

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.002

热氧老化对无卤膨胀阻燃 PP/LGF 复合材料性能的影响^{*}

慈书亭¹, 郭建兵², 何敏¹, 张景中¹, 张道海², 吴斌²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 用熔融共混法制备了膨胀阻燃剂填充长玻纤增强聚丙烯 (PP/LGF) 复合材料, 并采用热烘箱老化法, 研究了 140℃ 条件下不同热氧老化时间对复合材料热氧老化性能的影响。通过热分析、锥形量热、极限氧指数、垂直燃烧测试对其热解和燃烧性能进行了研究。结果表明, 随着老化时间的延长, PP/LGF 复合材料的极限氧指数值明显提高, 且垂直燃烧等级基本保持不变; 并且复合材料的热释放速率峰值、热释放速率平均值和总热释放速率值不断增加。热氧老化对 PP/LGF 复合材料的最大热失重速率所对应的温度无太大影响, 但却显著降低了复合材料的起始分解温度。

关键词: 长玻纤增强聚丙烯; 无卤阻燃; 燃烧性; 复合材料; 热氧老化

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0006-05

Study of Thermal-oxidative Aging on Properties of Halogen-free PP/LGF Composites

Ci Shuting¹, Guo Jianbing², He Min¹, Zhang Jingzhong¹, Zhang Daohai², Wu Bin²

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The composite based on long glass fiber reinforced polypropylene (PP/LGF) filled with intumescent flame retardant were prepared by melt blending. The thermal-oxidative aging properties of the composite with different thermal exposure time at 140 °C were studied by means of oven heating. Their thermal degradation mechanism and combustion properties were investigated by thermal gravimetry, cone calorimetry, limited oxygen index (LOI), and UL 94 tests. The test results show that LOI of PP/LGF composite increase significantly and vertical burning rating nearly remain unchanged as the aging time lasted; what's more, the first peak and mean value of heat release rate and total heat release rate increase. Meanwhile, the temperature corresponding to maximum heat loss rate nearly remain unchanged but initial decomposition temperature decrease significantly after thermal oxidative aging.

Keywords: long glass fiber reinforced PP; halogen-free flame retardant; combustion behavior; composite; thermal-oxidative aging

聚丙烯 (PP) 是通用塑料中的第三大品种, 具有优良的综合性能和广泛的应用。但是作为结构材料, 其制品力学强度低、成型收缩率大、易发生熔体破裂, 对缺口十分敏感等缺点大大限制了 PP 的应用^[1]。玻璃纤维增强聚合物基复合材料具有质轻、高比强度、高刚性以及成本低等优点, 这使得玻纤增强复合材料成为研究热点^[2]。长玻璃纤维增强材料指的是长度在 5 mm 以上玻璃纤维增强的复合材料。相比于短玻纤增强材料, 长玻纤增强材料适用于要求更高的场合, 目前在我国还处于研制阶段, 具有较好的应用前景^[3]。

但由于玻璃纤维的“烛芯效应”, 长玻纤增强聚丙烯 (PP/LGF) 复合材料比 PP 更易燃, 极限氧指数 (LOI) 低且发热量大, 燃烧时易产生熔融滴落, 从而带来极大的火灾危险性。对 PP/LGF 复合材料进行阻燃改性的添加型阻燃剂主要有卤素化合物和金属氢氧化物。卤系阻燃剂具有优良的阻燃性能, 但遇火会产生有毒的腐蚀性气体和大量的烟雾, 所

^{*} 国家科技支撑计划项目 (2013BAF07B00), 贵州省科技计划项目 (黔科合 GY 字 [2013]3026)

联系人: 郭建兵, 副研究员, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2014-06-05

以卤系阻燃剂的应用受到限制^[4-5]。金属氢氧化物具有良好的阻燃效果,但是添加量大,对材料的力学性能有很大的影响。无卤膨胀阻燃剂(IFR)受热燃烧时低烟、无卤、无熔滴产生,并且具有阻燃效率高优点,被认为是未来阻燃研究的发展方向,因而被大量地使用^[6]。罗兴等^[7]利用IFR阻燃PP/LGF复合材料,探讨了添加不同用量的IFR对材料性能的影响。认为IFR显著提高了复合材料的阻燃性能,并且降低了复合材料的热释放速率峰值(PHRR)、热释放速率平均值(MHRR)、总热释放速率(THR)和燃烧性。

同时,高分子材料在加工、储存和应用中,会接触空气、水、紫外线等环境,材料的性能会发生劣变,如泛黄、失去光泽、表面龟裂粉化及力学性能大幅度下降,这种现象称为高分子材料的老化。应用在汽车工业和家电领域的PP/LGF复合材料在使用过程中一般会受到热和氧的攻击。由于基体PP主链上带有叔碳原子,其氢原子容易被氧夺取,引发PP的链降解反应,使其各项基本性能逐渐丧失,大大限制了其应用领域^[8]。因此,开展膨胀阻燃PP/LGF复合材料的热氧老化研究对丰富PP/LGF复合材料热氧老化理论及促进其改性技术进步具有重要意义^[9-10]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:熔体流动速率为100 g/(10 min),韩国SK公司;

LGF:直径11 mm,贵州凯科特材料有限公司;

IFR:EPFR-100D,北京星贝达化工材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:CTE35型,南京科倍隆科亚机械制造有限公司;

注塑成型机:CJ80MZ2 NC II型,震德塑料机械厂;

数字鼓风干燥箱:GZX-9240 ME型,上海博迅实业有限公司;

水平-垂直燃烧试验仪:SH5300型,广州信禾电子设备有限公司;

LOI测试仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

热分析仪:Q50型,美国TA公司;

锥形量热仪:英国Fire Testing Technology公司。

1.3 PP/LGF复合材料的制备

将IFR和PP放于80℃的干燥箱里6 h,按 $m(\text{IFR}):m(\text{PP})=3:2$ 均匀混合后由同向双螺杆挤出机熔融挤出,料条经冷却、切粒制得膨胀阻燃剂母粒;将阻燃剂母粒干燥后与50%玻纤含量的PP/LGF复合材料均匀混合,使体系中玻纤的质量分数为20%,并注塑成标准样条,各组分质量比为 $\text{LGF}:\text{PP}:\text{IFR}=20:60:20$ 。其中,双螺杆挤出机的加工温度为:170,180,190,200,210,210℃;喂料频率为20.4 r/min;注射温度为230℃。

将上述制备的PP/LGF复合材料试样放置在鼓风干燥箱内,温度控制在 $(140 \pm 1)^\circ\text{C}$ 范围内,并保证空气流通,每隔10 d取一次试样。

1.4 性能测试

垂直燃烧性能测定:按照GB/T 2408-1996标准,试样尺寸为长 (125 ± 3) mm,宽 (13.0 ± 0.2) mm,厚 (3.0 ± 0.2) mm。

LOI:按照GB/T 2406-1993,试样尺寸为长 (80 ± 5) mm,宽 (10 ± 0.5) mm,厚 (4 ± 0.25) mm。

热失重(TG)分析:取测试样约8 mg,在氮气氛围下,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 750°C 。

锥形量热仪分析:按照ISO 5660标准,在锥形量热仪上进行性能分析,热流强度为 $50 \text{ kW}/\text{m}^2$,样板尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 热氧老化时间对PP/LGF复合材料阻燃性能的影响

图1为不同热氧老化时间下PP/LGF复合材料的LOI测试图。当热氧老化时间分别为0,10,20,30,40,50 d时,试样分别标记为1[#],2[#],3[#],4[#],5[#],6[#]。并将PP/LGF复合材料的LOI和垂直燃烧性能测试结果列于表1。

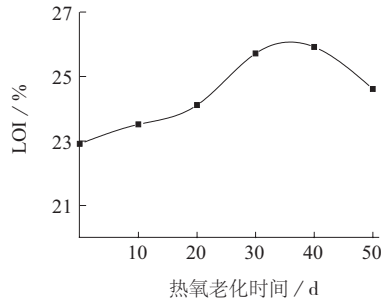


图1 热氧老化时间对PP/LGF复合材料LOI的影响

从表1可以看出,未老化试样达到了垂直燃烧(UL-94)测试的FV-0级但LOI值并不高,仅为22.9%。但是随着热氧老化时间的延长,试样的LOI

值呈现出上升的趋势。当老化时间为 40 d 时,试样的 LOI 值增加到 25.9%。这主要是由于阻燃剂的迁移效应,在热氧老化过程中,阻燃剂会向试样表面迁移,使材料在 LOI 与 UL-94 等仅需小范围的测试中,通过膨胀阻燃剂特有的阻燃机理促进基体 PP 迅速成炭,愈发致密的炭层覆盖在试样表面,隔热、隔氧,从而抑制火焰的蔓延,起到固相阻燃的作用,保护未燃区域和 PP 基体^[11]。在垂直燃烧测试中,无论试样老化与否,试样均无熔融滴落物产生。这主要是因为随机分布在基体中的玻璃纤维会出现相互缠结,在聚合物燃烧时,这种结构起到了对树脂基体支撑的作用^[12]。随着热氧老化时间的延长,试样的垂直燃烧等级表现出稍有下降的趋势。

表 1 不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 LOI 和燃烧性能

项目	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
LOI/%	22.9	23.5	24.1	25.7	25.9	24.6
垂直燃烧等级	FV-0	FV-0	FV-1	FV-1	FV-1	FV-1

2.2 热氧老化时间对 PP/LGF 热稳定性的影响

图 2,3 分别是不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 TG 和 DTG 曲线,表 2 为 TG 分析结果。

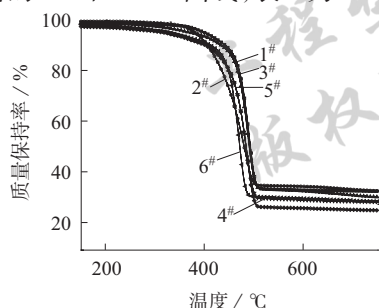


图 2 不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 TG 曲线

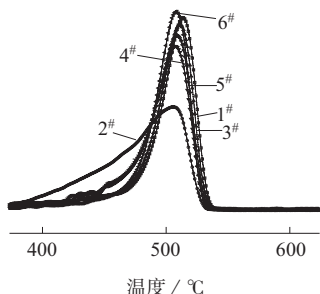


图 3 不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 DTG 曲线

表 2 不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 TG 数据

项目	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
$T_{5\%}^{1)}/^{\circ}\text{C}$	408.2	385.5	389.3	348.4	334.5	339.3
$T_{\max}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	489.9	482.3	487.4	483.7	484.9	484.4

注:1) $T_{5\%}$ 表示质量损失率为 5% 时的温度;2) $T_{\max}$ 表示最大质量损失速率时的温度。

从图 2 及表 2 中可见,不同老化处理时间的 PP/LGF 复合材料有不同的热失重曲线。IFR 阻燃剂与基体 PP 的热分解温度区域接近,因此不同老化时间的 PP/LGF 复合材料均只存在一个最大热分解峰。未老化试样在 408.2℃开始分解,在 489.9℃左右质量损失最大,大约在 510℃结束整个分解过程。在经热氧老化 10 d 后,PP/LGF 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 与未老化试样相比,分别降低了 22.7℃和 7.6℃。说明热氧老化后基体分解温度提前,降低了 PP/LGF 复合材料的热稳定性。这主要是由于基体 PP 链上存在着大量不稳定的叔碳原子,在高温和有氧的条件下,只需要很小的能量就可以将叔碳原子上的氢脱除,脱掉氢后叔碳自由基成为起始的活性中心,从而使分子发生断链^[13-14],另一方面,热氧老化过程中,IFR 阻燃剂内小分子物质发生分解,从而使复合材料的热稳定性下降。

在经热氧老化 50 d 后,PP/LGF 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 与未老化试样相比,分别降低了 68.9℃和 5.5℃;与老化 10 d 时相比, $T_{5\%}$ 变化明显, $T_{\max}$ 变化并不大。说明热氧老化对 PP/LGF 复合材料的热稳定性无太大影响,对复合材料的起始分解温度影响较大。

2.3 热氧老化时间对 PP/LGF 复合材料燃烧性能的影响

锥形量热仪是火灾科学领域中先进的测热仪器,是一种评价材料燃烧性能的有效方法,可用于材料定量燃烧分析,在材料设计、材料评价和火灾预防等方面具有重要的参考价值^[15]。锥形量热仪不仅可以测试材料燃烧过程中的热释放速率(HRR)和 PHRR,同时还可以测出材料的 THR 等燃烧参数,能够综合评价材料的燃烧性能,利用这些数据可以对材料的阻燃性能、降解行为、抑烟作用等进行综合研究。

图 4 和表 3 分别为在 50 kW/m² 辐照下,不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 HRR 曲线及其数据。锥形量热仪是基于耗氧原理来测试材料燃烧过程中的 HRR, PHRR 和 THR 等阻燃参数。PHRR 是反映火灾危险性很重要的一个参数^[16],PHRR 值越大,材料在火灾中的危险性就越大^[17]。

由图 3 可知,未老化试样被点燃后迅速燃烧,并且 HRR 曲线有两个峰值,且峰值变化明显,分别是 110.47 kW/m² 和 100.84 kW/m²,第二个峰值明显比第一个峰值低,这是属于玻璃纤维增强复合

材料特有的燃烧现象^[18]。第一个峰出现的原因主要是试样表面的 PP 与膨胀阻燃剂的分解和燃烧,而第二个峰则是由熔融降解区下方的 PP 基体的燃烧引起的。与未老化试样相比,老化试样的第一个 PHRR 较高;且随着热氧老化时间的延长,第一个 PHRR 值逐渐增加。这是由于热氧老化时间的延长,复合材料的热稳定性下降以及膨胀阻燃剂的分解致使其阻燃效率下降,使得随着热氧老化时间的延长,PP/LGF 复合材料的第一个 PHRR 总体上呈现上升的趋势。在热氧老化过程中 MHRR 呈现不断增大的趋势,这与老化过程中膨胀阻燃剂的分解有关。

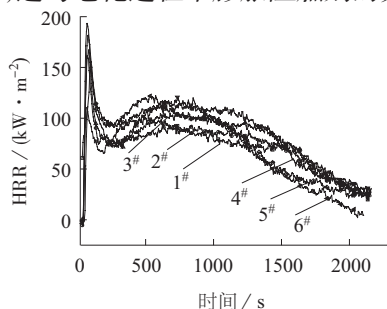


图 4 不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 HRR 曲线

表 3 不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的热释放速率

项目	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
PHRR/(kW·m ⁻²)	110.47	172.66	167.30	156.23	193.31	181.88
MHRR/(kW·m ⁻²)	79.21	81.02	87.13	90.99	84.89	85.52
THR/(MJ·m ⁻²)	102.69	106.43	112.45	120.83	122.63	126.88

图 5 为不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 THR 曲线。

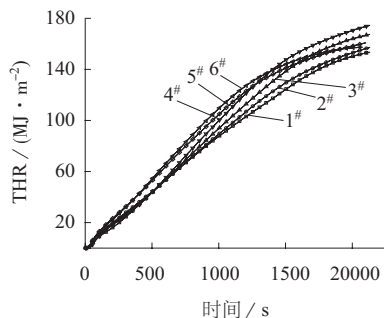


图 5 不同热氧老化时间下 PP/LGF 复合材料的 THR 曲线

从图 5 和表 3 可以看出,未老化试样的 THR 值明显低于其它试样。随着热氧老化时间的延长,试样的 THR 值呈现出上升的趋势。

3 结论

(1) 经过热氧老化处理后的 PP/LGF 复合材料与未老化试样相比,随着热氧老化时间的延长,试样的 LOI 值呈现出上升的趋势,垂直燃烧等级基本保持不变。

(2) 热氧老化降低了 PP/LGF 复合材料的热稳定性性能。在经热氧老化 50 d 后,与未老化试样相比,PP/LGF 复合材料的 $T_{5\%}$ 降低了 68.9℃; $T_{\max}$ 降低了 5.5℃。热氧老化对 PP/LGF 复合材料的热稳定性无太大影响,对复合材料的 $T_{5\%}$ 影响较大。

(3) 锥形量热仪测试结果表明,PP/LGF 复合材料经过热氧老化处理后,与未老化试样相比,老化试样的第一个 PHRR 较高;且随着热氧老化时间的延长,第一个 PHRR 值和 MHRR 值总体上有逐渐增加的趋势,THR 值呈现不断增大的趋势。

参考文献

- [1] 倪礼忠,周权.高性能树脂基复合材料[M].上海:华东理工大学出版社,2010:186-193.
Ni Lizhong, Zhou Quan. Resin matrix composites of high performance[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2010:186-193.
- [2] Thomason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene:5. Injection moulded long and short fibre PP[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002, 33(12):1 641-1 652.
- [3] 咸贵军,益小苏,卢晓林,等.长玻璃纤维/聚丙烯复合材料粒料注塑制品的拉伸强度[J].复合材料学报,2001,18(2):41-45.
Xian Guijun, Yi Xiaosu, Lu Xiaolin, et al. Tensile properties of injection molded long glass fiber reinforced polypropylene parts[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(2):41-45.
- [4] 于莉,程新建,王艳飞,等.聚丙烯阻燃化的研究进展及发展趋势[J].合成树脂及塑料,2003(20):55-59.
Yu Li, Cheng Xinjian, Wang Yanfei, et al. Progress in studies on and development trend of flame-retardancy of polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2003(20):55-59.
- [5] Levchik S V, Levchik G F, Balabanovich A I. Mechanistic study of combustion performance and thermal decomposition behavior of nylon 6 with added halogen-free fire retardants [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996(54):217-222.
- [6] Camino G. Performance and mechanisms of fire retardants in polymers a review [J]. Polymer Degradation and Stability, 1988(20):271-294.
- [7] 周登凤,罗兴,何敏,等.无卤膨胀阻燃长玻纤增强聚丙烯性能研究[J].工程塑料应用,2013,41(9):28-32.
Zhou Dengfeng, Luo Xing, He Min, et al. Research on properties of long glass fiber reinforced polypropylene with halogen-free intumescent flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(9):28-32.
- [8] Silviu J, Radu S, Traian Z, et al. Chemiluminescence of isotactic polypropylene induced by photo-oxidative degradation and natural weathering[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102:4 623-4 629.
- [9] 钱欣,郑荣华,蔡鹏.聚丙烯的热氧老化及其影响因素[J].浙江

- 工业大学学报,2002,30(5):475-480.
- Qian Xin, Zheng Ronghua, Cai Peng. Thermal oxidative aging and thermal stabilization of polypropylene[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2002, 30(5):475-480.
- [10] Pandey J K, Reddy K R, Kumar A P, et al. An overview on the degradability of polymer nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(2):234-250.
- [11] 张翔, 张帆. 新型磷-氮膨胀阻燃剂在改性聚丙烯中的应用研究 [J]. 中国塑料, 2012, 26(4):92-96.
- Zhang Xiang, Zhang Fan. Study on application of novel p-n intumescent flame retardant in polypropylene[J]. China Plastics, 2012, 26(4):92-96.
- [12] 左晓玲, 张凯舟, 邵会菊. 阻燃型 LGF/PA6 复合材料的制备及阻燃机理研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(6):103-108.
- Zuo Xiaoling, Zhang Kaizhou, Shao Huiju. Preparation and flame-retardant mechanism of flame retarded LGF/PA6 Composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6):103-108.
- [13] 周大纲, 谢鸽成. 塑料老化与防老化技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社. 1998.
- Zhou Dagang, Xie Gecheng. Plastic aging and anti-aging technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998.
- [14] Tidjani A. Photo oxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(13):2 497-2 503.
- [15] 舒中俊, 徐晓楠, 李响. 聚合物材料火灾燃烧性能评价 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 61-62, 44-83, 175-197.
- Shu Zhongjun, Xu Xiaonan, Li Xiang. Performance evaluation of polymeric materials fire combustion[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2007, 61-62, 44-83, 175-197.
- [16] Zanetti M, Bracco P, Costa L. Thermal degradation behaviour of PE / clay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85:657-665.
- [17] 王庆国, 张军, 周宇, 等. 几种热塑性塑料的燃烧行为研究 [J]. 中国塑料, 2002, 16(12):55-59.
- Wang Qingguo, Zhang Jun, Zhou Yu, et al. Investigation on combustion behavior of various thermoplastics[J]. China Plastics, 2002, 16(12):55-59.
- [18] Zhang J, Silcock G W H, Shields T J. Study of the combustion and fire retardancy of polyacrylonitrile and its copolymers by using cone calorimetry[J]. Journal of Fire Sciences, 1995, 13(2):141-161.

欢迎订阅 2014 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2014 年定价 15 元/期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2014 年定价 15 元/期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2013 年底共 41 卷 290 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2013 年底

共 22 卷 96 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位: 济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>