

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.004

聚磷酸铵阻燃聚乳酸 / 竹粉复合材料的性能研究^{*}

凌启飞, 李新功

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要: 利用聚磷酸铵 (APP) 作为阻燃剂与竹粉 (BF)、聚乳酸 (PLA) 共混, 经模压成型工艺制备阻燃 PLA/BF 复合材料, 并对该复合材料的性能进行了测试与表征。结果表明, 随着 APP 添加量的增加, 复合材料的力学性能有所降低, 但下降的幅度并不明显, 而复合材料的热稳定性和质量保持率得到提升; 另外, 添加 APP 对复合材料燃烧过程中热量的释放产生了明显的抑制作用, 复合材料的燃烧热释放速率下降了近一半, 平均只有约 150 kW/m^2 , 但同时也一定程度增加了复合材料的生烟量。综合比较, 当 APP 的质量分数为 20% 时, 复合材料具有最佳的性能。

关键词: 竹粉; 聚乳酸; 聚磷酸铵; 力学性能; 阻燃抑烟性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0020-05

Study on the Properties of Ammonium Polyphosphate Flame Retardant Polylactic Acid / Bamboo Flour Composites

Ling Qifei, Li Xingong

(College of Materials Science & Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China)

Abstract : APP was used as flame retardant for blending with bamboo flour and polylactic acid, the flame retardant polylactic acid / bamboo flour composite was prepared by moulding technology, and the performance of the composites was tested and characterized. The results show that the mechanical properties of composite decrease with the increase of APP content, but the extent is not obvious, and the thermal stability and mass retention rate of the composites increase. Moreover, the heat release of the composites during the combustion is inhibited obviously by APP, nearly half of the heat release rate of the composites is decreased, the average only about 150 kW/m^2 , but also the smoke level of the composites is increased. Through the comprehensive comparison, when the mass fraction of APP is 20%, the composites has the optimal performance.

Keywords : bamboo flour ; polylactic acid ; ammonium polyphosphate ; mechanical property ; flame retardancy and smoke inhibition property

近年来, 木塑复合材料作为一种新型功能材料, 其发展势头方兴未艾^[1-4]。然而, 我国日益紧缺的森林资源及废旧塑料无法自然降解造成的环境污染均不同程度地限制了该类材料的发展。利用竹材加工剩余物制成的竹粉作为增强材料, 以在自然条件下能够完全降解的聚乳酸 (PLA) 为基体材料, 通过模压成型工艺复合制备 PLA / 竹粉 (BF) 全降解复合材料, 不仅大大提高了我国竹质资源的利用率, 缓解了木质资源日趋紧张的压力, 而且制成的 PLA / BF 复合材料既可循环利用又绿色环保。然而, BF、PLA 均为易燃物质, 使得该类复合材料极具易燃性, 严重制约了其发展与应用。因此, 如何对其进行阻燃抑烟处理, 逐渐成为研究人员对该类复合材料研究的一个热点^[5-7]。聚磷酸铵 (APP) 是一种含氮、磷量高, 热稳定性好, 性能优良的无卤阻燃剂, 而且较小的添加量就具有较好的阻燃效果^[8-11]。通过添加 APP 对 PLA / BF 复合材料进行阻燃处理, 能

够有效地解决其阻燃性能差的缺陷, 大大拓展其应用领域。

笔者选用 APP 阻燃剂对 PLA / BF 复合材料进行阻燃抑烟处理, 并通过模压成型工艺制备 APP 阻燃 PLA / BF 复合材料。利用电子万能力学试验机、热重 (TG) 分析仪和锥形量热仪等仪器研究了 APP 添加量对 PLA / BF 复合材料力学性能及阻燃抑烟性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BF : 粒径约为 $380 \mu\text{m}$, 原料毛竹取自广西贺州, 自制;

PLA : ESUNMP1001, 注塑级, 深圳光华伟业实

^{*} 湖南省高校创新平台开放基金项目, 湖南省科技重大专项 (2011FJ1006), 国家林业局 948 项目 (2009-4-51)

联系人: 李新功, 副教授, 主要从事植物基复合材料的研究

收稿日期: 2013-06-07

业公司;

APP:硅烷改性,聚合度大于1500,长沙江龙化工科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双辊开炼机:XK-160型,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司;

强力破碎机:PC-300型,韩穗塑料机械有限公司;

电子万能力学试验机:WDW-50E型,济南试金集团有限公司;

TG分析仪:Pyris 6型,美国Perkin Elmer公司;

锥形量热仪:FTT0007型,英国燃烧测试技术公司。

1.3 复合材料制备

按照确定的比例,精确称量APP和BF放入容器中混合均匀,然后,将其与双辊开炼机中熔融状态的PLA混炼约10 min(固定BF与PLA的比例为30:70),冷却后的块状混合物经强力破碎机粉碎成颗粒状碎料,再将碎料颗粒放入制好的模具中,经模压成型,制样。制备工艺参数:热压时间15 min,热压温度170℃,板材密度1.2 g/cm³,板材厚度6 mm。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试,拉伸速率为10 mm/min;

冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,冲击能量为7.5 J;

TG分析:采用连续升温程序,测试气氛为氮气,测试温度范围为40~600℃,升温速率为10℃/min;

燃烧性能分析:辐射功率为50 kW/m²(此辐射功率下复合材料的表面温度约为760℃)。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

力学性能是研究复合材料其它性能的基础,力学性能的好坏直接影响复合材料的实际应用,而拉伸强度与冲击强度是表征植物纤维增强PLA复合材料力学性能最基本的两项指标。

表1和表2分别列出APP阻燃PLA/BF复合材料拉伸强度和冲击强度的测试结果。每个样品制备4个试样,每个试样测试1次,然后取4次测试结果的平均值。

表1 APP阻燃PLA/BF复合材料拉伸强度测试结果

样品编号	APP 质量分数/%	测试值/MPa	平均值/MPa
a	0	30.0,29.5,33.0,31.5	31.0
b	5	29.0,32.0,29.5,30.0	30.0
c	10	30.5,28.0,27.5,29.5	28.5
d	15	32.0,23.5,27.5,25.5	27.0
e	20	25.0,26.0,26.0,28.5	26.5
f	25	28.0,20.0,27.5,23.5	24.5

表2 APP阻燃PLA/BF复合材料冲击强度测试结果

样品编号	APP 质量分数/%	测试值/(kJ·m ⁻²)	平均值/(kJ·m ⁻²)
a	0	7.1,6.8,6.6,6.7	6.8
b	5	6.8,7.2,7.0,6.1	6.8
c	10	6.9,7.7,6.5,6.5	6.9
d	15	6.6,6.4,6.5,6.2	6.4
e	20	5.7,6.3,6.3,6.6	6.2
f	25	6.9,6.0,5.06,0	6.0

由表1和表2可以看出,添加APP使得PLA/BF复合材料的拉伸强度和冲击强度均有所降低,但随着APP添加量的增大,其力学强度下降的幅度并不明显,尤其是冲击强度,当APP的质量分数达到25%时,与未添加APP的相比,其平均冲击强度只降低了0.8 kJ/m²。其主要原因是:(1)随着APP阻燃剂添加量的增大,复合材料中PLA与BF的含量相应降低,尤其是PLA含量的降低,会直接导致复合材料力学性能的下降。(2)APP的加入增加了复合材料中的物质成分,各物质成分之间的界面不相容也相应导致了复合材料力学性能的下降。(3)添加的APP粉末比BF的粒径小,使得同等质量的APP比BF的比表面积大,粒子与PLA基体之间的接触界面增大,复合材料受到冲击时,会产生更多的微裂纹和塑性变形,从而吸收更多的冲击能,导致复合材料冲击强度的下降幅度较拉伸强度的下降幅度略有减小^[12]。

2.2 TG分析

图1和图2分别为APP阻燃PLA/BF复合材料的TG,DTG曲线。

由图1、图2可以看出,未添加APP阻燃剂的PLA/BF复合材料的TG曲线急剧下降,并在较短时间内完成整个失重过程。而添加APP阻燃剂的复合材料的TG曲线变得相对较平缓,并使复合材料完成失重过程的时间略有延长。APP阻燃剂的加入使得复合材料的DTG曲线峰向高温方向移动,同时峰面积较未添加APP相比有所减小。同时,APP的加入使得复合材料的质量保持率得到大幅度的提高,当APP的质量分数达到20%以上时,复合材料

600℃时的质量保持率约为 25%,较未添加 APP 时的约 12% 提高了 2 倍多。复合材料失重时间的提前及失重曲线变平缓主要是由于部分 APP 阻燃剂提前热解吸热所导致。而复合材料质量保持率的增加则由多重因素导致:其一,APP 在高温下热解过程对复合材料脱水成炭具有促进作用,从而提高了复合材料的质量保持率;其二,同等质量 APP 阻燃剂在高温下热解产物可能比复合材料的热解产物重。

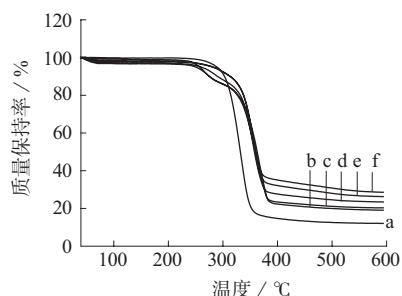


图 1 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料的 TG 曲线

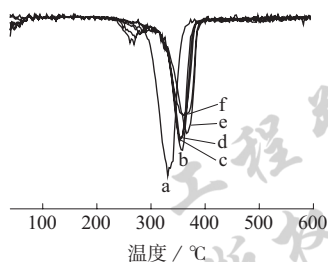


图 2 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料的 DTG 曲线

2.3 燃烧性能测试分析

大量火灾事故的调查与研究表明,材料燃烧过程中热量的释放和烟毒气体的产生是造成火灾事故的关键因素,也是人们评判火灾危害程度的重要依据。因此,分析评价材料阻燃性能的好坏需要以这两个关键点为基准。锥形量热仪是以耗氧原理为基础的新一代聚合物材料燃烧性能测定仪器,它能够测定从开始燃烧到燃烧结束整个过程中材料燃烧参数的变化,全方位地揭示可燃性材料的燃烧性能^[13]。

(1) 热量释放分析。

图 3 和图 4 分别为 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料燃烧热释放速率和热释放总量曲线。

由图 3 可以看出,未添加阻燃剂 APP 的复合材料在燃烧过程中存在一个持续高效放热的过程,而添加阻燃剂 APP 明显降低了复合材料燃烧热量的释放,并且随着阻燃剂 APP 添加量的增加,对复合材料放热现象的抑制效果越明显。当阻燃剂 APP 的

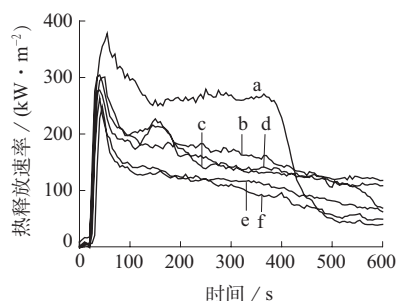


图 3 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料热释放速率曲线

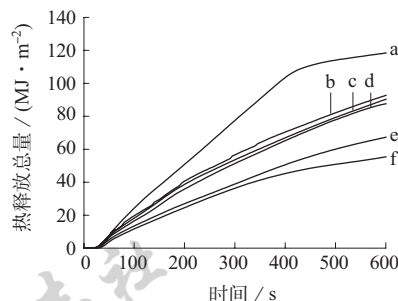


图 4 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料热释放总量曲线

质量分数达到 20% 以上时,复合材料的平均热释放速率由未添加时的 300 kW/m² 下降到约 150 kW/m²,而 600 s 时复合材料的热释放总量也由 120 MJ/m² 下降到了约 60 MJ/m²,均下降了近一半。另外,添加阻燃剂 APP 使得复合材料燃烧持续放热的时间延长。这是由于未添加 APP 时,复合材料中的 BF 和 PLA 均为易燃物质,在空气中高温辐射状态下会剧烈燃烧放热,使复合材料在燃烧过程中呈现高效放热。而添加阻燃剂 APP 后,APP 在燃烧过程中存在多个脱水吸热过程^[14],APP 前期受热脱水生成强脱水剂聚磷酸,一方面催化复合材料脱水成炭而阻碍燃烧放热,另一方面熔融状态的聚磷酸能够很好地起到覆盖基体材料的作用,延缓抑制复合材料进一步燃烧放热。随着燃烧过程的进行,聚磷酸进一步脱水吸热生成偏磷酸,进而在燃烧过程中生成磷氧化物覆盖复合材料,阻止其燃烧,同时放出氨气及水蒸气稀释燃烧过程中的可燃性气体。阻燃剂 APP 的多重脱水吸热过程,使复合材料的燃烧放热过程延缓,表现为随着阻燃剂 APP 添加量的增加,复合材料的燃烧热释放速率曲线持续降低,其持续放热过程较未添加阻燃剂的复合材料长。

由图 4 可以看出,随着阻燃剂 APP 添加量的增加,复合材料的热释放总量也相应降低。当 APP 的质量分数达到 20% 以上时,复合材料中阻燃剂的质量分数达到了一个相对饱和状态,继续提高 APP 的添加量时,复合材料的燃烧抑热效果不再明显。

复合材料燃烧放热现象的抑制和延缓,不仅大大增加了人们在火灾中逃生的几率,而且也给后续的灭火救援工作赢得了时间。综合对复合材料热释放速率和热释放总量的分析表明,添加 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料的最佳质量分数为 20%。

(2) 烟气释放分析。

图 5 和图 6 分别为 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料燃烧过程中的生烟总量曲线和 CO 释放总量曲线。

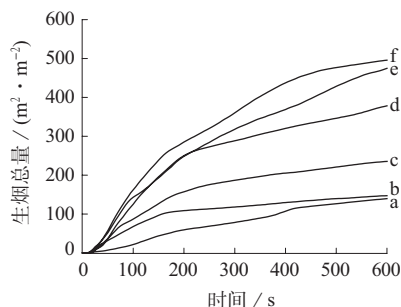


图 5 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料生烟总量曲线

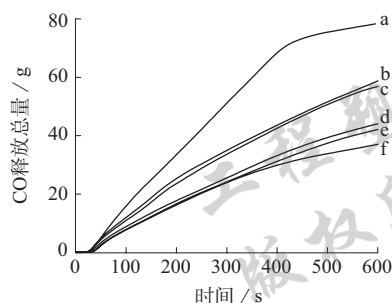


图 6 APP 阻燃 PLA/BF 复合材料 CO 释放总量曲线

由图 5 可以看出,随着阻燃剂 APP 的添加,复合材料在燃烧过程中的生烟总量逐渐增加,尤其是当 APP 的质量分数达到 10% 以上时,复合材料燃烧的生烟总量显著上升。当 APP 的质量分数达到 20% 以上时,复合材料的生烟总量上升幅度才有所减缓。这是由于 APP 为氮磷高聚物,在耗氧燃烧过程中会生成大量的氨气和水蒸气等挥发性气体,这些气体在挥发过程中会附带粘住一些细小的烟尘颗粒,从而表现出较大的烟气。与 APP 对 PLA/BF 复合材料具有的明显抑热作用相比,APP 在阻燃 PLA/BF 复合材料过程中,不仅没有较好的抑烟效果,而且会大大增加复合材料燃烧的生烟量。因此,探究利用其它类阻燃剂、协效剂等与 APP 构成协同体系,解决其单独阻燃该类复合材料时生烟量大的问题,将是下一步工作的重点。

由图 6 可以看出,当阻燃剂 APP 的质量分数达到 15% 以上时,复合材料燃烧过程中 CO 释放总量

较未添加 APP 时有大幅度的降低,继续添加 APP 时,其下降的幅度减小。这主要可能由以下两个原因导致:其一,燃烧过程中 APP 受热分解,吸收热量的同时,生成的强脱水剂聚磷酸催化复合材料脱水成炭,使得大量的碳形成炭层,从而减少了形成 CO 的碳源;其二,燃烧过程中的碳源主要来自复合材料中的 BF 和 PLA,添加 APP 使得复合材料中的 BF 和 PLA 含量降低,进一步减少了碳源含量,降低了燃烧过程中 CO 的形成。当复合材料中阻燃剂 APP 达到相对饱和的状态时,其催化复合材料成炭作用降低,继续添加 APP 时,CO 释放量下降的幅度减小。

3 结论

(1) 阻燃剂 APP 的加入在一定程度上降低了 PLA/BF 复合材料的力学性能,但随着 APP 添加量的增加,复合材料力学性能下降的幅度并不明显。

(2) 添加阻燃剂 APP 对复合材料进行阻燃处理,有效地提高了复合材料的热稳定性和成炭率。当 APP 的质量分数达到 20% 以上时,复合材料在 600℃ 时的质量保持率提高了 2 倍多,继续增加 APP 的量,复合材料质量保持率增加不明显。

(3) APP 在燃烧过程中对 PLA/BF 复合材料具有明显的抑热作用。当 APP 的质量分数为 20% 以上时,复合材料燃烧热释放速率和热释放总量均下降了近一半。同时,添加 APP 增加了复合材料的生烟总量,但 CO 的释放总量却有所降低。

(4) 综合对复合材料力学性能、热稳定性和阻燃性能的研究分析表明,利用阻燃剂 APP 对 PLA/BF 复合材料进行阻燃抑烟处理时,其最佳质量分数为 20%。

参考文献

- [1] 李光哲. 木塑复合材料的研究热点及发展趋势 [J]. 木材加工机械, 2010(2):41-44.
Li Guangzhe. The research hotspots and development trend of wood-plastics composites [J]. Wood Processing Machinery, 2010(2):41-44.
- [2] Ashori A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(11):4661-4667.
- [3] Li Bin, He Jinmei. Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE-wood-fibre composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2):241-246.
- [4] 王艳玲, 戚嵘嵘, 刘林波, 等. 聚乳酸基木塑复合材料的相容性研究 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(1):20-23.

- Wang Yanling, Qi Rongrong, Liu Linbo, et al. Study on compatibility of PLA matrix composite[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(1):20-23.
- [5] Nicole M S, Robert H W, Scott A M, et al. Evaluation of various fire retardants for use in wood flour-polyethylene composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(9):1 903-1 910.
- [6] Sain M, Park H S, Suhara F, et al. Flame retardant and mechanical properties of natural fiber-PP composites containing magnesium [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2):363-367.
- [7] 李富生, 胡星琪, 段明. 阻燃高分子材料及其阻燃剂研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30(9):56-59.
- Li Fusheng, Hu Xingqi, Duan Ming. Advance in the research of the flame-retardant polymers & flame-retardants concerned[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(9):56-59.
- [8] Chou Chuenshi, Lin Sheauhorng, Wang Chini. Preparation and characterization of the intumescent fire retardant coating with a new flame retardant[J]. Advanced Powder Technology, 2009, 20(2):169-176.
- [9] Wu Kun, Wang Zhengzhou, Liang Haojun. Microencapsulation of ammonium polyphosphate:Preparation, characterization and its flame retardance in polypropylene[J]. Polymer Composites, 2008, 29(8):854-860.
- [10] Garcia M, Hidalgo J, Garmendia I, et al. Woodplastics composites with better fire retardancy and durability performance[J]. Composites:Part A, 2009, 40(11):1 772-1 776.
- [11] 蔡晓霞, 王德义, 彭华乔, 等. 聚磷酸铵 / 膨胀石墨协同阻燃 EVA 的阻燃机理 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(1):109-112.
- Cai Xiaoxia, Wang Deyi, Peng Huaqiao, et al. Flame-retardant mechanism of EVA modified with expandable graphite and ammonium polyphosphate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(1):109-112.
- [12] 郭江涛, 何亮, 马铁成, 等. 无机纳米粒子增韧改性环氧树脂的研究进展 [J]. 塑料科技, 2008, 36(12):96-100.
- Guo Jiangtao, He Liang, Ma Tiecheng, et al. Research progress on toughening epoxy resin by inorganic nano-particles[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(12):96-100.
- [13] Smith T L, Masilamani D, Bui L K, et al. The mechanism of action of sugar acetals as nucleating agents for polypropylene[J]. Macromolecules, 1994, 27 (12):3 147-3 155.
- [14] Gu Junwei, Zhang Guangcheng, Dong Shanlai, et al. Study on preparation and fire-retardant mechanisms analysis of intumescent flame-retardant coatings[J]. Surface Coat Technology, 2007, 201 (18):7 835-7 841.

新疆宜化 30 万 t 聚氯乙烯项目投产

不久前,湖北宜化公司全资子公司新疆宜化化工有限公司年产 30 万 t 聚氯乙烯项目投产。该公司曾披露同意新疆宜化化工有限公司投资建设年产 50 万 t 离子膜烧碱、60 万 t 聚氯乙烯及配套工程项目。现该项目一期工程年产 25 万 t 离子膜烧碱、30 万 t 聚氯乙烯项目已生产出合格产品,使公司聚氯乙烯产能达到 114 万 t/a。(工程塑料网)

国家环保总局公布塑料新环保标准

国家环保总局近日公布了 10 种产品的新环保标准,其中包括再生塑料制品、泡沫塑料和塑料门窗 3 种塑料制品。

据环保局消息称,为贯彻《中华人民共和国环境保护法》,减少塑料制品在消费、运用过程中对环境和人体健康的影响,节约能源,减少环境污染,降低原材料消耗,提高资源利用率,国家环保总局环境发展中心起草了《环境标志产品技术要求再生塑料制品》(HJ/T 231-2006)、《环境标志产品技术要求泡沫塑料》(HJ/T233-2006)、《环境标志产品技术要求塑料门窗》(HJ/T237-2006)三项新的塑料制品环保标准。

新标准除了对原标准中的技术内容进行全面修改外,还进一步强调了减少污染物排放和对人体健康的保障,将对促进上述 3 种塑料制品的科技进步起到积极作用。

新标准将于 2014 年 3 月 1 日起施行,施行后,相应旧标准同时废止,只有符合新环保标准的制品才能张贴环境标志产品的标识,如继续贴旧标识将被视为假冒行为。据了解,

环境标识产品是由有关部门依据肯定的环境标准,经认证后向有关厂家颁发,证明其消费、运用过程全部符合环保要求,有利于资源的再生和回收利用。(中国聚合物网)

未来色母粒将朝着高技术含量发展

据相关资料获悉,我国对色母粒的年均需求增长率为 20% 左右,而亚洲的其它国家和地区对色母粒的年均需求增长率为 7%-9%。我国已成为亚洲地区色母粒市场的最大生产国和消耗国。

我国有 330 家生产色母粒的企业,其中塑料级色母粒厂已经达到 300 家,纤维级色母粒厂为 30 家,这些色母粒生产厂主要分布在福建、广东、山东、浙江、江苏、上海、辽宁、天津、北京、河北等省市。

色母粒的发展速度很快,加之色母粒生产工艺简单,投资少,目前国内的色母粒厂的生产规模、技术水平参差不齐,小的年产几十吨,大的上万吨,产品竞争日趋激烈,生产企业利润呈下降趋势,多数色母粒产品的质量低下,产品结构单一,品种不全,通用型产品占很大比例,而高浓度和超高浓度、多功能性色母粒及细旦纤维用色母粒所占比例较少。反观色母粒技术水平较高的国家,颜料、分散剂等原材料品种齐全,已形成了系列化和专业化产品结构。

在品种开发方面,我国色母粒生产厂家已经开发出了纤维用色母粒、薄膜用色母粒、电线电缆用色母粒、聚烯烃色母粒、PVC 色母粒、注塑制品用色母粒。有关专家认为,未来色母粒将朝着多功能化、高颜色含量和高技术含量方向发展。(工程塑料网)