

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.006

OMMT 对 PP/IFR/OMMT 复合材料性能的影响

田琴^{1,2}, 罗继勇^{2,3}, 张道海^{2,4}, 严伟¹, 王奎¹, 秦舒浩^{2,3}

(1. 贵阳学院, 贵阳 550005; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014;

3. 贵州大学, 贵阳 550025; 4. 贵州民族大学, 贵阳 550025)

摘要:以膨胀型阻燃剂 (IFR) 为主阻燃剂、有机蒙脱土 (OMMT) 为协效剂对聚丙烯 (PP) 进行阻燃改性,并借助水平-垂直燃烧仪、极限氧指数 (LOI) 测定仪、锥形量热仪、万能试验机、冲击试验机和热重分析仪研究了纯 PP 及 PP/IFR, PP/IFR/OMMT 复合材料的阻燃性能、力学性能和热稳定性。结果表明, IFR 质量分数为 18% 时 PP/IFR 复合材料的阻燃等级可达 V-1 级且材料的热释放速率 (HRR), HRR 峰值 (PHRR) 和总释放热 (THR) 较纯 PP 下降显著, 在阻燃剂总质量分数为 18% 的情况下添加 OMMT 后 PP/IFR/OMMT 复合材料的阻燃等级达到 V-0 级且 HRR, PHRR, THR 值进一步降低。当 OMMT 质量分数为 1% 时, PP/IFR/OMMT 复合材料的 LOI 最大, 为 31.4%, 且热稳定性最佳, 但过多的 OMMT 降低了 PP/IFR/OMMT 复合材料的热稳定性。当 OMMT 质量分数为 1% 和 2% 时, PP/IFR/OMMT 复合材料的弯曲弹性模量高于纯 PP。

关键词: 有机蒙脱土; 膨胀型阻燃剂; 聚丙烯; 复合材料; 锥形量热仪

中图分类号: TQ327.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0032-05

Effects of OMMT on Properties of PP / IFR / OMMT Composites

Tian Qin^{1,2}, Luo Jiyong^{2,3}, Zhang Daohai^{2,4}, Yan Wei¹, Wang Kui¹, Qin Shuhao^{2,3}

(1. Guiyang University, Guiyang 550005, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China; 3. Guizhou University, Guiyang 550025, China; 4. Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract : Polypropylene (PP) was modified with intumescent flame retardant (IFR) as main flame retardant and organic montmorillonite (OMMT) as synergist. The flame retardant properties, mechanical properties and thermal stability of pure PP, PP / IFR composite and PP / IFR / OMMT composites were studied by horizontal-vertical burner, limiting oxygen index (LOI) test, cone calorimeter, universal tester, impact tester and thermogravimetric (TG) analysis. The results show that the flame retardant grade of PP / IFR composite reaches V-1 when the IFR content is 18wt% and the heat release rate (HRR), peak HRR (PHRR), total heat release (THR) of the composite decrease obviously compared with pure PP. When the total content of the flame retardants is 18wt%, the flame retardant grade of the PP / IFR / OMMT composite reaches V-0 and the HRR, PHRR and THR values are further reduced after adding OMMT. When the OMMT content is 1wt%, the LOI value of PP / IFR / OMMT composite is the maximum at 31.4% and the thermal stability is best, but excessive OMMT reduces the thermal stability of PP / IFR / OMMT composites. When the OMMT content is 1wt% or 2wt%, the flexural modulus of the PP / IFR / OMMT composite is higher than that of pure PP.

Keywords : organic montmorillonite ; intumescent flame retardant ; polypropylene ; composite ; cone calorimeter

聚丙烯 (PP) 因具有优异的耐化学腐蚀性能、绝缘性能、易加工成型、轻质等特点,被广泛用于汽车、电子电器、建材等领域^[1-3]。然而,纯 PP 极限氧指数 (LOI) 仅为 17%,极易燃烧,且在燃烧中伴随熔

融滴落物产生,加快火焰传播,安全隐患大。因此,为了扩大 PP 的应用领域,对 PP 的阻燃性能提出了更高要求。常用的 PP 阻燃剂为卤系阻燃剂^[4],但其在燃烧时产生大量烟雾及致命毒气,不利于人体健

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合成果 [2019]4022 号), 2019 年度贵阳市科学技术局-贵阳学院科技专项资金项目 (GYU-KYZ [2019-2020] PT24-08)

通讯作者: 秦舒浩, 研究员, 主要研究方向为无机纳米粒子的改性与聚合物共混 E-mail: qinshuhao@126.com

收稿日期: 2019-09-27

引用格式: 田琴, 罗继勇, 张道海, 等. OMMT 对 PP / IFR / OMMT 复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12) : 32-36.

Tian Qin, Luo Jiyong, Zhang Daohai, et al. Effects of OMMT on properties of PP / IFR / OMMT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12) : 32-36.

康。因此,使用无卤阻燃剂是 PP 阻燃材料的发展趋势。膨胀型阻燃剂(IFR)是一种无卤阻燃剂,以磷、氮系为主要成分,阻燃体系主要由碳源、酸源和气源等几部分组成^[5-6]。当聚合物材料受热分解时,产生具有脱水作用的焦磷酸和磷酸,致使多元醇炭化,并且和反应中生成的氮气和气源等不燃气体一起形成了一种多孔炭层,炭层膨胀发泡,固化和胶化覆盖在聚合物表面,起到隔热隔氧的作用,从而达到阻燃的目的^[7-8]。此外,IFR 燃烧时还具有低毒、低烟、无腐蚀性气体产生等特点。因此,IFR 成为了无卤阻燃剂领域的研究热点之一。

然而,将 IFR 用于聚合物阻燃时需要较大添加量才具有显著的阻燃效果,但 IFR 添加量过多将恶化基体的性能,为了既不恶化基体的性能又能使其达到阻燃效果,笔者引入环保价廉且具有片层结构的有机蒙脱土(OMMT)作为阻燃协效剂,将其添加到 PP/IFR 体系对 PP 基体进行阻燃,主要研究了 IFR 和 OMMT 总质量分数为 18% 时 OMMT 对 PP/IFR 阻燃体系阻燃性能的影响,为了便于分析比较,分别制备了纯 PP、PP/IFR 复合材料及三种不同 OMMT 含量的 PP/IFR/OMMT 复合材料体系,并对复合材料体系的阻燃机理和相关性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: HT03, 中国石化北京燕山石化有限公司;
IFR: TMEP-1000A, 烟台泰美新材料有限公司;
OMMT: I.44P, 北京怡蔚特化科技公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TSE-40 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80M3V 型, 无锡海天机械有限公司;

热重(TG)分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

锥形量热仪: FTT-007 型, 英国 FTT 公司;

LOI 测定仪: JF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

水平-垂直燃烧测定仪: SH5300 型, 广州信禾电子设备有限公司;

微型控制万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思技术有限公司。

1.3 PP/IFR/OMMT 复合材料的制备

将 PP、IFR 和 OMMT 在 80℃ 鼓风干燥烘箱中

干燥 8 h, 将烘干的原料分别按一定配比加入双螺杆挤出机中在 200℃、270 r/min 条件下挤出, 将挤出的粒料在 80℃ 鼓风干燥烘箱中干燥 8 h, 随后在 210℃ 温度下注塑成标准试样。

制备的复合材料体系包括 PP/18%IFR, PP/17%IFR/1%OMMT, PP/16%IFR/2%OMMT, PP/15%IFR/3%OMMT (IFR 和 OMMT 前面的百分数分别表示两者在复合材料体系中的质量分数)。将纯 PP 及上述四种复合材料体系在图表中的编号分别记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]。

1.4 测试与表征

LOI 按 GB/T 2406-2008 测试;

垂直燃烧试验按 GB/T 2408-2008 进行, 试样厚度为 3.2 mm;

锥形量热仪测试(CCT)按 ISO 5660-2002 进行, 热流强度为 50 kW/m², 试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 6 mm;

TG 分析: 气氛为氮气, 氮气流量为 60 mL/min, 从室温升至 700℃, 升温速率为 20 min/℃;

拉伸和弯曲强度按 GB/T 1040-2008 测试, 测试速率分别为 50 mm/min 和 2 mm/min, 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1979 测试, 缺口深度为 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 PP/IFR/OMMT 复合材料的阻燃性能

(1) 垂直燃烧性能和 LOI 分析。

PP/IFR/OMMT 复合材料的垂直燃烧性能和 LOI 见表 1。

表 1 PP、PP/IFR 与 PP/IFR/OMMT 复合材料的

垂直燃烧性能和 LOI

材料 编号	垂直燃烧性能 (3.2 mm)			LOI/%
	(t_1/t_2) ¹⁾ /s	是否点燃	是否滴落 阻燃等级	
1 [#]		是	是	18.8
2 [#]	2.1 / 1.9	否	是	26.6
3 [#]	1.5 / 1.4	否	否	31.4
4 [#]	1.2 / 1.1	否	否	30.2
5 [#]	1.2 / 1.3	否	否	30.8

注: 1) t_1, t_2 ——垂直燃烧试验中的第一次与第二次燃烧时间。

从表 1 可以看出, 当 IFR 的质量分数为 18% 时, 复合材料的阻燃等级达到 V-1 级, LOI 值较纯 PP 显著提高, 由纯 PP 的 18.8% 提高到 29.6%, 这可能是由于 IFR 阻燃剂在 PP 基体中具有较强的凝聚相阻燃的作用, 且燃烧中 IFR 与 PP 基体作用起到脱水炭化抑制、阻隔聚合物进一步加热分解, 以及较好削弱聚合物基体融滴的缘故。由表 1 可知, 再

添加 OMMT 后复合材料的阻燃等级进一步提高,达到 V-0 级,且当 IFR 质量分数为 17%,OMMT 质量分数为 1% 时 LOI 值最大,为 31.4%,该组分中 OMMT 的协效阻燃效果最佳,这可能是由于 OMMT 的片状硅酸盐纳米结构在基体燃烧时发挥了阻隔作用,且促进了具有传质和传热屏障的有机碳层形成的缘故。

(2) CCT 结果分析。

借助 CCT 进一步研究了 PP/IFR 与 PP/IFR/OMMT 复合材料的燃烧性能^[9],测试结果见图 1 和表 2。随时间增加,热释放速率(HRR)的变化如图 1a 所示,总释放热(THR)的变化如图 1b 所示,质量损失速率(MLR)的变化如图 1c 所示,有效燃烧热(EHC)的变化如图 1d 所示。

图 1a 表明,纯 PP 的 HRR 较高,添加 IFR 后显著降低,添加 OMMT 后复合材料的 HRR 进一步降低,这表明 OMMT 对 PP/IFR 体系具有较好的协效阻燃效果,表 2 的测试结果也表明添加 OMMT 后复合材料的点燃时间(TTI)增加且 HRR 峰值(PHRR)降低,即添加的 OMMT 起到了降低 PHRR 的效果,这主要归因于 OMMT 片层发挥的阻隔作用。

图 1b 和表 2 相关数据表明,纯 PP 的 THR 值较高,添加 IFR 后显著降低,添加 OMMT 后复合材料的 THR 值进一步降低。图 1c 表明,纯 PP 的 MLR 较高,添加 IFR 后显著降低,添加 OMMT 后复合材料的 MLR 进一步降低。这可能是由于 IFR 具有的凝聚相阻隔作用以及 OMMT 所具有的阻隔作用可以抑制火焰,从而导致不完全燃烧的成分数量增加所致。

同时表 2 表明 PP/IFR 复合材料及 PP/IFR/OMMT 复合材料的平均 HRR(av-HRR)和平均 EHC(av-EHC)均为负值,这可能是由于 IFR 具有较好的成炭作用,使得 PP 在燃烧过程中形成了隔热、隔氧的多孔炭层,以及通过加热后 IFR 分解可吸收热量极大减缓或中断了材料的热释放进程缘故^[9-11]。添加 OMMT 后 av-HRR 和 av-EHC 均有所降低,这可能是因为 OMMT 可降低气相组分中有效燃烧组分的含量,提高了复合材料的凝聚相阻燃性能。

此外,由表 2 可以看出,纯 PP 的总生烟率(TSR)较高,添加 IFR 后显著降低,进一步添加 OMMT 后复合材料的 TSR 有一定程度的增大,这可能是由于 OMMT 自身所具有的阻隔作用抑制了可燃性气体的燃烧,从而提高了复合材料的 TSR。

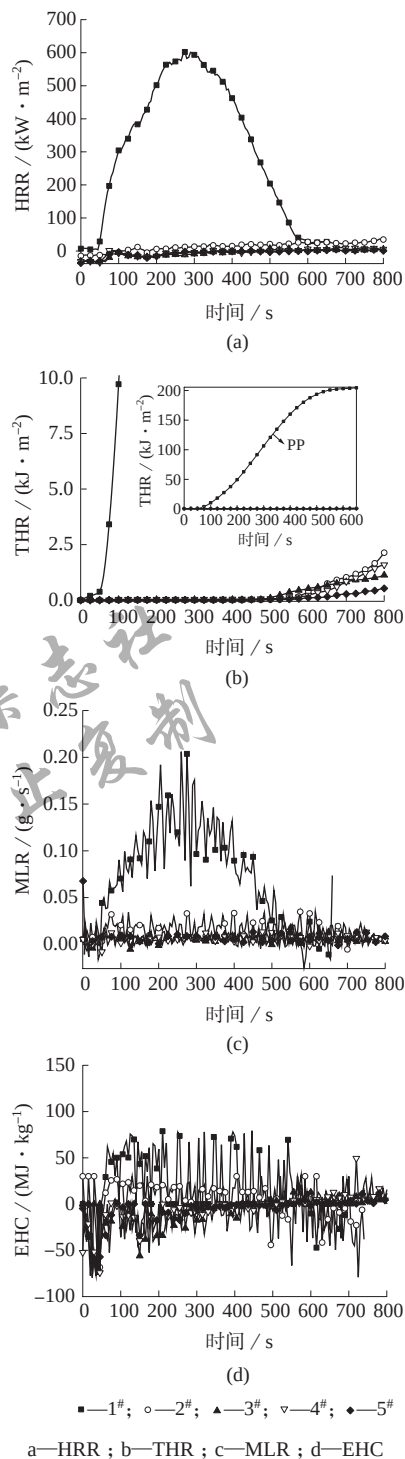


图 1 PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料的 CCT 曲线

表 2 PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料的 CCT 数据

材料 编号	TTI/ s	PHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	av-HRR/ (kW·m ⁻²)	av-EHC/ (MJ·Kg ⁻¹)	TSR/ (m ² ·m ⁻²)
1 [#]	37	602.33	203.89	333.60	33.68	2272.82
2 [#]	33	13.43	5.6	-9.97	-14.35	17.4
3 [#]	56	8.9	2.0	-12.89	-20.31	37.7
4 [#]	51	10.45	3.7	-10.47	-15.24	43.6
5 [#]	53	6.58	1.1	-10.70	-15.42	48.9

经 CCT 的 PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料燃烧后的形貌如图 2 所示。图 2 表明,添加 IFR 后复合材料的表面形成了较致密的炭层,但炭层有较明显的大裂纹,进一步添加 OMMT 后炭层的大裂纹变得不明显,这可能是由于 OMMT 的添加可促进较多的不可燃性无机硅、铝、镁等元素在炭层表面沉积,可在一定程度上提高炭层的致密度。这进一步表明 OMMT 可有效地协同 IFR 阻燃 PP,显著提高 PP 基体的阻燃性能。

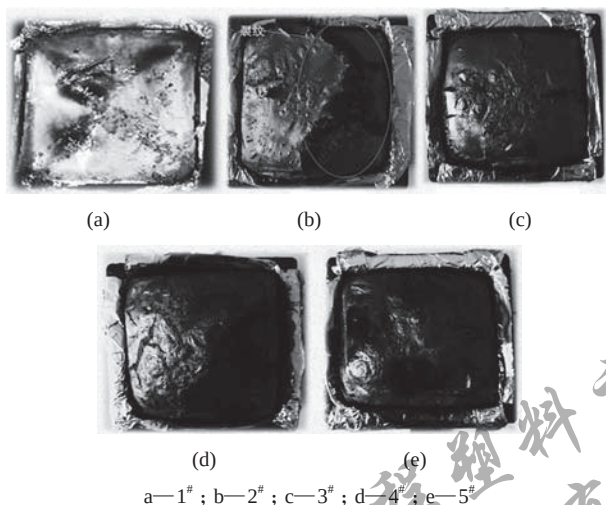


图 2 PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料的燃烧形貌

2.2 PP/IFR/OMMT 复合材料的力学性能

PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料的力学性能测试结果如图 3 所示。图 3a 表明,添加 IFR 的复合材料拉伸强度和缺口冲击强度较纯 PP 降低,添加 OMMT 后复合材料的拉伸强度继续降低,冲击强度在 OMMT 质量分数为 1% 和 2% 时有所提高,但仍比纯 PP 低,这可能是由于 IFR 和 OMMT 在 PP 基体中分散不均而引起应力集中所致。图 3b 表明,添加 IFR 的复合材料的弯曲强度较纯 PP 降低,添加 OMMT 后复合材料弯曲强度进一步降低,这也可能是由于 IFR 和 OMMT 在 PP 基体中分散不均而引起应力集中所致。而添加 IFR 后复合材料的弯曲弹性模量较纯 PP 升高,进一步添加 OMMT 后复合材料的弯曲弹性模量降低,这可能是由于 IFR 有刚性粒子的作用使 PP 基体的弯曲弹性模量提高,而添加的 OMMT 可能有部分在 PP 基体中聚集从而使复合材料的弯曲弹性模量降低,且 OMMT 添加量越大复合材料的弯曲弹性模量降低越多,但在 OMMT 质量分数不超过 2% 时,复合材料的弯曲弹性模量高于纯 PP。

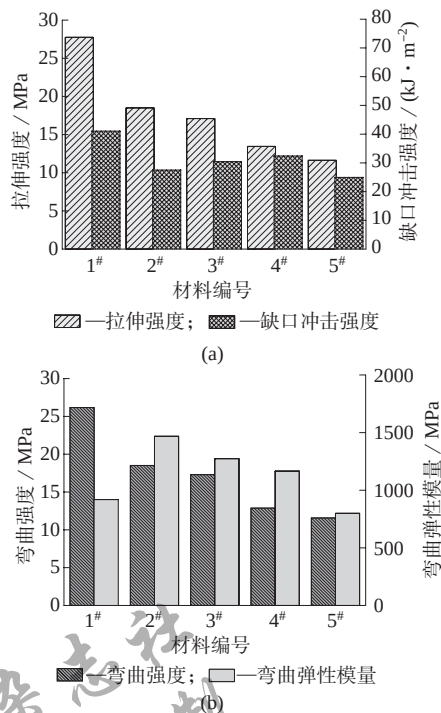


图 3 PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料的力学性能

2.3 PP/IFR/OMMT 复合材料的热稳定性

PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料的 TG 测试结果见图 4 和表 3。

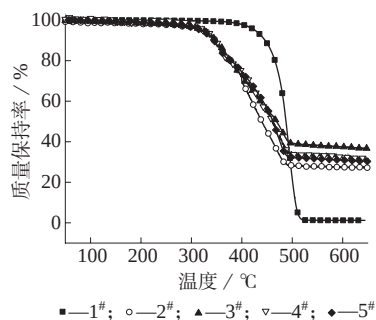


图 4 PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料的 TG 曲线

表 3 PP, PP/IFR 及 PP/IFR/OMMT 复合材料的 TG 测试数据

材料编号	$T_{5\%}$ / °C	T_{max} / °C	R_{max} / (% · °C ⁻¹)	650°C 残炭率 / %
1#	425.91	493.42	2.3400	1.207
2#	324.36	458.74	0.4863	27.14
3#	322.74	480.97	0.4729	36.79
4#	327.72	473.34	0.6119	31.50
5#	318.30	470.83	0.7344	30.28

注: $T_{5\%}$ 为质量损失为 5% 时的温度; T_{max} 为分解速率最大时的温度; R_{max} 为最大分解速率。

图 4 和表 3 结果表明,添加 IFR 后 PP 基体的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 和最大分解速率温度 (T_{max}) 降低,且 PP/IFR 复合材料的残炭率较纯 PP 从 1.207% 升至 27.14%,添加 1% 的 OMMT 后复合材料的 T_{max} 和残炭率进一步提高,这可能是由于

OMMT与IFR协同作用的缘故^[12]。然而,随着OMMT添加量的增加,复合材料的残炭率和 $T_{\max}$ 降低,而最大分解速率($R_{\max}$)递增。综合来看,PP/17%IFR/1%OMMT复合材料热稳定性最佳,与PP/18%IFR相比,残炭率增加了9.65%,但OMMT添加量过大复合材料的残炭率降低,这可能是当OMMT添加量达到一定值时,其与IFR之间存在一定的反协效性,使得复合材料放热峰值温度提高,放热量增大,促使IFR在较高的温度时发生热分解,生成可燃性挥发物,在一定程度上降低了阻燃性能,这与相关文献报道类似^[13-15]。

3 结论

(1) 在PP中添加IFR可较有效地抑制PP的燃烧,IFR质量分数为18%时,PP/IFR复合材料的阻燃等级达到V-1级,LOI达到26.6%。IFR可显著降低PP的HRR,PHRR和THR。

(2) OMMT和IFR协同作用可显著提高PP基体的阻燃性能,添加OMMT后PP/IFR/OMMT复合材料的阻燃等级达到V-0级,当OMMT质量分数为1%时,PP/IFR/OMMT复合材料的LOI值最大,为31.4%,进一步增加OMMT添加量,LOI值下降。添加OMMT后复合材料的HRR,PHRR,THR进一步降低。

(3) 添加IFR后PP的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度降低,弯曲弹性模量提高,进一步添加OMMT后复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量降低,但当OMMT质量分数不超过2%时,缺口冲击强度较PP/IFR复合材料略有提高,弯曲弹性模量高于纯PP。

(4) IFR的添加使PP的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 降低,且PP/IFR复合材料的残炭率较纯PP从1.207%升至27.14%,进一步添加OMMT后复合材料的 $T_{\max}$ 和残炭率进一步提高,当OMMT质量分数为1%时,PP/IFR/OMMT复合材料的热稳定性最佳,但过多的OMMT反而降低了PP/IFR/OMMT复合材料的热稳定性。

参考文献

- [1] 李彬,谢静雅,付丹.长玻纤增强PP材料在汽车上的应用[J].时代汽车,2017(24):78-79.
Li Bin, Xie Jingya, Fu Dan. Application of long glass fiber reinforced PP materials in automobiles[J]. Times Auto, 2017(24):78-79.
- [2] Yin H, Sypaseuth F D, Schubert M, et al. Routes to halogen-free flame-retardant polypropylene wood plastic composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(1):187-202.
- [3] Huang P, Wu F, Pang Y, et al. Enhanced dispersion, flame retardancy and mechanical properties of polypropylene/intumescent flame retardant composites via supercritical CO₂ foaming followed by defoaming[J]. Composites Science and Technology, 2019, 171:282-290.
- [4] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering R, 2009, 63:100-125.
- [5] 王迪,姚泽昊,朱文利,等.膨胀型阻燃剂对聚丙烯阻燃改性的研究进展[J].塑料科技,2017,45(12):61-69.
Wang Di, Yao Zehao, Zhu Wenli, et al. Research progress of intumescent flame retardant for modification of polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(12):61-69.
- [6] 陈晓平,张胜.膨胀阻燃体系概述[J].中国塑料,2010,24(10):1-8.
Chen Xiaohu, Zhang Sheng. Review of intumescent flame retardants[J]. China Plastics, 2010, 24(10):1-8.
- [7] Gang B, Guo C, Li L. Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites[J]. Construction & Building Materials, 2014, 50(1):148-153.
- [8] 刘定福,梁基照.聚丙烯膨胀阻燃改性研究进展[J].塑料科技,2010,38(3):115-119.
Liu Dingfu, Liang Jizhao. Progress in modification research of intumescent flame retardant for polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(3):115-119.
- [9] Li Shaoxiang, Zhou Yue, Cheng Jiaji, et al. Mechanical property improvement and fire hazard reduction of ammonium polyphosphate microencapsulated in rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019. doi:10.1002/app.48307.
- [10] Pallmann J, Ren Yuan-lin, Mahltig B, et al. Phosphorylated sodium alginate / APP / DPER intumescent flame retardant used for polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science. doi:10.1002/app.47794.
- [11] Nasir K M, Sulong N H R, Fateh T, et al. Combustion of waterborne intumescent flame-retardant coatings with hybrid industrial filler and biofiller[J]. Journal of Coatings Technology and Research. doi:10.1007/s11998-018-0136-6.
- [12] Meinier R, Sonnier R, Zavaleta P, et al. Fire behavior of halogen-free flame retardant electrical cables with the cone calorimeter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342:306-316.
- [13] Niu Lei, Xu Jianlin, Kang Chenghu, et al. Influence of nano-Sb₂O₃ particles on mechanical properties of PBT flame retardant composites[J]. Ferroelectrics, 2019, 546(1):148-157.
- [14] Yong T, Yuan H, Wang S, et al. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in polypropylene-layered silicate nanocomposites[J]. Polymer International, 2010, 52(8):1396-1400.
- [15] 陆春谊,周全,庞锦英,等. TG-MS联用技术研究膨胀阻燃聚丙烯的热降解机理[J].塑料科技,2018,46(1):26-31.
Lu Chunyi, Zhou Quan, Pang Jinying, et al. Study on pyrolysis mechanism of intumescent flame retardant PP with TG-MS technique[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(1):26-31.