

有机蒙脱土与膨胀阻燃剂协同阻燃聚丙烯

陈宝书 廖 力 赵天宝 左 龙 黄丽萍 唐齐骏

(西华大学材料科学与工程学院,成都 610039)

摘 要 分别以膨胀型阻燃剂(IFR)为主阻燃剂、有机蒙脱土(OMMT)为协效阻燃剂,对聚丙烯(PP)进行阻燃改性。采用 UL-94 垂直燃烧、极限氧指数(LOI)、热失重(TG)及拉伸等测试分别表征 PP/IFR/OMMT 复合材料的阻燃性能、热稳定性及力学性能,研究了 IFR 和 OMMT 对 PP 阻燃性能、力学性能和热稳定性的影响。通过红外光谱仪分析了试样物质组成及扫描电子显微镜(SEM)观察了试样的外观形貌。结果表明:OMMT 的加入,使 PP/IFR 复合材料体系的热稳定性和阻燃性能得到极大提高。当添加 2%(质量分数)OMMT,PP/IFR/OMMT 复合材料的 LOI 值从 18% 上升到 23%,阻燃级别从 NR 提升到 V-0,并且无熔滴滴落,同时复合材料的力学性能也较好,拉伸强度达到 34.46MPa,断裂伸长率能达到 107.19%。

关键词 聚丙烯,膨胀型阻燃剂,有机蒙脱土,阻燃性能

Synergistic effect of organic montmorillonite with flame retardant on polypropylene

Chen Baoshu Liao Li Zhao Tianbao Zuo Long Huang Liping Tang Qijun

(School of Materials and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039)

Abstract Polypropylene (PP) was modified by intumescent flame retardant (IFR) and organic montmorillonite (OMMT). The flame retardancy, thermal stability, mechanical properties and morphology of PP/IFR/OMMT composites were analyzed by UL-94 vertical flame test, limiting oxygen index (LOI), thermogravimetric analysis (TGA) and tensile testing. The effect of IFR and OMMT on the flame retardancy, mechanical property and thermal stability of PP was investigated. And the ingredient and morphological features of samples were analyzed by Infrared Spectrometer and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the thermal stability and flammability of PP/IFR were greatly promoted by the addition of OMMT, the LOI value of PP/IFR/OMMT increased to 23% from 18% when the additive of OMMT was 2%, UL-94 rates increased to V-0 from NR, and no molten dropped. Meanwhile, the mechanical property was well, the tensile strength and elongation at break reached to 34.46MPa, 107.19% respectively.

Key words polypropylene, intumescent flame retardant, organic montmorillonite, flame retardant property

聚丙烯(PP)是一种通用高分子材料,然而,其热稳定性低,阻燃性能较差,极大限制了 PP 的应用。通常在 PP 中添加阻燃剂,来提高其阻燃性能。在 PP 燃烧过程中,卤素阻燃剂产生的卤化氢与 PP 热分解产生的自由基反应,阻断 PP 的热分解,提高 PP 的阻燃性能。但含卤素阻燃剂对人类和环境产生潜在危害,限制了其使用范围。相比于含卤阻燃

剂,膨胀型阻燃剂(IFR)是通过膨胀形成致密的炭层来阻止或延缓 PP 燃烧的无卤阻燃剂,其微毒、阻燃效果好等特点使其近年来迅速得到人们的认可。同时,为了发挥阻燃剂的阻燃特性和降低阻燃剂的添加量,一般将不同阻燃剂复配通过协同阻燃作用来提高聚合物的阻燃性能。此外,向 PP 中添加蒙脱土(MMT)对 PP 进行阻燃改性,结果表明对 PP

基金项目:高分子材料工程国家重点实验室(四川大学)开放课题(sk1pme2014-4-35);四川省教育厅科研项目(16201475);西华大学重点科研项目(Z1420104 和 Z1520105);汽车高性能材料及成形技术省高校重点实验室开放课题(szzj2015-089);西华大学重点实验室开放课题项目(szzj2012-018)

作者简介:陈宝书(1977-),男,工学博士,研究员,主要从事高分子复合材料研究。

的阻燃性能没有明显提高^[1],但是对 MMT 进行有机改性后,其晶面间距变大,形成有机蒙脱土(OMMT),使 PP 分子链更容易分散到 OMMT 的层间,在热分解过程中形成致密的表面层,从而提高了 PP 的热稳定性,增强了 PP 的阻燃性能^[2-3]。张华芳等^[4]通过添加 1%(wt,质量分数,下同)的六硅酸镁与膨胀型阻燃剂协同增强了 PP 材料的热稳定性,显著提高了其阻燃性能。此外还有研究者分别采用 La_2O_3 ^[5]、微米苯基硅树脂微球^[6]、 Ni_2O_3 ^[7]等与膨胀型阻燃剂协同阻燃,在不同程度上增强 PP 材料的热稳定性,提高其阻燃性能。

但目前有关 OMMT 与 IFR 协同阻燃 PP 的报道较少,因此本研究以 IFR 为主阻燃剂、OMMT 为协效阻燃剂,对 PP 进行协同阻燃改性,研究了 IFR 和 OMMT 对 PP 阻燃性能、力学性能和热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

聚丙烯[PP, T30S, 均聚, 熔体流动速率 3.2g/10min(230℃, 2.16kg), 密度 0.899g/cm³], 中国石油兰州石化公司; 膨胀型阻燃剂(IFR, IFR-6000-1, 颗粒平均粒径小于 10μm), 东莞道尔化工有限公司; 纳米有机蒙脱土(OMMT, DK1, 平均晶片厚度 <25nm, 蒙脱石含量 >95%), 浙江丰虹新材料股份有限公司; 二甲基硅油(5#), 成都晨光科技公司。

氧指数测定仪(XZT-100A 型), 科承试验仪器有限公司; 水平垂直燃烧测定仪(CZF-3 型), 南京市江宁区分析仪器厂; 拉伸试验机(Instron 5567 型), 美国 Canton 公司; 热失重分析仪(TG/DTG, TA-209F1 型), 德国 NETZSCH 公司; 双螺杆挤出机(SHJ-20 型), 南京杰恩特机电有限公司; 电热鼓风干燥箱(101-1AB 型), 天津市泰斯特仪器有限公司; 红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 560 型), 美国 Thermo Electron 公司; 扫描电镜(SEM, JSM-5900LV 型), 日本电子株式会社。

1.2 试样的制备

先将 PP、OMMT 和 IFR 在烘箱内以 80℃ 烘干 4h, 再加入相容剂二甲基硅油均匀共混, 熔融共混后进行造粒。颗粒在烘箱内以 80℃ 烘干 4h 后, 通过注塑机将粒料注塑成标准试样, PP/IFR/OMMT 复合材料配比情况见表 1。

表 1 PP/IFR/OMMT 复合材料配比

编号	样品	IFR/ %	OMMT/ %	PP/ %
1#	PP/IFR(10%)/OMMT(0%)	10	0	90
2#	PP/IFR(10%)/OMMT(2%)	10	2	88
3#	PP/IFR(10%)/OMMT(5%)	10	5	85
4#	PP/IFR(10%)/OMMT(10%)	10	10	80
5#	PP/IFR(10%)/OMMT(15%)	10	15	75
6#	PP/IFR(15%)/OMMT(0%)	15	0	90
7#	PP/IFR(15%)/OMMT(2%)	15	2	88
8#	PP/IFR(15%)/OMMT(5%)	15	5	85
9#	PP/IFR(15%)/OMMT(10%)	15	10	80
10#	PP/IFR(15%)/OMMT(15%)	15	15	75
11#	PP/IFR(20%)/OMMT(0%)	20	0	90
12#	PP/IFR(20%)/OMMT(2%)	20	2	88
13#	PP/IFR(20%)/OMMT(5%)	20	5	85
14#	PP/IFR(20%)/OMMT(10%)	20	10	80
15#	PP/IFR(20%)/OMMT(15%)	20	15	75

1.3 测试与表征

采用极限氧指数测定仪进行氧指数(LOI)测试, 按照 GB/T 2406.2—2009 标准, 样条尺寸为 130mm×6.5mm×1.6mm; 采用垂直燃烧测定仪, 对试样按照 UL-94 标准进行垂直燃烧测试, 样条尺寸为 130mm×13mm×1.6mm, 每组测试 5 根样条; 采用 SEM 观察分散相在基体中的分散状况和具体形貌, 试样置于液氮中冷冻, 然后沿挤出方向迅速脆断, 真空镀金; 采用 TG 对样品进行热性能分析, 空气气氛, 40~700℃, 加热速率 10℃/min; 根据 ASTM D638 标准在拉伸试验机上进行拉伸性能测试, 温度 23℃, 拉伸速度 50mm/min, 每组测试 5 根样条, 结果取其平均值; 采用 FT-IR 对试样进行测试, 分析样条物质组成。

2 结果与讨论

2.1 PP/IFR/OMMT 复合材料的极限氧指数

PP/IFR/OMMT 复合材料阻燃性能变化情况见图 1。由图可知, 当未添加 OMMT 时, 随着 IFR 填充量的增加, PP/IFR 复合材料的 LOI 从 17.5% 上升到为 20.5%。当与不同质量分数的 OMMT 复配, 随着 OMMT 填充量的增加, LOI 进一步提升, 8# 样品的 LOI 从 18% 上升到 26%, 这表明 OMMT 与 IFR 的协同阻燃效果明显。继续增加 OMMT 填

充量到 15% 时, 10# 样品的 LOI 则为 28%, 可见, 过量的 OMMT 并未使复合材料的 LOI 有较大幅度上升, 而是趋于平缓。这可能是因为 OMMT 填充量过多时, 容易产生团聚, 与 IFR 协同阻燃作用下降。

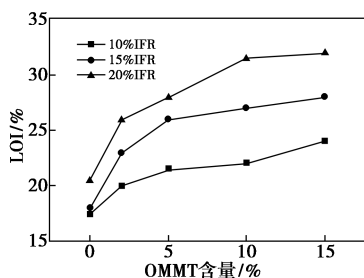


图 1 PP/IFR/OMMT 复合材料阻燃性能变化图

2.2 PP/IFR/OMMT 复合材料的外观形貌分析

研究表明, IFR 在受热或者燃烧条件下, 在材料表层会形成一种泡沫状的炭层结构, 能够有效阻隔热量和可燃物与空气接触^[5]。考察 OMMT 含量对 PP/IFR/OMMT 复合材料燃烧后残炭试样形貌的影响, 选择 6#、8# 和 10# 样品进行测试, 结果见图 2。由图可知, 添加 OMMT 后, PP/IFR/OMMT 复合材料的残炭试样出现了明显的凝聚相。随着 OMMT 添加量的增多, 燃烧后形成的炭层就越多, 越致密。这也验证了上述实验结果, 随着 OMMT 的添加, PP/IFR/OMMT 复合材料的 LOI 上升。

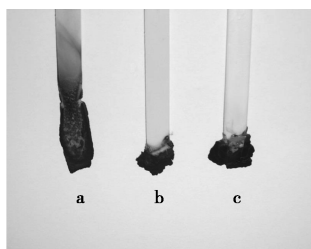


图 2 OMMT 含量对 PP/IFR/OMMT 复合材料燃烧后残炭试样形貌的影响
(a: 6#; b: 8#; c: 10#)

进一步对 6# 和 10# 样品进行 SEM 分析, 结果见图 3。由图可知, 6# 样品燃烧后, 形成了大小不一的孔洞, 且具有疏松、不完整的炭层, 这将不能很好地隔离聚合物与热量和空气的接触。而 10# 样品在燃烧后, 快速形成了凹凸不平且封闭稳定的炭层, 这将阻碍热量的传递及可燃气体的接触, 从而获得了较好的阻燃效果。同时这种残炭结构内部也可以储存较多的可燃气体的, 阻碍了其余氧气的接触, 进一步有效地提高了 PP/IFR/OMMT 复合材料的

阻燃性能。

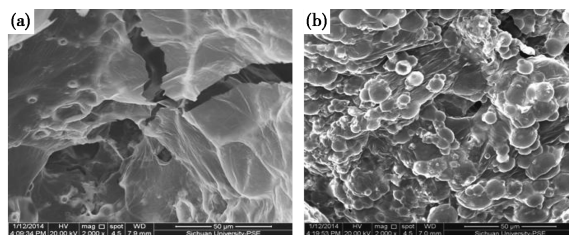


图 3 6# (a) 和 10# (b) 样品的 SEM 图 (×2000)

2.3 PP/IFR/OMMT 复合材料的 FT-IR 和 TG/DTG 分析

6# 和 10# 样品的 FT-IR 谱图见图 4。由图可知, 2900 和 1400 cm^{-1} 处为 PP 相的特征峰, 而 10# 样品的 FT-IR 谱图上并未发现 PP 相的特征峰。结合 SEM 分析结果表明, 6# 样品在燃烧后, 炭层外表面与空气充分接触, PP 燃尽。但 10# 样品残炭试样中的炭层将聚合物与空气很好的隔离, 阻止了 PP 的进一步燃烧, 从而提高了复合材料的阻燃性能。

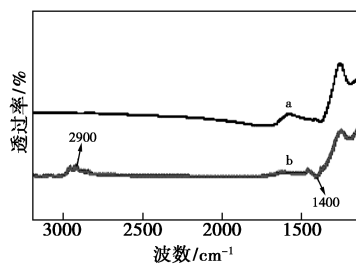


图 4 6# (a) 和 10# (b) 样品的 FT-IR 谱图

6#、8# 和 10# 样品的 TG/DTG 曲线见图 5。由图可知, 6#、8# 和 10# 样品的整体热失重趋势未受 OMMT 含量的影响, 但其热分解稳定性受到影响。三者的主要失重温度范围为 270~400 $^{\circ}\text{C}$, 6# 样品在较低温度就开始热分解, 部分原因是 IFR 前阶段的分解^[8-9]。随着 OMMT 含量的增加, 曲线斜率

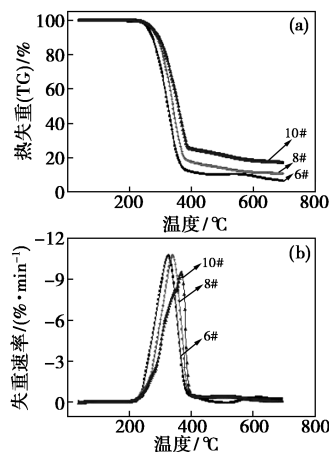


图 5 6#、8# 和 10# 样品 TG(a)/DTG(b) 曲线图

越来越大,三者开始热分解温度从 274.2℃ 提升到 294℃,最大热分解温度从 327.6℃ 提高到 368.7℃,在 700℃ 时的残炭量从 6.18% 提高到 16.92%,添加 OMMT 能提高 PP/IFR/OMMT 复合材料的热稳定性。

由图还可知,6#、8# 和 10# 样品 DTG 曲线的峰,随着 OMMT 含量的增加,往温度高的方向移动,并且峰越来越低,更窄,这表明随着 OMMT 含量增加,使其热分解温度和分解速度发生了改变。添加 OMMT 后,IFR 阻燃剂中的 APP 与 OMMT 中的含硅、镁化合物相互作用,形成了稳定性更佳的 Mg—O—P 和 Si—O—P 键^[4,10],OMMT 自身含有的含硅、镁、铝化合物及片层结构的阻隔作用^[11],极大提高了 PP/IFR/OMMT 复合材料的热稳定性。

2.4 PP/IFR/OMMT 复合材料的力学性能分析

OMMT 含量对 PP/IFR/OMMT 复合材料力学性能的影响见图 6。由图可知,随着 OMMT 含量的增加,PP/IFR/OMMT 复合材料的拉伸强度下降程度不明显。这是因为脱蒙土片层结构对裂纹扩散有一定的阻碍作用。当 OMMT 含量为 2% 时,其拉伸强度能到达 34.46MPa,断裂伸长率达到 107.19%,而其 LOI 为 23%,达到 V-0 级。说明少量 OMMT 与 IFR 协同阻燃,有助于提高 PP/IFR/OMMT 复合材料的阻燃性能,而其力学性能较好,方便后期的产业化生产。

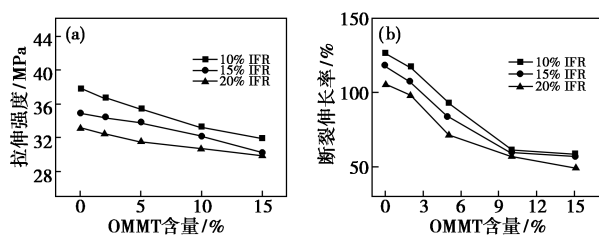


图 6 OMMT 含量对 PP/IFR/OMMT 复合材料力学性能的影响

[(a) 拉伸强度; (b) 断裂伸长率]

3 结论

(1) OMMT 的添加,有助于提高 PP/IFR/OMMT 复合材料的热稳定性及残炭量。随着 OMMT 含量的增加,开始热分解温度从 274.2℃ 提升到 294℃;最大热分解温度从 327.6℃ 提升到

368.7℃;在 700℃ 时的残炭量从 6.18% 增加到 16.92%。

(2) 当添加 2% OMMT 时,PP/IFR/OMMT 复合材料的 LOI 从 18% 上升到 23%,阻燃等级从 NR 提升 V-0,同时复合材料拉伸强度达到 34.46MPa,断裂伸长率能达到 107.19%。说明 OMMT 与 IFR 对 PP/IFR/OMMT 复合材料有明显的协同阻燃作用,而且力学性能较好。

参考文献

- [1] 孙佩佩,白卯娟,张军.PP/纳米蒙脱土复合材料炭层结构对阻燃性能的影响[J].合成树脂及塑料,2011,28(4):58-64.
- [2] Huai L Q, Shi M Z, Chun G Z, et al. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites [J]. Polym Degrad and Stab, 2004, 85(2): 807-813.
- [3] Konrad S, Adam K, Małgorzata G, et al. Flammability, structure and mechanical properties of PP/OMMT nanocomposites [J]. Polym Degrad and Stab, 2011, 96(3): 291-294.
- [4] 张芳华,王海增,刘猛,等.六硅酸镁与膨胀型阻燃剂协同阻燃聚丙烯[J].高分子材料科学与工程,2015,31(11):186-190.
- [5] Cai M F, Yi Z, Si W L, et al. Synergistic effect of La_2O_3 on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel PP/IFR system [J]. Polym Degrad and Stab, 2012, 97(5): 707-714.
- [6] 袁翠,王新龙.微米苯基硅树脂微球与膨胀型阻燃剂协效阻燃聚丙烯[J].高分子材料科学与工程,2011,27(10):54-57.
- [7] 刘国胜,周友,郝建薇.三氧化二镍(Ni_2O_3)与膨胀型阻燃剂协效阻燃聚丙烯[J].高分子材料科学与工程,2013,29(9):98-102.
- [8] Ying X, Xi G J, Jian F L, et al. Synergistic effect of montmorillonite and intumescent flame retardant on flame retardance enhancement of ABS [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007, 46(3): 227-232.
- [9] Feng G, Li F T, Zheng P F. Effect of a novel phosphorous nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behavior of poly(butylene terephthalate) [J]. Polym Degrad and Stab, 2006, 91(6): 1295-1299.
- [10] 吕艳红,杨伟,冯建民,等.含硅化合物与膨胀型阻燃剂协同阻燃聚丙烯[J].高分子材料科学与工程,2009,25(6):53-59.
- [11] Bertuni F, Canetti M, Audisio G, et al. Characterization and thermal degradation of polypropylene-montmorillonite nanocomposites [J]. Polym Degrad and Stab, 2006, 91(3): 600-605.

收稿日期:2017-06-26