

玻纤增强磷酸锆改性无卤阻燃聚丙烯阻燃及力学性能研究

龙鹏程 范广宏 程宝发*

(北京机科国创轻量化科学研究院有限公司, 北京 100083)

摘要 采用长纤维增强热塑性复合材料在线模压成型(LFT-D)方法将 α -ZrP 改性无卤阻燃聚丙烯与玻璃纤维熔融共混,并分别研究了磷酸锆(α -ZrP)、玻璃纤维、相容剂马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)含量对复合材料阻燃性能和力学性能的影响。结果表明: α -ZrP 能明显地提高复合材料的阻燃和力学性能;玻璃纤维可以在一定范围内提高复合材料的阻燃和力学性能;相容剂可以在一定限度内提高复合材料的力学性能。

关键词 长纤维增强热塑性复合材料在线模压成型,无卤阻燃, α -ZrP,玻璃纤维,相容剂

Study on the performance of glass fibre reinforced modification of α -ZrP/PP intumescent flame retardant

Long Pengcheng Fan Guanghong Cheng Baofa

(Advanced Manufacture Technology Center of China Academy of Machinery Science Technology,
Beijing 100083)

Abstract The polypropylene(PP) intumescent flame retardant modified by α -ZrP were blended with glass fibre by LFT-D method. The effect of α -ZrP, glass fibre, MAPP on flame retardant and mechanical properties of composite was researched. The results shown that the flame retardant and mechanical properties of composites can be obviously improved by α -ZrP. Glass fiber can improve the flame retardant and mechanical properties of composite within a certain limits. The MAPP can improve the mechanical properties of composite within a certain limits.

Key words LFT-D, intumescent flame retardant, α -ZrP, glass fibre, compatibilizer

进入 21 世纪以来,国民生产总值呈现出爆发式的增长,随着经济的增长,国内汽车的生产量大幅度增多,随之带来的能源损耗和空气污染问题迫在眉睫。目前国家大力倡导的新能源汽车,是以电机作为汽车的驱动单元,车体材料大部分采用纤维增强的树脂复合材料,大大减轻了能源损耗和汽车尾气的排放。

聚丙烯(PP)是世界上常用的热塑性树脂,具有密度小、化学稳定性好、耐腐蚀、无毒、成型性好、成品光泽性好、性价比高等优点被广泛应用于新能源汽车零部件制造中。但是 PP 的极限氧指数非常低,大约只有 18%^[1],极易燃烧并且燃烧时会有熔融滴落和流延起火,非常容易传播火焰,因此对 PP

阻燃进行了大量的研究^[2]。目前国内外主要采用无卤膨胀阻燃剂,它是由酸源、炭源和气源等基本组分构成的阻燃体系^[3],酸源和炭源受热发生酯化反应脱水成炭形成炭层,酯化产生的水、氨气和由气源产生的氨气填充到炭层中,使体系膨胀发泡,反应接近完成时,体系炭层固化,最后形成了多孔泡沫炭层^[4],从而达到阻燃的目的。

磷酸锆(α -ZrP)是一种层状磷酸化合物,具有良好的机械性能、化学性能、热稳定性和酸催化性能^[5]。当用于无卤膨胀(IFR)阻燃体系中时其片层结构可以起到阻隔作用,且这种片层结构可以使 PP 充分延展与其层间具有催化活性的 Lewis 酸点和 Bronsted 酸点接触^[6],使部分 PP 在燃烧时催化降

基金项目:国家重点研发计划(2016YFD0700603);国家科技重大专项课题(2018ZX04044001)

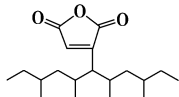
作者简介:龙鹏程(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为热塑性树脂基复合材料。

联系人:程宝发,男,博士,主要研究方向为功能复合材料。

解成炭,同时它还可与体系中的酸源反应,生成类陶瓷交联物质(交联网络结构),从而使膨胀炭层更加稳定^[7]。同时由于 α -ZrP 的片层结构,可使 PP 在其层间充分地分散以增强机械性能,但是由于 PP 是非极性聚合物所以需要引入相容剂改善其相容性。

由于阻燃聚合物机械性能较差,当用于制作汽车零部件时达不到机械性能指标,所以需要与玻璃纤维(GF)进行熔融共混以提高其机械性能。但是当引入 GF 后,由于树脂基体与 GF 的相容性会造成复合材料的机械性能下降,同时由于玻纤的插入会产生“灯芯效应”^[8],对复合材料的阻燃性能产生影响。

就上述问题,本研究通过引入相容剂马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP),其结构式见式 1,以使非极性的聚合物 PP 接枝强极性基团从而改变其与 GF、 α -ZrP 的相容性。通过改变 GF 含量来探究其“灯芯效应”对复合材料的影响。



式 1 马来酸酐接枝聚丙烯结构式图

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

聚丙烯(PP,型号 BX3920),韩国 SK 公司;聚磷酸铵(APP,型号 TY-1234)、双季戊四醇(DPER,含量 $\geq 85\%$)、三聚氰胺(MN,含量 $\geq 99.5\%$),山东普利斯化工有限公司;抗氧化剂 1010(型号 IRGAN-
OX101)、抗氧化剂 168(型号 IRGANOX168),德国巴斯夫股份公司;磷酸锆(α -ZrP),绵竹耀隆化工有限公司;相容剂马来酸酐接枝聚丙烯(ST-G-100-10CW),星贝达(北京)化工材料有限公司;玻璃纤维(GF,型号 T838T),泰山玻璃纤维有限公司。

双螺杆混炼挤出造粒机(TSH-25 型),江苏诚盟装备股份有限公司;微机控制高温万能材料试验机(CTM-200GD 型),上海协强仪器科技有限公司;极限氧指数仪(FTA II 型),英国 PL 公司;水平垂直燃烧测定仪(YJ-0089 型),深圳市奥德赛创精密仪器有限公司;电热鼓风真空干燥箱(101-2B 型),天津市泰斯特仪器有限公司;混炼挤出机组(LFT-D 型),江苏诚盟装备股份有限公司。

1.2 样品的制备

将 PP 与相应比例的 α -ZrP、相容剂、助剂(抗氧

化剂 1010=0.2%、抗氧化剂 168=0.1%)混合均匀后经双螺杆熔融共混挤出造粒、经烘箱 100℃干燥后得到 PP 阻燃复合物。双螺杆挤出机工艺参数见表 1 和表 2。

表 1 双螺杆各区温度设置

机头/ ℃	一区/ ℃	二区/ ℃	三区/ ℃	四区/ ℃	五区/ ℃	六区/ ℃
185~ 195	200~ 210	200~ 210	190~ 200	190~ 200	190~ 200	190~ 200

表 2 双螺杆转速设置

主螺杆转速/(r·min ⁻¹)	喂料机螺杆转速/(r·min ⁻¹)
25~30	12~15

将一定比例 GF 与干燥后的 PP 阻燃复合物在 LFT-D 双阶混炼挤出机熔融共混,再经模压成型制成标准测试样条。生产工艺如图 1 和图 2 所示。由图可见,改性 PP 经一阶双螺杆熔融后由模头挤出,与 GF 在二阶双螺杆机中进行混配后,从模头处挤出经保温输送带送至液压机,模压成型后制成标准测试样条。LFT-D 生产工艺参数见表 3。

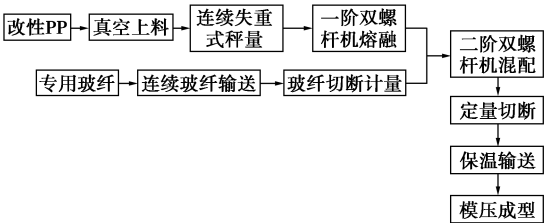


图 1 LFT-D 模压工艺流程示意图(1)

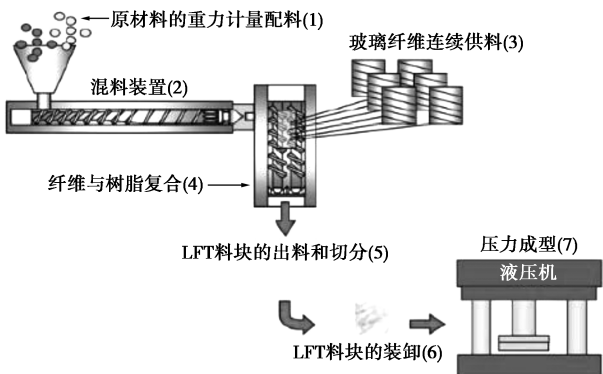


图 2 LFT-D 模压工艺流程示意图(2)

表 3 LFT-D 生产工艺参数

双螺杆区间	一阶双螺杆	二阶双螺杆
温度/℃	180~210	220~230
转速/(r·min ⁻¹)	127.6	79.8

1.3 性能测试

弯曲强度按 GB/T 9341—2008 测试;拉伸性能、断裂伸长率按 GB/T 1040—2006 测试;悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843—2008 测试;阻燃性能按 UL-94 GB/T 2408—2008 测试;极限氧指数 (LOI)按 GB/T 2406.2—2009 测试。

2 结果与讨论

2.1 α -ZrP 改性无卤阻燃剂对 GF/PP 复合材料性能的影响

表 4 和表 5 分别为 α -ZrP 改性无卤阻燃剂对 GF/PP 复合材料力学性能和阻燃性能的影响,其中选用 GF 含量为 30%,相容剂 MAPP 含量为 6%,无卤阻燃剂 (APP/DPER/MN = 3:1:1) 含量为 23%。

表 4 α -ZrP 改性无卤阻燃剂对复合材料力学性能的影响

α -ZrP 含量/ %	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
0	76.5	12.1	90.8	52.6
2	79.1	11.5	97.6	54.5
4	81.3	8.6	101.5	58.8
5	83.1	7.5	105.6	61.6

表 5 α -ZrP 改性无卤阻燃剂对复合材料阻燃性能的影响

α -ZrP 含量/%	LOI/%	UL-94(3.2mm)	是否滴落
0	23	V-1	是
2	25	V-1	是
4	33	V-0(3.2mm)	否
5	36	V-0(1.6mm)	否

由表 4 可以看出,随着 α -ZrP 比例增多复合材料的拉伸性能逐渐增强,这是由于 α -ZrP 属于刚性粒子,与长玻纤同时作用时它的存在可以有效地增强复合材料的拉伸性能。当 α -ZrP 的比例增多时,复合材料的冲击强度性能逐渐增强,这是因为当复合材料受到冲击时刚性粒子也可与长玻纤同时作为集中受力点,使 PP 产生银纹剪切带同时发生塑性变形^[9],从而使冲击的能量被消解,致使冲击强度增强。当 α -ZrP 的比例增多时,复合材料的弯曲强度性能逐渐增强,这是因为 α -ZrP 的片层结构,使得 PP 在 α -ZrP 片层中分散从而提高其弯曲强度。由表 4 可以看出,随着 α -ZrP 增多,其断裂伸长率逐渐降低。这是由于 α -ZrP 是刚性粒子,当加入时会降

低复合材料的韧性。

由表 5 可以看出,随着 α -ZrP 含量的增多复合材料的阻燃性能逐渐增强,当 α -ZrP 含量达到 4% 时,复合材料达到 3.2mm 厚度,V-0 阻燃级别并且无熔融滴落,此时的 LOI 为 33%。当 α -ZrP 含量达到 5% 时,复合材料达到 1.6mm 厚度,V-0 阻燃级别并且无熔融滴落,此时的 LOI 为 36%。这是由于层状 α -ZrP 不仅起到简单的片层阻隔作用,并且其层间可以充分分散 PP 链段,让 PP 可与层间有催化活性的 Lewis 酸点和 Bronsted 酸点充分接触,而且在燃烧过程中,能催化降解部分 PP 成炭,同时还可与体系中的 APP 反应,生成类陶瓷交联物质(交联网络结构),从而使膨胀炭层更加稳定^[6]。由于复合材料受热分解时,玻璃纤维相当于一根牵引物,聚合物熔融分解的熔融物沿着玻纤向温度高的地方移动,在 GF 顶端,熔融部分进而分解成燃烧所需要的可燃物后,在一定温度下,达到燃烧的目的,一旦燃烧后,GF 的牵引效应就更明显了。燃烧提供热量,热量导致聚合物分解产生燃料,燃料维持燃烧,构成循环^[8],加入 α -ZrP 也可适当地减弱 GF“灯芯效应”对复合材料阻燃性能的影响。

2.2 GF 含量对复合材料性能的影响

表 6 和表 7 分别为 GF 含量对复合材料力学性能和阻燃性能的影响,其中 α -ZrP 含量为 4%,无卤阻燃剂 (APP/DPER/MN = 3:1:1) 含量为 23%,相容剂 MAPP 含量为 6%。

表 6 玻璃纤维含量对复合材料力学性能的影响

试样	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
20% GF+4% ZrP	65.1	12.3	90.1	48.3
25% GF+4% ZrP	73.5	9.5	95.1	54.1
30% GF+4% ZrP	81.3	8.6	101.5	58.8
35% GF+4% ZrP	78.4	7.3	97.6	56.4
40% GF+4% ZrP	75.1	6.1	94.3	51.6

表 7 玻璃纤维含量对复合材料阻燃性能的影响

试样	LOI/%	UL-94(3.2mm)	是否滴落
20% GF+4% ZrP	34	V-0	否
25% GF+4% ZrP	35	V-0	否
30% GF+4% ZrP	33	V-0	否
35% GF+4% ZrP	32	V-0	否
40% GF+4% ZrP	27	V-1	是

由表 6 可以看出,随着 GF 含量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度逐渐增强,当 GF 含量达到 30% 时复合材料的强度达到最大值,但随着 GF 含量继续增加其强度呈现出下降的趋势。这主要是由于当 GF 含量较低时,复合材料受到的应力主要集中在阻燃树脂基体上,GF 受到的应力相对较少^[10],所以其拉伸强度、弯曲强度和冲击强度都比较低。当 GF 含量高于 30% 时,由于其含量太多,阻燃树脂基体不能完全包覆纤维而造成纤维析出,并且当 GF 含量太多时其在基体中不能很好的分散,从而导致其机械性能下降。由表 6 还可以看出,随着 GF 含量的增多,其断裂伸长率降低,这是由于 GF 的加入会降低复合材料的韧性。

由表 7 可以看出,当 GF 含量低于 40% 时,复合材料的阻燃性能都可以达到阻燃级别 3.2mm 厚度,V-0 级别,并且无熔融滴落。当 GF 含量高于 40% 时,由于 GF 的“灯芯效应”^[8],阻燃级别降到 3.2mm 厚度,V-1 级别。

2.3 相容剂 MAPP 含量对复合材料力学性能的影响

表 8 为相容剂 MAPP 含量对复合材料力学性能的影响,其中 α -ZrP 含量为 4%,无卤阻燃剂(APP/DPER/MN=3:1:1)含量为 23%,GF 含量为 30%。

表 8 相容剂 MAPP 含量对复合材料力学性能的影响

MAPP 含量/ %	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
0	45.2	7.7	77.2	32.1
2	53.1	8.1	83.1	38.3
4	73.5	8.5	95.1	54.1
6	81.3	8.6	101.5	58.8
8	80.6	8.3	103.6	60.2

由表 8 可以看出,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均随相容剂 MAPP 含量的增多而提升,但是当相容剂 MAPP 含量高于 6% 时其性能没有太大的变化。这是因为 PP 为非极性聚合物,而 α -ZrP 是层状磷酸盐化合物,必须在 PP 的主链或支链引入极性基团才可以将 PP 插入层间。同时由于接枝的马来酞官能团可与 GF 上的羧基和胺基反应,可在 PP 和玻纤中起到粘连的作用^[11],所以随着相容剂 MAPP 含量的增多,复合材料的机械性能逐

渐增强。但相容剂 MAPP 含量高于 6% 时,复合材料的机械性能并没有太大变化,这可以看出 MAPP 只能在一定范围内提高其机械性。由表 8 还可以看出,当加入相容剂 MAPP 后复合材料的断裂伸长率并没有太大变化,这表明相容剂 MAPP 的加入并不能提高复合材料的韧性。

3 结论

α -ZrP 的加入会使得复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度得到大幅度的提升,但是其断裂伸长率会降低,同时可以提高复合材料的阻燃性能。GF 的加入会在一定限度内提高其机械性能,但是同样会使得其断裂伸长率降低,当 GF 含量超过 40% 时阻燃性能会下降,阻燃级别降至 3.2mm 厚度,V-0 级别。相容剂 MAPP 的加入可以在一定限度内提升其机械性能,但是对复合材料的韧性没有太大的影响。

参考文献

- [1] 赖学军.耐水高效膨胀型阻燃剂的制备及其阻燃聚丙烯的研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [2] 潘利文,李孔哲,肖阳,等.膨胀型阻燃剂的研究进展[J].材料导报 A:综述篇,2016,30(5):27-32.
- [3] 刘国胜.协同膨胀阻燃聚丙烯研究[D].北京:北京理工大学,2014.
- [4] 张蕤.氧化石墨、 α -磷酸锆及其聚合物纳米复合材料的制备及燃烧性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2007.
- [5] 张郎生,周崎.纤维增强聚丙烯复合材料及其应用的新发展[J].汽车工艺与材料,2004(12):24-27.
- [6] 杨丹丹.聚合物/ α -磷酸锆纳米复合材料的制备及阻燃与炭化机理研究[D].合肥:中国科学技术大学,2008.
- [7] Lewin M,Endo M.Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds [J]. Polym Adv Techn,2003,14(1):3.
- [8] Liu Yun,Deng Chengliang,Zhao Jing,et al.An efficiently halogen-free flame-retardant long-glass fiber reinforced polypropylene system[J].Polym Degrad Stab,2011,96:363-370.
- [9] Pukanszky B,Todos F.The possible mechanisms of polymer-filler interaction in polypropylene-CaCO₃ composites [J]. Polym Eng Sci,1995,35(24):1962.
- [10] 蒋伟星,李荣勋,申欣,等.玻璃纤维增强聚丙烯的研制[J].橡塑技术与装备,2005,31(8):24-27.
- [11] 杨红梅.玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的研究进展[J].合成树脂及塑料,2002,19(3):49-52.

收稿日期:2018-12-20

修稿日期:2019-02-26