring; flame retardant; smoke toxicity; animal contamination; safety level

收稿日期: 2014-07-11; 修改日期: 2015-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目“木质人造板燃烧气体产物生成规律及毒性综合评价”(31060098); 云南省教育厅科学研究基金项目“木纤维/聚乙烯复合材料无机纳米阻燃机理研究”(2013J019); 功能型木塑复合材料产业化关键技术研究(31261801)。

作者简介: 龚迎春(1989—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 吴章康, 男, 西南林业大学教授。

统计结果表明, 火灾中 85% 的人员伤亡由烟气毒性造成^[1-3]。目前国内外产烟毒性的评价方法主要有三种: 小尺度物理模型法、动物染毒法和成分分析法^[4-6]。其中, 动物染毒法采用材料产烟和动物染毒试验装置对材料进行燃烧产烟, 将动物暴露在烟气环境中, 考察其吸入烟气后的生理变化, 通过观察并记录动物的反应特征、病态、死亡率等, 判定材料的产烟

毒性等级,是评价烟气毒性的主要手段^[7-8]。

木塑地板的应用领域正逐渐从户外转向室内,对木塑地板进行阻燃处理,可以有效提高室内用木塑地板的使用安全性。研究阻燃木塑地板燃烧过程中的产烟毒性,对减小火灾带来的危害,具有极为重要的现实意义^[9-10]。已有研究表明^[11-12]:木材燃烧烟气的毒性属麻醉性毒害,CO 是木材燃烧产生毒性的主要原因,产烟毒性等级只能达准安全等级。而木塑复合材料是由热塑性塑料和木纤维复合制成,因此其烟气毒性更大,但目前国内关于木塑复合材料产烟毒性的研究较少。

在工业领域,木塑复合材料采用的阻燃剂主要包括:卤系、磷系、膨胀阻燃剂以及无机氢氧化物等。笔者选择了生产中常用的 3 种具有代表性的阻燃剂,研究阻燃剂类别、添加量、主要成分质量比对阻燃木塑地板产烟毒性的影响,旨在为优化阻燃木塑地板的制备工艺参数,拓展木塑地板的应用领域提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 木塑地板主料

① 橡胶木(*Hevea brasiliensis*)木粉,干燥至含水率 2%~3%,60~100 目。

② 聚乙烯,回收再造粒料,外购,粒径 2.8~3.0 mm,密度 0.92 g/cm³。

2) 阻燃剂 3 类,均外购。

① 卤系:十溴联苯醚(C₁₂Br₁₀O),白色粉末,溴含量>82%。

② 氢氧化物类:普通氢氧化铝[Al(OH)₃],粒径 12~15 μm,白色粉末。

超细氢氧化铝,粒径 3~5 μm,白色粉末,相比普通 Al(OH)₃,其粒径小,在材料中分散更均匀,活性更强,阻燃效果更优。达到同样的阻燃效果,可适当降低超细 Al(OH)₃ 添加量,从而减小阻燃剂对材料力学性能等的影响^[13-14]。

③ 膨胀阻燃剂类:主要成分为聚磷酸铵和三聚氰胺,质量配比为 3:1。

3) 偶联剂

马来酸酐接枝聚丙烯,白色粉末,外购。

4) 试验小鼠

取自昆明医科大学动物实验中心,健康,周龄 5~8 周,质量(21±3) g,每组 8 只,雌雄各半,随机编组。

1.2 试验设备

高速混炼机;双平行双螺杆造粒机;锥形双螺杆挤出机;扣压式小型粉碎机;产烟毒性试验装置等。

1.3 试验方法

1) 参数设定

a. 阻燃剂类别

依据实际生产工艺选择了 3 种阻燃剂:十溴联苯醚、普通 Al(OH)₃、膨胀阻燃剂,处理木塑地板,添加量为总质量的 20%;以不添加阻燃剂的地板试样作为对照材。

b. 阻燃剂添加量

根据多次预试验结果,确定采用产烟毒性较小的无机阻燃剂 Al(OH)₃ 进行后续试验。选择超细 Al(OH)₃ 作为阻燃剂,添加量酌减为总量的 5%、10%、15%。

c. 阻燃剂成分配比

为降低阻燃剂成本,采用超细 Al(OH)₃ 和普通 Al(OH)₃ 分别按质量比为 1:2、1:1 和 2:1 混合作为阻燃剂,添加量为 10%。

2) 加工步骤

将木粉、聚乙烯、偶联剂按质量比 48:18.7:2.8 进行混合,按照试验设置的参数加入阻燃剂,在 105~125 °C 下混炼 20 min。

在某厂生产线上制得木塑地板,密度 1.33~1.35 g/cm³。将木塑地板粉碎成颗粒,在(23±2) °C、相对湿度(50±5)%的环境中调节 24 h,达到质量恒定,每次试验称取试样 5 mg。

1.4 性能测试

按照 GB/T 20285-2006《材料产烟毒性危险分级》,计算地板试样的产烟浓度和产烟率,在产烟率一致的前提下,依据产烟浓度判定材料的产烟毒性危险等级(表 1)。

1) 产烟浓度(C)按照公式(1)计算:

$$C = VM/FL = VM/(F_1 + F_2) L \quad (1)$$

式中:C—材料产烟浓度,mg/L;V—环形炉移动速率,10 mm/min;M—试件质量,mg;F—烟气流量(载

表 1 材料产烟毒性危险分级

Tab. 1 Toxic classification of fire effluents hazard

级别	安全级(AQ)		准安全等级(ZA)			危险级(WX)
	AQ1	AQ2	ZA1	ZA2	ZA3	
产烟浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≥ 100	≥ 50.0	≥ 25.0	≥ 12.4	≥ 6.15	< 6.15
判定要求	麻醉性 小鼠在 30 min 染毒期内无死亡(包括染毒后 1h 内无死亡)					
	刺激性 小鼠在染毒后 3 天内平均体重恢复或者超出试验时体重					

气流量 F_1 和稀释气体流量 F_2 之和), L/min ; L —石英舟长度, mm 。

2) 产烟率(Y)按照公式(2)计算:

$$Y = [(M - M_0) / M] \times 100 \tag{2}$$

式中: Y —材料产烟率, %; M —试件质量, mg ; M_0 —试件经环形炉一次扫描加热后残余物质量, mg 。

本试验设定试样的产烟率均为 98%。在试验中, 对照试样的加热温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 阻燃处理试样的加热温度均为 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 阻燃剂类别对产烟毒性的影响

采用不同的阻燃剂, 处理试样的产烟毒性检测结果见表 2。

表 2 阻燃剂种类对木塑地板产烟毒性的影响

Tab. 2 Smoke toxicity safety level of flooring samples treated with different flame retardants

阻燃剂类别	产烟浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	试验前后小鼠平均质量/g				动物现象	死亡率/%		安全级别
		试验前	试验后 即称重	一日	二日		30 min	试验后 1h	
对照试样	6.85	20.45	—	—	—	呼吸困难、抽搐、死亡	87	0	WX
十溴联苯醚	7.85	19.86	—	—	—	抽搐、四肢痉挛、死亡	100	0	WX
氢氧化铝	14.13	20.65	19.85	20.78		跑动、昏迷、闭目	0	0	ZA2
膨胀阻燃剂	8.12	19.34	—	—	—	抽搐、四肢痉挛、死亡	100	0	WX

注: “—”代表小鼠死亡。

由表 2 看出, 3 种阻燃剂中, 仅添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 试样的产烟毒性最小, 安全等级为 ZA2 级, 其余试样均为 WX 等级。说明阻燃剂种类对地板试样的产烟毒性等级有明显影响。

观察发现, 未添加阻燃剂的对照木塑地板产生的烟气, 先使小白鼠剧烈跑动, 之后出现呼吸困难、抽搐死亡; 添加十溴联苯醚和膨胀阻燃剂的地板试样产生的烟气, 使得小白鼠全部死亡, 其中以添加十溴联苯醚试样的烟气毒性最大, 小白鼠在试验进行到 15 min 时就全部死亡。

这是因为十溴联苯醚在高温下分解后, 转化为多溴二苯并呋喃、低溴代的联苯醚等, 更容易进入生物体内, 增加了其对动物肝脏、心脏的影响^[15]。

2.2 阻燃剂添加量对产烟毒性的影响

根据上述试验结果选择 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为阻燃剂, 为降低阻燃剂对地板力学性能的影响, 选择超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为阻燃剂, 进一步考察不同添加量时, 地板试样的产烟毒性, 检测结果列于表 3。

表 3 显示, 阻燃剂添加量对木塑地板试样的产烟毒性等级影响明显。这是由于阻燃剂添加量增加, 增强了木塑地板的阻燃性能, 烟气毒性降低, 木塑地板产烟毒性安全等级提高。

对比 2 种 ZA1 级别的地板试样发现, 小白鼠质量均在试验两天后恢复到平均质量; 但在添加量为 15% 时, 小鼠反应更加剧烈, 产生窒息、抽搐等症状, 原因有待进一步分析。

表 3 不同阻燃剂添加量时木塑地板的产烟毒性

Tab. 3 Smoke toxicity safety level of flooring samples treated with different usage of super fine aluminum hydroxide

添加量/%	产烟浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	试验前后小鼠平均质量/g				动物现象	死亡率/%		安全级别
		试验前	试验后 即称重	一日	二日		30 min	试验后 1h	
5	16.38	19.02	18.57	19.05		跑动、躲避、惊跳	0	0	ZA2
10	28.41	20.62	19.79	20.34	20.78	跑动、惊跳、闭目	0	0	ZA1
15	37.95	21.39	20.68	21.04	21.45	跑动、惊跳、抽搐	0	0	ZA1

2.3 阻燃剂成分比对产烟毒性的影响

二者不同的质量配比下,试样的产烟毒性检测结果列

采用超细和普通 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复配作为阻燃剂,在

于表 4。

表 4 阻燃剂不同配比时木塑地板产烟毒性
Tab. 4 Smoke toxicity safety level of samples treated with ordinary
and super fine aluminum hydroxide with different mass ratios

质量配比	产烟浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	试验前后小鼠平均质量/g				动物现象	死亡率/%		安全 级别
		试验前	试验后 即称重	一日	二日		30 min	试验后 1h	
1:2	18.29	20.09	19.35	20.17		跑动、抽搐、闭目	0	0	ZA2
1:1	15.85	20.76	20.07	21.23		跑动、躲避、抽搐	0	0	ZA2
2:1	30.16	20.54	19.89	20.28	20.76	跑动、昏迷、闭目	0	0	ZA1

表 4 显示,采用 2 种粒径 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复配的阻燃剂时,随着超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 添加量的增加,木塑地板试样产烟毒性的安全等级提高。

这是由于超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒径小,在试材中分布更加均匀,活性更强,提高了木塑地板的阻燃性,减少了烟气对小白鼠的伤害。

对比 2 种 ZA2 级地板试样发现,超细和普通 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量比由 1:2 改变为 1:1 时,木塑地板的产烟浓度变小,小白鼠的反应有所缓和。

目前,普通 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 价格为 3 800 元/t,超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 价格为 7 500 元/t,因此,采用普通和超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复配进行材料的阻燃处理,在提高阻燃效果和减少产烟毒性的同时,可降低生产成本。

3 结论

1) 在本试验范围内,依据 3 种阻燃木塑地板的产烟毒性安全等级判定,以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 效果最佳;采用超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行阻燃处理,添加量从 5% 增加至 15%,木塑地板试样的产烟毒性安全等级逐步提高;将超细和普通 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行复配,随着超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的添加比例增加,试样的产烟毒性安全等级亦呈提高趋势。

2) 综合考虑阻燃木塑地板的产烟毒性安全等级及阻燃剂的性价比,建议采用超细与普通 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量比为 2:1 的复配阻燃剂,添加量 10% 为较优的工艺参数。

3) 今后有待对人造板、实木及木塑复合材料的产烟毒性进行对比研究,并采用不同的试验方法进行相互验证。

参考文献:

[1] 陈景辉,季广其.材料燃烧过程中的毒性气体分析[J].建筑科学,1998,14(2):18-22.

[2] 王静,王恩元.浅谈有机卤系阻燃材料火灾中的烟气毒性评估[J].西部探矿工程,2005(10):241-242.

[3] G E Hartzell. Engineering analysis of hazards to life safety in fires: the fire effluent toxicity component [J]. Safety Science, 2011, 38(2):147-149.

[4] 李邦昌.材料产烟毒性危险分级试验方法学原理[J].消防科学与技术,2003,22(6):445-448.

[5] 吕子安,连晨舟,季春生,等.火灾中材料产烟毒性的分析[J].清华大学学报(自然科学版),2004,44(2):278-281.

[6] 童朝阳,阴忆烽,黄启斌.火灾烟气毒性的定量评价方法评述[J].安全与环境学报,2005(4):101-105.

[7] 周全会.材料产烟毒性危险分级的动物试验方法[J].消防技术与产品信息,2009(2):30-32.

[8] 刘军军.材料燃烧烟气毒性综合评价[D].重庆:重庆大学,2005.

[9] M B AbuBakar, Z A MohdIshak, R M Taib, et al. Flammability and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116: 2714-2722.

[10] 胡晗,吴章康,王云,等.3种木塑复合材料的耐老化性能比较[J].浙江农林大学学报,2014,31(1):117-121.

[11] 刘军军,李邦昌,何瑾,等.木材燃烧产烟毒性的综合评价研究[C]//中国科协年会论文集,2006:227-233.

[12] 付萍.热阻燃细木工板体系的燃烧和理化性能[J].消防科学与技术,2012(2):174-177.

[13] 龚迎春,汤正捷,吴章康,等.阻燃剂配比和添加量对 PE 基木塑地板性能的影响[J].塑料工业,2014(10):96-99.

[14] 胡娜,吴志平,王国栋,等.木粉/聚乙烯阻燃复合材料的阻燃特性和力学性能研究[J].中南林业科技大学学报,2012,32(1):28-31.

[15] 杜红燕,朱琳,陈中智,等.十溴联苯醚的毒理学效应研究进展[J].毒理学杂志,2008(1):50-52.

(责任编辑 张一萍)