

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.006

无卤膨胀阻燃长玻纤增强聚丙烯性能研究^{*}

周登凤¹, 罗兴², 何敏², 郭建兵²

(1. 贵州理工学院材料与冶金工程学院, 贵阳 550003; 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: 利用无卤膨胀阻燃剂 (IFR) 阻燃长玻纤增强聚丙烯 (LGFP) 复合材料, 研究 IFR 的添加量对复合材料阻燃性能、热稳定性、燃烧性能和力学性能的影响。结果表明, 加入 IFR 使复合材料燃烧后生成了具有阻燃作用的炭层, 显著提高了复合材料的阻燃性能。随 IFR 添加量的增加, 复合材料的极限氧指数 (LOI) 逐渐提高, 热释放速率峰值及其平均值、总热释放速率和生烟速率逐渐降低, 力学性能略有下降。当 IFR 质量分数为 20% 时, 复合材料的 LOI 和垂直燃烧等级分别达到了 24.4% 和 UL 94 V-0 级。

关键词: 长玻纤增强聚丙烯; 无卤阻燃; 燃烧性能; 阻燃性能; 复合材料

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0028-05

Research on Properties of Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene with Halogen-free Intumescent Flame Retardant

Zhou Dengfeng¹, Luo Xing², He Min², Guo Jianbing²

(1. School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guizhou University, Guiyang 550014, China)

Abstract: Long glass fiber reinforced polypropylene composites with halogen-free intumescent flame retardant were prepared and effects of intumescent flame retardant content on flame retardancy, thermal stability, combustion behaviors and mechanical properties of the composites were studied. The results show that carbon layers with flame resistant function generate after combustion of the composites when adding the intumescent flame retardant, then the flame retardancy of the composites are improved significantly. With increase of the intumescent flame retardant content, limited oxygen index (LOI) of the composite is increased, the peak and mean value of heat release rate, total heat release rate and smoke production rate are decreased, the mechanical properties are decreased slightly. The LOI and vertical burning of the composite reach 24.4% and UL 94 V-0 rating respectively when mass fraction of the intumescent flame retardant is 20%.

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

近年来,长玻璃纤维 (GF) 增强聚丙烯 (PP) (LGFP) 复合材料快速发展,且因其具有质轻、良好的成型加工性能等独特的优点,被广泛地应用于汽车、建筑、航天等领域^[1-4]。但是, LGFP 材料不仅极易燃烧,燃烧发热量大,而且会在燃烧过程中产生大量不饱和的气体促进燃烧。这就使其不能被用于对阻燃性能要求较高的领域。因此对于 LGFP 的阻燃改性已成为研究热点。

目前,全球生产的阻燃剂种类主要以无机和有机阻燃剂为主^[5]。以氢氧化物为代表的无机阻燃剂虽然具有价廉、无毒性等优点,但其添加量大,往往在很大程度上影响材料的物理力学性能^[6-7];以卤素和膨胀为代表的有机阻燃剂,尤其是卤素阻燃剂,不仅具有优异的阻燃效果,并且添加量少。但是,卤素阻燃剂在燃烧时会产生有毒的物质,所以卤素阻

燃剂的应用受到限制^[8-9]。膨胀阻燃剂 (IFR) 在燃烧过程中不产生有毒气体,并且具有添加量相对较少等优点,被认为是未来阻燃剂的发展方向,因而被大量地使用^[10-11]。笔者采用 IFR 阻燃 LGFP 复合材料,研究 IFR 添加量对 LGFP 复合材料 (GF 质量分数为 20%) 阻燃性能、热稳定性、燃烧性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 熔体流动速率 100 g/10 min, 韩国 SK 公司;

^{*} 贵州省科技计划项目 (黔科合 GY 字 [2013]3026), 工业振兴科技计划项目 (筑科合同 [2012]101) 1-7 号)

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: 2013-06-27

LGFP: 粒料, 直径 $17\ \mu\text{m}$, 重庆国际复合材料有限公司;

IFR: EPFR-100D, 星贝达(北京)化工材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

氧数值测定仪: JF-3 型, 南京江宁区分析仪器厂;

水平-垂直燃烧试验仪: SH5300 型, 广州信禾电子设备有限公司;

热失重(TG)分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

锥形量热仪: Dual CONE Calorimeter 型, 英国 FTT 公司;

万能试验机: WdW-10C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

冲击试验机: WTD-0.5 型, 江都市新真威试验机械有限公司。

1.3 试样制备

将 IFR 和 PP 放于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱内干燥 6 h, 然后按质量比 1:1 均匀混合后经双螺杆挤出机挤出, 冷却, 造粒; 再将其与 GF 质量分数为 20% 的 LGFP 按不同的配比均匀混合后, 注塑成标准试样。其中, 双螺杆挤出机的加工温度为 $170, 180, 190, 200, 210, 210\text{ }^{\circ}\text{C}$; 喂料速度为 20.4 r/min ; 注射温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 性能测试与表征

垂直燃烧性能按 GB/T 2408-1996 测试, 试样尺寸为长 $(125 \pm 3)\text{ mm}$ 、宽 $(13.0 \pm 0.2)\text{ mm}$ 、厚 $(3.0 \pm 0.2)\text{ mm}$;

极限氧指数(LOI)按 GB/T 2406-1993 测试, 试样尺寸为长 $(80 \pm 5)\text{ mm}$ 、宽 $(10 \pm 0.5)\text{ mm}$ 、厚 $(4 \pm 0.25)\text{ mm}$;

TG 分析: 取试样约 8 mg, 在 40 mL 高纯氮气和 60 mL 高压空气中按 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率, 升至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$;

燃烧性能按 ISO 5660 测试, 试样尺寸为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 6\text{ mm}$;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 试样尺寸为 $110\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$;

弯曲性能按 GB/T 9341-1988 测试, 试样尺寸为 $100\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 4\text{ mm}$;

缺口冲击性能按 GB/T 1043-1979 测试, 试样尺寸为 $100\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, 缺口深度为 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

图 1 为不同添加量的 IFR 阻燃 LGFP 复合材料的 LOI, 图 2 为垂直燃烧后的照片, 图 3 为 LOI 测试后的 SEM 照片, 并将相关测试结果列于表 1。

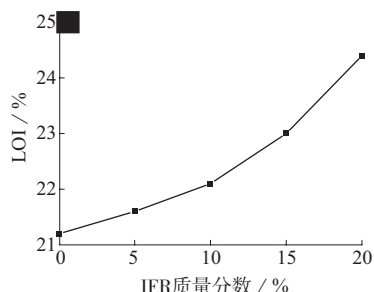
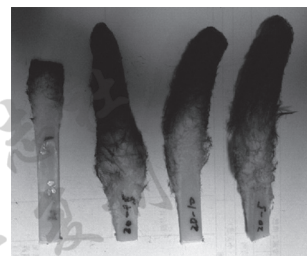
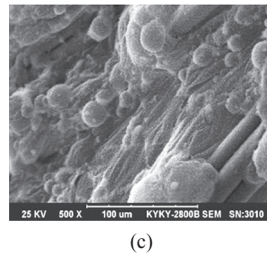
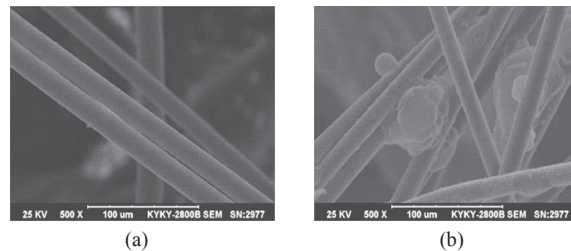


图 1 IFR 阻燃 LGFP 复合材料的 LOI



IFR 质量分数: a—20%; b—15%; c—10%; d—5%

图 2 IFR 阻燃 LGFP 复合材料垂直燃烧后的照片



IFR 质量分数: a—0%; b—5%; c—20%

图 3 LOI 测试后 IFR 阻燃 LGFP 复合材料的 SEM 照片

表 1 IFR 阻燃 LGFP 复合材料的 LOI 和垂直燃烧等级

IFR 质量分数 / %	LOI / %	垂直燃烧等级
0	21.0	N.R.
5	21.6	N.R.
10	22.1	N.R.
15	23.0	N.R.
20	24.4	V-0

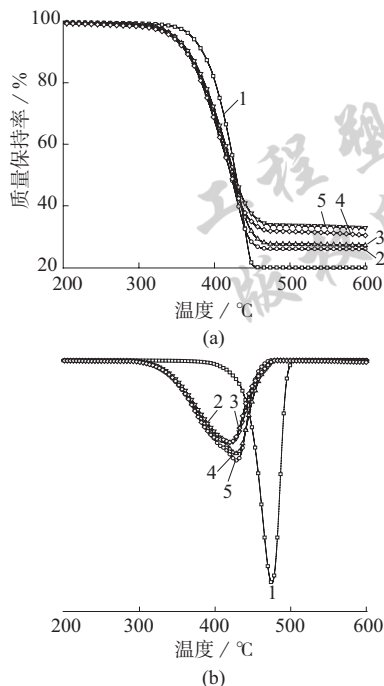
由图 1 和表 1 可以看出, 未阻燃 LGFP 的 LOI 为 21%, 且在垂直燃烧时, 从点燃一直持续燃烧, 直

至试样燃烧完全,是一种极易燃烧的材料,因此没有垂直燃烧照片。当添加质量分数为 5% 的 IFR 时,复合材料的 LOI 有显著提高,达到 21.6%,但仍没有通过垂直燃烧测试;随着 IFR 添加量增加,复合材料的 LOI 不断升高,垂直燃烧等级也不断提高。当 IFR 质量分数为 20% 时,LOI 高达 24.4%,与未阻燃的 LGFPP 的 LOI 相比提高了 16.2%,且垂直燃烧等级达到 UL 94 V-0 级。

由图 2 可以看出,试样燃烧后会形成炭层,炭层可以防止挥发性可燃组分向外迁移,也可以阻止外界的氧气向材料扩散,降低 PP 的分解,从而达到阻燃的目的。由图 3 可以看出,随着 IFR 添加量的增加,形成的炭层更加致密,由此显著提高了复合材料的阻燃性能。

2.2 热稳定性能

图 4 和表 2 分别为不同添加量的 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 TG 和 DTG 曲线图及相关数据。



IFR 质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

a—TG; b—DTG

图 4 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表 2 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 TG 相关数据

IFR 质量分数 / %	$T_{5\%}^{1)}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	质量保持率 / %
0	369.93	474.95	20.00
5	347.19	419.55	25.86
10	347.31	419.77	26.92
15	346.75	427.71	29.28
20	343.61	428.76	32.28

注: 1) $T_{5\%}$ 为质量损失 5% 时所对应的温度; 2) $T_{\max}$ 为质量损失速率最大时所对应的温度。

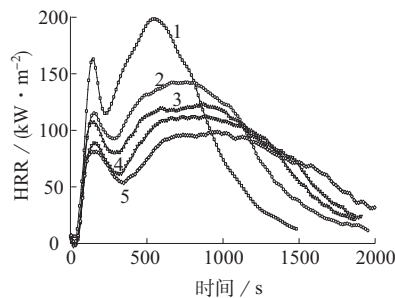
由图 4 和表 2 可以看出, 未阻燃 LGFPP 在 369.93 $^{\circ}\text{C}$ 后只残留有 20% 的长 GF; 而 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料则没有分解完全, IFR 质量分数为 5%、10%、15% 和 20% 时的复合材料在 650 $^{\circ}\text{C}$ 后的质量保持率分别为 25.86%、26.92%、29.28% 和 32.28%, 分解后的残留物会在高温区形成具有稳定性能的炭层, 能把聚合物与氧气隔开, 阻碍聚合物与热源之间的热和氧气的扩散, 防止挥发性可燃气体的产生, 起到阻燃作用, 从而保护复合材料。

IFR 与 PP 的热分解温度区域接近, 因此未阻燃 LGFPP 及 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料均只出现一个热分解峰。对于未阻燃 LGFPP, 其热分解峰值出现在 474.95 $^{\circ}\text{C}$; 而对于 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料, 其热分解峰位于 300~480 $^{\circ}\text{C}$ 区间, 这种热分解是由 IFR 和 PP 分解共同作用的。并且 IFR 的分解使 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 $T_{\max}$ 均比未阻燃 LGFPP 的低。当 IFR 质量分数分别为 5%、10%、15% 和 20% 时, 复合材料的 $T_{\max}$ 分别为 419.55、419.77、427.71 和 428.76 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 燃烧性能

(1) 热释放速率 (HRR) 和引燃时间 (TTI)。

材料的 HRR 及其峰值是评定材料阻燃性能的重要参数^[12]。图 5 为不同添加量的 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 HRR 曲线, 表 3 为复合材料的 TTI 和 HRR 值。



IFR 质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

图 5 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 HRR 曲线

表 3 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 TTI 和 HRR 值

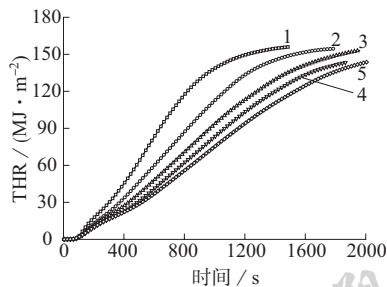
IFR 质量分数 / %	TTI / s	HRR / (kW · m ⁻²)	
		主峰值	平均值
0	22	201.35	106.46
5	23	144.10	87.55
10	25	124.93	83.14
15	25	114.02	78.36
20	27	73.47	76.13

由图 5 和表 3 可知, LGFPP 被点燃后迅速燃烧, 且存在两个尖锐的 HRR 峰值, 分别是 167.46 和 201.35 kW/m^2 。较低的副峰主要对应 GF 表面的

PP 分解和燃烧,较高的主峰则对应 PP 基体的燃烧。当加入 IFR 后,复合材料的 HRR 增加的速率明显降低,且 HRR 主峰变为了一个平台。IFR 质量分数为 5%,10%,15% 和 20% 时复合材料的 HRR 主峰值分别为 144.1,124.91,114.02 和 73.47 kW/m²,尤其是 IFR 质量分数为 20% 的复合材料的 HRR 主峰值相对于未阻燃 LGFPP 降低了 63.5%。此外,从表 3 可以看出,随着 IFR 添加量的增加,复合材料的 TTI 逐渐增加,说明 IFR 的加入降低了复合材料的燃烧性,有效延缓了复合材料的引燃。

(2) 总热释放速率 (THR)。

图 6 为不同添加量的 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 THR 曲线。



IFR 质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

图 6 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 THR 曲线

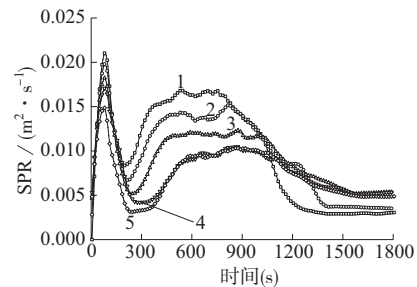
由图 6 可以看出,IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 THR 曲线和 HRR 曲线的变化规律相似。IFR 的加入使复合材料的 THR 降低,并随 IFR 添加量的增加,降低的幅度增大。未阻燃 LGFPP 的 THR 为 156.01 MJ/m²,而 IFR 质量分数为 5%,10%,15% 和 20% 时复合材料的 THR 分别为 149.24,140.24,131.12 和 126.30 MJ/m²。由此可见,在相同的时间里,IFR 质量分数为 20% 的复合材料的 THR 最低。

由以上分析可以看出,IFR 均降低了复合材料的 HRR 峰值、平均值和 THR。这是因为 IFR 在高温分解后会形成炭层覆盖在复合材料表面,阻碍热量及氧气的传输和扩散,保护未燃区域和 PP 基体,减缓甚至是停止燃烧,从而降低复合材料的燃烧性,并表现为引燃时间的增加。

(3) 生烟速率 (SPR)。

材料的 SPR 也是评定材料阻燃性能的重要参数^[13]。图 7 为 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 SPR 曲线。

由图 7 可以看出,IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 SPR 低于未阻燃 LGFPP,尤其是当 IFR 质量分数为 20% 时,其 SPR 几乎只有未阻燃 LGFPP 的一半。这



IFR 质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

图 7 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的 SPR 曲线

是由于 IFR 的分解温度范围与 PP 的热解温度区域相近,能有效延缓复合材料基体的燃烧,稀释烟雾,并且 IFR 阻燃剂受热后形成的炭层也能在一定程度上很好地吸附和抑制烟雾。

2.4 力学性能

表 4 为 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的力学性能。从表 4 可以看出,未阻燃 LGFPP 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为 120.3 MPa,142.2 MPa 和 25.4 kJ/m²。添加 IFR 后,IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的力学性能略有下降,但仍满足使用要求。当 IFR 质量分数为 20% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别下降到 100.7 MPa,129.3 MPa 和 19.6 kJ/m²,这主要是由 IFR 与 PP 的相容性降低引起的。

表 4 IFR 阻燃 LGFPP 复合材料的力学性能

IFR 质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
0	120.3	142.2	25.4
5	112.1	135.6	23.3
10	105.4	129.9	21.8
15	101.9	120.6	17.5
20	100.7	129.3	19.6

3 结论

(1) 阻燃和 TG 测试结果表明,随 IFR 添加量的增加,IFR 阻燃 LGFPP 复合材料燃烧后形成的具有阻燃作用的炭层致密度增加,显著提高复合材料的阻燃性能;当 IFR 质量分数为 20% 时,复合材料的 LOI 从 21% 提高到 24.4%,垂直燃烧等级达到 UL 94 V-0 级。

(2) 锥形量热仪测试结果表明,IFR 使复合材料的热释放速率峰值及其平均值、总热释放速率降低,并且具有明显的抑烟效果。

(3) 力学性能测试结果表明,IFR 使复合材料的力学性能略有下降,但仍满足使用要求。

参考文献

[1] 李星明. 玻璃纤维增强热塑性塑料的发展概述 [J]. 太原科技,

- 2006(8):9,29.
- Li Xingming. Developments of glass fiber reinforced thermoplastics[J]. Taiyuan Science and Technology, 2006, 8(8):9, 29.
- [2] 庄辉,刘学习,任璞,等. 长玻纤增强聚丙烯复合材料的力学性能比较[J]. 塑料工业, 2007, 35(4):24-26.
- Zhuang Hui, Liu Xuexi, Ren Pu, et al. Mechanical properties comparison of long glass fiber reinforced PP composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(4):24-26.
- [3] Thomason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene:7. Interface strength and fibre strain in injection moulded long fibre PP at high fibre content[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2006, 38(1):210-216.
- [4] Ashori A, Nourbakhsh A. A comparative study on mechanical properties and water absorption behavior of fiber-reinforced polypropylene composites prepared by OCC fiber and aspen fiber[J]. Polymer Composites, 2008, 29(5):574-578.
- [5] 吴凤磊,黄齐茂,陈云峰,等. 新型磷-氮系复配阻燃剂在聚丙烯中的应用[J]. 塑料科技, 2011, 39(12):87-89.
- Wu Fenglei, Huang Qimao, Chen Yunfeng, et al. Application of novel phosphorus-nitrogen compounding flame retardant in PP[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(12):87-89.
- [6] 陆凤英,冯锋,毛树标,等. 无卤膨胀型阻燃剂在聚丙烯中的应用研究[J]. 浙江化工, 2008, 39(12):3-4.
- Lu Fengying, Feng Feng, Mao Shubiao, et al. Study on the flame retardance of polypropylene[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2008, 39(12):3-4.
- [7] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- Wang Yongqiang. Flame retardant materials and application technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.
- [8] 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(3):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(3):55-59.
- [9] Levchik S V, Levchik G F, Balabanovich A I, et al. 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(2-3):217-222.
- [10] 李学峰,陈绪煌,周密. 氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用[J]. 中国塑料, 1999, 13(6):80-85.
- Li Xuefeng, Chen Xuhuang, Zhou Mi. Applications of $\text{Al}(\text{OH})_3$ flame retardant in polymers[J]. China Plastics, 1999, 13(6):80-85.
- [11] Camino G, Costa L. Performance and mechanisms of fire retardants in polymers—A review[J]. Polymer Degradation and Stability, 1988, 20(3-4):271-294.
- [12] Gilman J W. Gilman. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate(clay)nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 1999, 15(1-2):31-49.
- [13] 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.
- Shu Zhongjun, Xu Xiaonan, Li Xiang. Evaluation of polymer material fire Performance[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高工、中国塑协专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

●改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。

●适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市旧堡 邮编:114041 电话:0412-8935903 传真:0412-8935803 网址:www.asjls.com