

改性 Al_2O_3 纤维阻燃 POM 复合材料的性能研究

陆华阳 钱家盛* 杨斌 苗继斌 夏茹 陈鹏

(安徽大学化学化工学院,安徽省绿色高分子材料重点实验室,合肥 230601)

摘 要 以有机硅树脂材料对 Al_2O_3 纤维进行表面改性,并采用经改性处理的 Al_2O_3 纤维和三聚氰胺对聚甲醛(POM)进行阻燃,利用傅里叶变换红外光谱仪、接触角测试仪、锥形量热仪等对改性前后的 Al_2O_3 纤维和阻燃 POM 复合材料进行表征。结果表明: $m(\text{POM}):m(\text{改性 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 纤维}):m(\text{三聚氰胺})$ 为 60:30:5 时,阻燃 POM 复合材料的极限氧指数达到 42%,垂直燃烧 UL-94 测试达到 V-1 级别,拉伸强度达到 40.4MPa。

关键词 聚甲醛,阻燃,改性, Al_2O_3 纤维

Study on the property of flame retardant POM composite with modified Al_2O_3 fiber

Lu Huayang Qian Jiasheng Yang Bin Miao Jibin Xia Ru Chen Peng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Province Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract Al_2O_3 fiber was surface-modified by silicone resin, and the modified Al_2O_3 fiber was characterized by infrared spectroscopy and contact angle test instrument. Besides, flame retardant modification of POM was carried out with modified Al_2O_3 fiber and melamine. The results showed that when mass ratio of POM/modified Al_2O_3 fiber/melamine was 60/30/5, the oxygen index (LOI) of composite reached 42%, and the vertical flame UL-94 test reached the V-1 level and the tensile strength reached 40.4MPa.

Key words polyformaldehyde, flame retardant, modification, Al_2O_3 fiber

聚甲醛(POM)又名“夺钢”“赛钢”,以高强度、高模量的特点而被列为五大工程塑料之一。POM 根据主链的不同分为均聚甲醛和共聚甲醛,其中均聚甲醛主链为 C—O 单键,共聚甲醛主链为 C—O 单键和 C—C 单键且两者均无支链无侧基,具有结晶度高、制品尺寸稳定、自润滑好等特点^[1-2]。然而, POM 分子中含氧量高、易燃烧,燃烧时释放出大量有毒甲醛气体,并伴有严重的熔融滴落现象,极限氧指数(LOI)低,仅为 16%^[3]。POM 作为最难阻燃的塑料之一,其阻燃研究一直备受关注。在 POM 阻燃方面已经取得了一定的研究进展,主要集中在氮磷阻燃体系,但 POM 阻燃剂种类有限、阻燃效率不高且新型阻燃剂研究开发较少等一系列问题还有待解决^[4]。王琪等^[5]研究了无机氢氧化物复合阻燃剂和用其阻燃的高性能无卤阻燃 POM 材料,水平垂直燃烧 UL-94 测试中可以达到 V-1 级别,拉伸强

度为 45MPa。Zhang 等^[6]以聚磷酸铵(APP)、三聚氰胺(ME)等阻燃剂改性 POM,当填料用量为 40% (wt,质量分数,下同),阻燃性能可达 UL-94 V-0 级别,但材料的力学性能明显下降,其缺口冲击强度仅为 2.6kJ/m²。赵静等^[7]以红磷为主阻燃剂对 POM 进行阻燃,并与其他阻燃剂复配改性 POM,当阻燃填料用量为 35% 时,复合材料可缓慢自熄,尽管拉伸强度为 40MPa,但其缺口冲击强度仅为 2.0kJ/m²。随着研究的不断深入,近期 Al_2O_3 纤维阻燃改性聚合物的相关研究越来越被重视。宋来洲等^[8-9]研究了 Al_2O_3 /聚偏氟乙烯/硅酸铝陶瓷阻燃保温复合材料的制备方法和 Al_2O_3 -聚醚砜-硅酸铝陶瓷纤维阻燃保温复合材料的制备方法,通过 Al_2O_3 纤维与基体混合后得到阻燃保温性能较好的复合材料, Al_2O_3 纤维在阻燃方面具有一定的潜质。

本研究对改性前后 Al_2O_3 纤维进行结构与性

基金项目:国家自然科学基金项目(51203002,51273001);安徽大学 211 工程项目(ZLTS2015059,201510357142,J18520128,J18515262)

作者简介:陆华阳(1992-),男,硕士,从事阻燃剂的改性研究、高分子阻燃复合材料性能研究等。

联系人:钱家盛(1965-),男,教授,博导,从事聚合物复合材料的制备及性能研究工作。

能分析,并使用改性 Al_2O_3 纤维制备阻燃 POM 复合材料,研究了阻燃 POM 复合材料的阻燃性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 原料

POM, M90, 云南云天化工公司; Al_2O_3 纤维, 工业级, 阿尔赛(苏州)无机材料公司; 三聚氰胺尿酸盐(MAC), 工业级, 山东安世化工有限公司; APP, 工业级, 山东安世化工有限公司; ME, 分析纯, 阿拉丁试剂公司。

1.2 仪器

HAKKE 转矩流变仪(Polylab OS 型), 赛默飞世尔公司; 微型注射机(Minijet 型), 赛默飞世尔公司; 平板硫化机(QLB-350 型), 上海双翼橡塑机械有限公司; 拉伸试验机(UMT-2000 型), 上海双翼橡塑机械有限公司; 接触角测试仪(DSA 10-MK2 型), 德国 KRUSS 公司; 锥形量热仪(CTT 型), 莫帝斯有限公司。傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Magna870 型), 美国 Nicolet 公司; 扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型), 日本日立高新技术公司。

1.3 样品制备

1.3.1 改性 Al_2O_3 纤维制备

将 50g Al_2O_3 纤维在烘箱中干燥 1~2h, 置于三口烧瓶中, 加入 200mL 二甲苯与丙酮混合溶剂(比例 1:1), 常温下机械搅拌同时进行超声分散 20min, 随后向三口烧瓶中加入 4g 硅树脂溶液(固含量 50%), 搅拌 2h, 依次经浓缩、干燥、研磨, 制得改性 Al_2O_3 纤维。

1.3.2 POM 阻燃复合材料制备

将 POM 置于 80℃ 烘箱中干燥 6h; 按照原料配方进行称量, 将 POM、改性 Al_2O_3 纤维、MAC、ME、热塑性聚氨酯(TPU)、线性酚醛树脂 Novolak、抗氧化剂按质量比进行预混合(见表 1), 随后于 175℃ 条件下在双螺杆挤出机中进行熔融共混, 螺杆转速 80r/min, 冷却切粒, 经干燥制得高效阻燃 POM 复合材料。

表 1 阻燃 POM 复合材料原料质量配比

原料	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
POM	100	60	60	60
改性 Al_2O_3 纤维	0	15	20	30
MAC	0	5	5	0
ME	0	5	5	5
TPU	0	10	5	0
Novolak	0	3	3	3
抗氧化剂	0	2	2	2

1.4 测试与表征

FT-IR 表征: 将纤维粉与 KBr 粉末共混, 进行研磨压片处理, 对样品进行 FT-IR 测试, 扫描范围 400~4000 cm^{-1} 。

SEM 分析: 将纤维粉均匀涂抹于导电胶上粘于样品台上, 喷金 40s 后利用 SEM 观察样品形貌。

水平垂直燃烧性能测试: 将样品裁成 10cm×1cm×4mm 尺寸, 按照 GB/T 2408—2008, 在水平垂直燃烧测试仪中进行测试。

LOI 测试: 将样品裁成 10cm×1cm×4mm 尺寸, 按照 GB/T 2406.2—2009 使用 HC-2CZ 型极限氧指数仪进行测试。

力学性能测试: 样品形状为哑铃状和带缺口的条状, 样品尺寸参考测试标准, 依据 GB/T 528—1998 测试样品力学性能。

锥形量热仪测试: 依据 ASTM E1354、ISO 5560 标准执行, 样品尺寸为 10cm×10cm×3mm。

2 结果与讨论

2.1 改性 Al_2O_3 纤维 FT-IR 分析

图 1 为 Al_2O_3 纤维改性前后的 FT-IR 谱图。从图 1 可以明显观察到: 1059, 1397, 1635 cm^{-1} 处的吸收峰为 Al_2O_3 特征吸收峰; 1731 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰; 1441, 1544 cm^{-1} 处为 Si-C₆H₅ 的伸缩振动峰; 3230 cm^{-1} 处为 Si-OH 的伸缩吸收振动峰。对比改性前后的 FT-IR 谱图, 可以确定 Al_2O_3 纤维中已经掺入了硅树脂成分, 且在红外吸收谱线中可以明显观察到硅树脂的特征吸收峰。

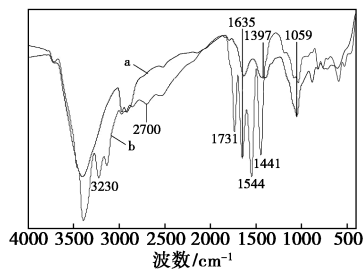


图 1 改性 Al_2O_3 纤维的 FT-IR 谱图

[(a)未改性 Al_2O_3 纤维;(b)改性 Al_2O_3 纤维]

2.2 改性 Al_2O_3 纤维接触角测试

对改性前后 Al_2O_3 纤维接触角进行测试, 结果见图 2。从图可以看出: 改性前 Al_2O_3 纤维的亲水性好, 其接触角仅为 23°[见图 2(a)]; 使用硅树脂对 Al_2O_3 纤维进行表面改性后, 其接触角增加至 78°[见图 2(b)], 与未改性的 Al_2O_3 纤维接触角相比, 改性 Al_2O_3 纤维接触角提高了大约 3.4 倍。改性

Al_2O_3 纤维疏水性提高的主要原因是, Al_2O_3 纤维表面存在着疏水的硅树脂材料, 此外纤维表面的有机成分可以改善纤维与聚合物基体之间的相容性。

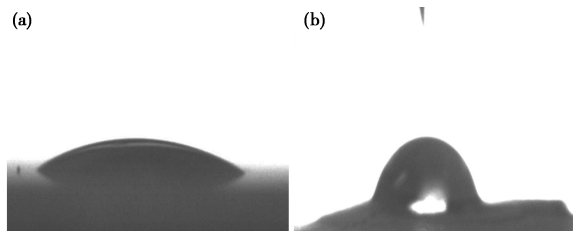


图 2 改性前后 Al_2O_3 纤维接触角
[(a)未改性 Al_2O_3 纤维;(b)改性 Al_2O_3 纤维]

2.3 力学性能及 LOI 分析

从表 2 可知: 样品 1 (纯 POM) 的 LOI 仅为 16% 且不能通过 UL-94 测试; 样品 2 的 LOI 可以达到 37%, 相较于纯 POM 树脂提高了 131%, 在 UL-94 测试中可以达到 V-1 级别。随着 Al_2O_3 纤维含量的增加, 样品 3 的 LOI 可以达到 39%, 相较于纯 POM 树脂提高了 144%, 在 UL-94 测试中可以达到 V-1 级别。当改性 Al_2O_3 纤维的含量达到 20% 时, 样品 4 的 LOI 提高至 42%, 在 UL-94 测试中达到 V-1 级别。分析结果表明, 随着改性 Al_2O_3 纤维含量的增加, POM 复合材料的阻燃性能得到有效提高。

表 2 POM 复合材料的部分阻燃性能与力学性能

项目	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
LOI/%	16	37	39	42
UL-94	失败	V-1	V-1	V-1
缺口冲击强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	5.7	3.1	3.0	2.7
拉伸强度/MPa	56.0	43.3	43.8	40.4
弯曲强度/MPa	75.2	72.1	73.3	76.5

从表 2 还可以看出: 纯 POM 树脂的拉伸强度可以达到 56.0MPa, 缺口冲击强度为 5.7 kJ/m^2 , 弯曲强度为 75.2MPa, 综合力学性能较好。样品 2、样品 3 的弯曲强度分别为 72.1、73.3MPa, 样品 4 的弯曲强度则提高到 76.5MPa。说明无机粉体阻燃剂的加入会影响 POM 复合材料的弯曲强度, 但纤维材料的加入可以改善 POM 复合材料的弯曲强度。在拉伸强度方面, 样品 2、样品 3 以及样品 4 的拉伸强度分别是样品 1 (纯 POM 树脂) 的 77.3%、78.2% 和 72.1%。与样品 1 相比, 样品 2—4 的缺口冲击强度有所降低, 分别降至 3.1、3.0、2.7MPa。从上述分析可以看出, 常规阻燃剂的加入不利于提高复合材料的力学性能, 但改性 Al_2O_3 纤维的加入可以改变阻燃 POM 复合材料的弯曲强度。总体而

言, 阻燃填料的加入对复合材料的力学性能影响不大。

2.4 锥形量热仪测试

表 3 为不同样品在锥形量热仪燃烧过程中的阻燃参数。从表 3 可以看出, 样品 1 的点燃时间和熄灭时间分别为 40s 和 180s, 说明纯 POM 树脂在很短时间内即被点燃并且在 3min 时已经全部燃烧。POM 树脂的燃烧过程是在短时间内释放出大量热量, 符合典型易燃物的燃烧特点。在现实生活中, 短时间释放大热量的易燃材料不利于火灾事故的救援和对火势的控制。与纯 POM 树脂(样品 1)相比, 阻燃 POM 复合材料(样品 2—4)的点燃时间分别延长至 55、53、62s, 且熄灭时间也明显延长, 由原来的 180s 分别延长至 893、902、980s, 阻燃复合材料质量损失 10% 的时间相应也明显延长。由此说明, 阻燃 POM 复合材料燃烧过程更长, 热量释放较为平缓, 这在火灾逃生过程中十分重要。此外, 燃烧时的总热释放量也是考察材料阻燃性能的一个参数, 纯 POM 树脂燃烧时总热释放量为 60.2 MJ/m^2 , 表明 POM 树脂燃烧时热量累积严重, 火焰不易扑灭。样品 2—4 的总热释放量分别为 54.7、52.7、50.4 MJ/m^2 , 这表明随着阻燃剂的加入, POM 树脂的比例被稀释, 故阻燃 POM 复合材料的总热释放量进一步降低。

表 3 POM 复合材料阻燃性能测试结果

燃烧参数	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
点燃时间/s	40	55	53	62
熄灭时间/s	180	893	902	980
总热释放量/($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	60.2	54.7	52.7	50.4
热释放速率峰值/($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	239.5	135.5	120.3	116.5
热释放速率均值/($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	195.5	60.5	69.2	65.2
单位质量产热率峰值/($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	45.5	81.2	78.0	65.2
质量损失 10% 的时间/s	52	104	97	120
成炭率/%	5.7	20.0	24.4	31.1

从表 3 还可以看出, 与纯 POM 树脂相比, 阻燃 POM 复合材料燃烧过程中热释放速率峰值大幅度降低, 样品 2—4 的热释放速率峰值分别降至 135.5、120.3、116.5 kW/m^2 , 这表明阻燃 POM 复合材料燃烧时热量的释放是均匀的。此外, 阻燃 POM 复合材料(样品 2—4)的成炭率也较样品 1 有明显提高, 分别是样品 1 的 3.5 倍、4.3 倍和 5.5 倍左右。综上所述, 高效阻燃 POM 复合材料的阻燃性能已经有了极大的提高, 有利于拓宽现有阻燃 POM 复合材料的应用范围。

图 3 是阻燃 POM 复合材料的热释放速率曲

线,热释放速率是表明材料阻燃效果的重要参数。从图3可以看出,样品1(纯POM树脂)的燃烧时间不足400s,在150s左右热释放速率峰值达 239.5 kW/m^2 ,整个燃烧过程时间很短、热释放量的峰值很高、释放热量很大,属于典型易燃物的燃烧曲线。样品2的燃烧时间延长至893s,燃烧过程中其热释放速率峰值明显降低,仅为 135.5 kW/m^2 。观察发现,样品2的燃烧曲线变得比较平缓,且热量的释放较为分散,表明阻燃性能得到了有效提高。样品3的热释放速率曲线更加平缓,整个燃烧时间已经达到902s,热释放速率峰值降低至 120.3 kW/m^2 ,热量释放更加均匀,且在燃烧后期出现较小的峰,说明燃烧过程中产生的覆盖层阻碍了火焰的蔓延,故偶尔有小峰出现。样品4的热释放速率峰值降至 116.5 kW/m^2 ,且在燃烧后期出现多个燃烧小峰,阻燃效果更加明显。总体来看,两种阻燃POM复合材料(样品3和4)的阻燃性能在热释放速率上有极大降低,阻燃性能有很大的提高。

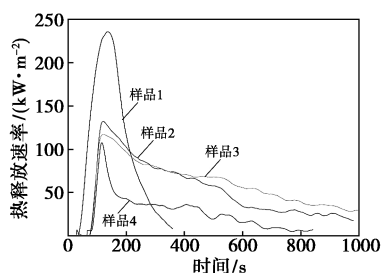


图3 阻燃POM复合材料热释放速率曲线图

图4是燃烧过程中样品的质量残余曲线。样品1(纯POM树脂)在不到400s内完成燃烧,样品质量残余量仅为5.7%。POM树脂本身无成炭作用,在燃烧过程中基本无残余,少量的POM树脂渗透于试样盒内产生了部分残余。与样品1相比,样品2—4燃烧1000s时,其质量残余量分别达到20.0%、24.4%和31.1%,燃烧过程中产生大量的残炭和不燃覆盖层,覆盖层的存在可以有效降低热释放速率,使阻燃复合材料的燃烧过程更加平缓。

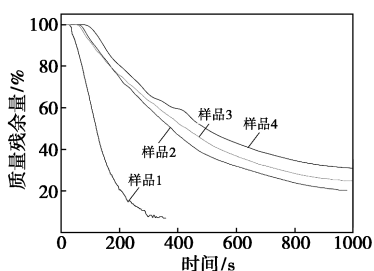


图4 阻燃POM复合材料质量残余量曲线图

在燃烧过程中,不燃覆盖层可以有效地隔绝基体与氧气的接触,减缓燃烧时热量的传递,从而减缓燃烧过程的进行实现阻燃。

3 结论

(1)制备的阻燃POM复合材料的阻燃级别均达到UL-94 V-1级别。在 $m(\text{POM}):m(\text{改性}\text{Al}_2\text{O}_3\text{纤维}):m(\text{ME})$ 为60:20:5时,阻燃POM复合材料的LOI为39%; $m(\text{POM}):m(\text{改性}\text{Al}_2\text{O}_3\text{纤维}):m(\text{ME})$ 为60:30:5时,阻燃POM复合材料的LOI为42%,燃烧过程中复合材料的热释放速率峰值降低至 116.5 kW/m^2 。

(2)制备的POM阻燃复合材料在阻燃性能方面表现优异,具有良好的力学性能。 $m(\text{POM}):m(\text{改性}\text{Al}_2\text{O}_3\text{纤维}):m(\text{ME})$ 为60:20:5时,阻燃POM复合材料的拉伸强度达到43.8MPa,这主要是由于 Al_2O_3 纤维在复合材料中不仅具有增强作用,而且具有很强的阻燃性能。

参考文献

- [1] 石延超,王国建.有机磷阻燃剂的合成及在阻燃高分子材料中的应用研究进展[J].高分子材料科学与工程,2016,32(5):167-175.
- [2] Shen M Y, Chen W J, Kuan C F, et al. Preparation, characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardancy in polyurethane composites[J]. Materials Chemistry & Physics, 2016, 173: 205-212.
- [3] Wang W, Zhang S, Wang F, et al. Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on flame retardancy and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites[J]. Polymer Composites, 2014, 37(3): 666-673.
- [4] 吕娇,梁嘉鸣,梁兵,无卤磷、氮阻燃剂的研究进展[J].化工新型材料,2016,44(3):12-14.
- [5] 王琪,王章郁,刘渊,等.无机氢氧化物复合阻燃剂和用其阻燃的高性能无卤阻燃POM材料:中国,CN201010211212.6[P]. 2010-10-06.
- [6] Zhang Q, Chen Y. Synergistic effects of ammonium polyphosphate/melamine intumescent system with macromolecular char former in flame-retarding polyoxymethylene[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(2): 293-303.
- [7] 赵静,姚秀超,吕通建,等.红磷膨胀阻燃体系阻燃POM的研究[J].中国塑料,2014,28(2):50-54.
- [8] 宋来洲,周武元,齐效文,等. Al_2O_3 -聚偏氟乙烯-硅酸铝陶瓷纤维阻燃保温复合材料的制备方法:中国,CN201310281006.6[P]. 2013-10-30.
- [9] 宋来洲,周武元,齐效文,等. Al_2O_3 -聚醚砜-硅酸铝陶瓷纤维阻燃保温复合材料的制备方法:中国,CN201310280803.2[P]. 2013-10-30.

收稿日期:2017-03-24

修稿日期:2018-03-21