

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.021

聚丙烯/石墨烯片纳米复合材料阻燃及导热性能*

韦刘洋,刘定福,梁基照

(华南理工大学机械与汽车工程学院,广州 510640)

摘要:采用熔融共混法制备了聚丙烯(PP)/石墨烯片(GNPs)纳米复合材料。讨论了添加不同质量分数的GNPs对PP/GNPs纳米复合材料的阻燃性能以及导热性能的影响。结果表明,随着GNPs用量的增加,PP/GNPs纳米复合材料的极限氧指数升高,水平燃烧速率下降,烟密度等级虽有波动但总体呈升高趋势;与比表面积大的GNPs相比,比表面积小的对减缓水平燃烧速率作用较好;不同厚度的试样对水平燃烧速率的影响差异很大;随着GNPs质量分数的增加,复合材料的比热容有所降低,热扩散系数明显增加;与比表面积小的GNPs相比,比表面积大的对复合材料散热能力影响更显著。

关键词:聚丙烯;阻燃性能;石墨烯片;复合材料;比热容;热扩散系数

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0098-04

Fire Retardancy and Thermal Conductivity Properties of PP/GNPs Nano-Platelets Composites

Wei Liuyang, Liu Dingfu, Liang Jizhao

(School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Polypropylene (PP) / graphene nano-platelets (GNPs) composites were prepared via melt blending. The effects of different GNPs mass fractions on the fire retardancy and thermal conductivity of the composites were discussed. The results show that the oxygen index increase, while the horizontal burning rate decrease, but the smoke density fluctuates but increases overall with the increase of the filler content. As far as specific surface area of GNPs is concerned, the smaller has greater effect on slowing the horizontal burning rate. Samples with different thickness have great influence on the horizontal burning rate. With the increase of filler mass fraction, the specific heat capacity of the composites decrease slightly, and the thermal diffusion coefficient increase obviously. As for specific surface area of GNPs, the larger has more significant influence on the heat dissipation capacity of the sample.

Keywords: polypropylene; fire retardancy; graphene nano-platelets; composite; specific heat capacity; thermal diffusivity coefficient

聚丙烯(PP)是一种热塑性塑料,其综合性能优良,具有良好的耐热性、耐腐蚀性、电绝缘性、力学性能等优点,是常见的高分子材料之一,同时其来源丰富、价格低廉,被广泛应用于汽车、家电、建筑、包装等行业^[1]。但是,PP易燃,且燃烧时发出大量的热,产生大量的熔滴,导致火灾蔓延。这将对人们的生命和财产造成很大的安全隐患。因此,需要改善PP的阻燃性能^[2-7]。

石墨烯是目前备受关注的研究热点之一,它是由一个单层碳原子紧密堆积成一个二维蜂窝晶体,在聚合物火灾安全领域的应用潜力巨大。优异的物理特性使得石墨烯可以成为优异的聚合物复合材料的添加物。研究表明,添加少量石墨烯(一般质量分数在5%以内)的聚合物复合材料就可取得较高的力学性能^[8-9],导电性能^[10-11]和热力学性能^[12-13]。

Huang Guobo等^[14]通过溶液共混法将石墨烯片(GNPs)加入聚乙烯醇(PVA)制得纳米复合材料,并用锥形量热仪对复合材料进行热稳定性分析,结果显示,在添加量相同的情况下,分别对比纳米蒙脱土和多壁碳纳米管对PVA热稳定性的影响,发现GNPs的阻燃性能更胜一筹。

笔者主要研究不同含量的GNPs对PP/GNPs复合材料阻燃及导热性能的影响,探索了石墨烯应用的新范围,为石墨烯在阻燃复合材料中的应用提供有用的数据。

* 国家自然科学基金项目(51073021)

联系人: 韦刘洋,硕士研究生,主要从事阻燃聚合物复合材料制备与表征方面的研究

收稿日期: 2016-07-17

1 实验部分

1.1 原材料

PP: CJS-700G, 熔体流动速率 (MFR) 为 8.0 ~ 15.0 g/10 min (2.16 kg, 230℃), 密度为 0.910 g/cm³, 广州石化厂;

GNPs: JCGNP-15-10 型, 用 JC 表示, 南京吉仓纳米科技有限公司;

GNPs: SGNP-F01005 型少层石墨烯, 用 S 表示, 南京科孚纳米技术有限公司。

表 1 列出两种 GNPs 的主要特性。

表 1 GNPs 的主要特性

GNPs 类型	纯度 / %	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	厚度 / nm	层数
JC	99.5	40~60	5~25	>10
S	99.5	>200	≤ 5	1~6

1.2 仪器与设备

同向平行双螺杆挤出机: SHJ-26 型, 螺杆直径为 24.5 mm, 长径比为 40 : 1, 南京诚盟机械有限公司;

电热真空干燥箱: ZK0258 型, 上海实验仪器有限公司;

注塑机: UN120A 型, 佛山市顺德区伊之密精密机械有限公司;

极限氧指数 (LOI) 测定仪: JF-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

水平垂直燃烧测定仪: CZF-6 型, 南京江宁分析仪器厂;

烟密度测定仪: JCY-2 型, 南京江宁分析仪器厂;

闪光法导热系数仪: LFA447 / 2-4 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

动态差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204F1 型, 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

为了使 GNPs 能够均匀地覆盖在 PP 上, 将两种 GNPs 分别与 PP 进行混合, 再利用高速搅拌机对其搅拌 10 min。其中 PP/GNPs 复合材料中 GNPs 的质量分数分别为 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%。再分别将混合较均匀的两种料投入同向平行双螺杆挤出机, 设置螺杆转速为 100 r/min, 挤出温度 190~215℃, 熔融共混后挤出。对挤出料采用切料机进行切粒。再在电热真空干燥箱中对复合材料的粒料进行干燥, 温度为 80℃, 时间是 4 h。最后分别注射成型, 得到测试所用的试样。

1.4 性能测试

LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试, 试样尺寸为 125 mm × 13 mm × 3 mm;

水平燃烧速率按 GB/T 2408-2008 测试, 试样尺寸为 125 mm × 13 mm × (1.5, 3, 6) mm;

烟密度按 GB/T 8627-2007 测试, 试样尺寸为 54 mm × 54 mm × 3 mm;

比热容测试: 从注射好的样条上切割质量为 20 mg 左右的试样, 以蓝宝石为比热容基准物, 用 DSC 仪测试试样在 303 ~ 348 K 的连续比热容。

热扩散系数测试: 从注射好的样品上切割成 10 mm × 10 mm × (2 ~ 3) mm 表面平整的试样, 然后测得试样在 30℃ 的热扩散系数。

2 结果与讨论

2.1 LOI

图 1 为两种复合材料的 LOI 与 GNPs 质量分数的关系曲线。

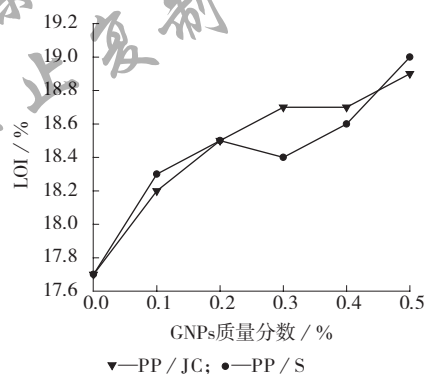


图 1 两种复合材料的 LOI 与 GNPs 质量分数的关系曲线

由图 1 可知, 随着 GNPs 质量分数的增加, 两种复合材料的 LOI 均呈上升趋势, 且彼此相差不大。GNPs 之所以能提高 PP 的 LOI, 原因是在复合材料燃烧的过程中, GNPs 有助于在凝聚相态形成致密、均匀的炭层, 这层炭层能在一定程度上阻止聚合物进一步降解生成的小分子向燃烧区域扩散, 也能阻隔燃烧区域产生的热进一步加热未燃烧部分, 起到延缓燃烧的作用。在试样燃烧过程中, 纯 PP 呈透明状态, 表面无结炭现象, 随着 GNPs 质量分数的增加, 燃烧端的结炭量增多, 但仍不显著。这可能是由于 GNPs 添加量少, 当 GNPs 质量分数为 0.5% 时的两种复合材料的最大 LOI 才为 19%, 仍然处于易燃材料的级别。

2.2 水平燃烧速率

图 2 为两种复合材料在试样厚度为 3 mm 时复合材料燃烧速率与 GNPs 质量分数的关系曲线。

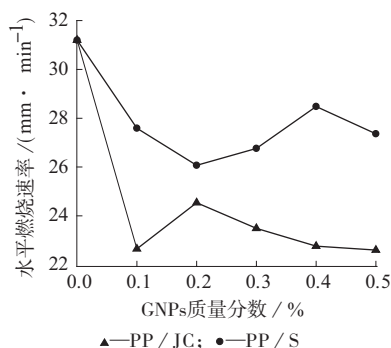


图2 两种复合材料的水平燃烧速率与GNPs质量分数的关系曲线

从图2可以看出,两种复合材料的水平燃烧速率随GNPs含量的变化关系类似。总体来看,加入GNPs对PP能起到减慢燃烧速率的作用。但由于GNPs质量分数的选择是从0.1%到0.5%,用量变化幅度较小,随着GNPs质量分数的增加,两种复合材料水平燃烧速率下降幅度较小。结果表明,当GNPs质量分数为0.5%时,PP/JC复合材料的水平燃烧速率由31.2 mm/min降至22.6 mm/min,下降了27.6%;PP/S复合材料的水平燃烧速率由31.2 mm/min降至26.07 mm/min,下降了16.4%;可见,GNPs的加入有助于延缓PP的燃烧。并且,与比表面积大的GNPs相比,比表面积小的对PP的阻燃效果更好。

2.3 烟密度等级

图3为两种复合材料烟密度等级与GNPs质量分数的关系曲线。

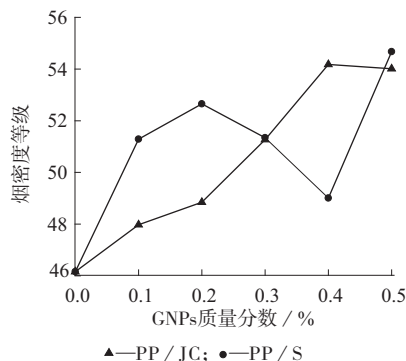


图3 两种复合材料的烟密度等级与GNPs质量分数关系图

由图3可以看到,PP/GNPs复合材料的烟密度等级与纯PP相比,有较大提高。出现这种现象的原因是,纯PP燃烧时的发烟量较少,添加了GNPs后则产生了较多烟雾。虽然随着GNPs含量的继续增加,GNPs的促进成炭作用逐渐表现了出来,在一定程度上减少了烟气的产生。但石墨烯本身有非常高的热导率,这与石墨烯有助于形成阻隔炭层的因素起相反的作用,使得影响因素更为复杂。

实验结果表明,PP/JC复合材料的烟密度等级随着GNPs含量的增加而不断提高;PP/S复合材料的烟密度等级随着GNPs含量的增加而有所波动,但总体上仍然是提高的。换言之,少量的GNPs在PP/GNPs体系中没有起到抑烟作用。

2.4 PP/JC复合材料厚度对水平燃烧速率的影响

图4为PP/JC复合材料厚度分别为1.5,3,6 mm时的水平燃烧速率与GNPs质量分数的关系曲线。

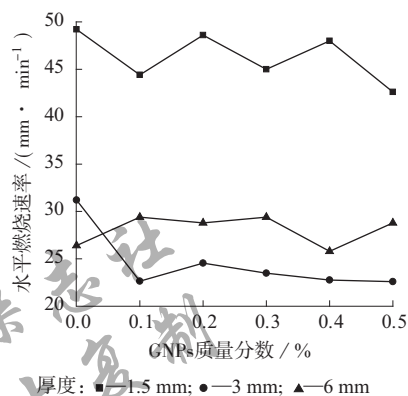


图4 不同厚度的PP/JC复合材料的水平燃烧速率与GNPs质量分数的关系曲线

1.5 mm厚的试样几乎透明,由于GNPs的添加量较少,燃烧过程中形成有效炭层的可能性很小,随着GNPs质量分数的增加,水平燃烧速率波动很大,这可能因为GNPs在PP/GNPs中的分散性不确定,导致其在复合材料中的传热作用和阻燃作用间此起彼伏,结果也就具有了不确定性。理论上,6 mm厚的试样延缓燃烧的作用应该最好,但是,由于燃烧过程中熔滴现象严重,试样不能均匀地进行燃烧,反而因为熔滴的蔓延而加快了其燃烧速率,这可能是GNPs的高热导率起了主要作用。对于3 mm厚试样,熔滴现象基本消失,燃烧能够均匀蔓延,由图4可知,随着GNPs质量分数的增加,3 mm厚试样水平燃烧速率呈降低趋势,原因可能是,GNPs含量的增加使燃烧过程中形成的炭层越来越多,从而降低了燃烧速率。

2.5 比热容

图5为两复合材料比热容与GNPs质量分数的关系曲线。

由图5可知,随着GNPs质量分数的增加,两种复合材料的比热容总体均呈下降趋势,但下降幅度较小,并且彼此相差不大。原因为:一方面,GNPs的比热容大约是PP的一半,将两者混合后,与纯PP

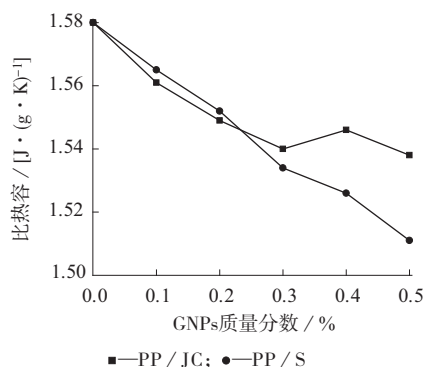


图5 两种复合材料比热容与 GNPs 质量分数关系曲线

相比,复合材料的比热容自然下降;另一方面,由于添加 GNPs 的组分少,故复合材料的比热容即使在最高的质量分数为 0.5% 时,仍然下降不大。由此可知,此复合材料的比热容对其热降解过程的影响不是主要因素。

2.6 热扩散系数

图 6 为两种复合材料热扩散系数与 GNPs 质量分数的关系。

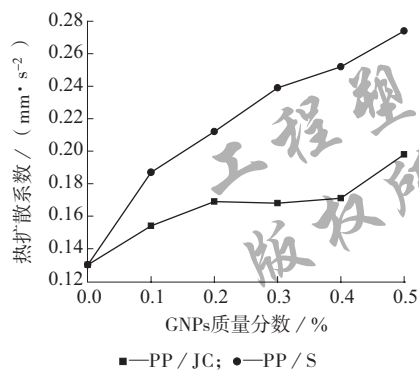


图6 热扩散系数与 GNPs 质量分数关系图

热扩散系数表征物体被加热或冷却时,物体内部各部分温度趋向于一致的能力,反映材料导热过程的动态特性。由图 6 可知,随着 GNPs 质量分数的增加,两种复合材料的热扩散系数总体均呈上升趋势,并且与比表面积小的相比,比表面积大的 GNPs 增加效果更明显。原因为:GNPs 的热扩散系数远大于纯 PP 的,虽加入少量的 GNPs,复合材料的热扩散系数仍然有较大的提高。再就是因为随着 GNPs 质量分数的增加,复合材料内形成的散热通路加多,散热能力也就不断增强。再则,同等量的 GNPs,比表面积大的片粒数更多,在复合材料中的分散范围更大,复合材料的散热效果就更好。因此,在复合材料受热过程中,由其表面散出流入环境中的热量就增加,而用于分解高分子链的热量就相对减少,这将延缓物体的引燃时间,有助于降低 PP 的

火灾危险性。

3 结论

(1) LOI 随着 GNPs 质量分数的增加而增加,但效果不明显。

(2) 总体看,水平燃烧速率随着 GNPs 质量分数的增加而降低,且 GNPs 的加入对延缓燃烧速率的作用有所提高。

(3) GNPs 在 PP 中的抑烟作用不明显。

(4) 对于水平燃烧速率,与比表面积大的 GNPs 相比,比表面积小的阻燃效果更好。

(5) 复合材料的比热容对其热降解过程的影响不是主要因素。

(6) 随着 GNPs 质量分数的增加,复合材料的热扩散系数明显增加,与比表面积小的 GNPs 相比,比表面积大的对试样散热能力的影响更显著。

参考文献

- [1] 赵敏. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Zhao Min. Modification of polypropylene materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [2] 许普, 李志强, 刘慧杰. 聚丙烯阻燃化研究进展[J]. 当代化工, 2004, 33(6): 329-330.
Xu Pu, Li Zhiqiang, Liu Huijie. Research progress of flame retardant polypropylene[J]. Contemporary Chemical Industry, 2004, 33(6): 329-330.
- [3] 苏明阳, 王海军, 唐林生. 氢氧化镁阻燃剂的应用现状及研究进展[J]. 当代化工, 2015, 44(1): 114-116.
Su Mingyang, Wang Haijun, Tang Linsheng. Application situation and research progress of magnesium hydroxide flame retardants[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(1): 114-116.
- [4] 陈晓浪, 于杰, 郭少云, 等. 表面改性对聚丙烯/纳米氢氧化镁复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 170-174.
Chen Xiaolang, Yu Jie, Guo Shaoyun, et al. Effect of surface modification on the properties of PP / nano magnesium hydroxide composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(5): 170-174.
- [5] 林松柏, 李云龙, 柯爱茹. 膨胀型阻燃聚丙烯的制备及性能研究[J]. 莆田学院学报, 2015(5): 49-52.
Lin Songbai, Li Yunlong, Ke Airu. Preparation and properties of intumescent flame resistant polypropylene[J]. Journal of Putian University, 2015(5): 49-52.
- [6] 吴娜, 刘国胜, 苗贤, 等. 氧化铈在膨胀阻燃聚丙烯体系中的催化协效作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(6): 63-66.

(下转第 115 页)

- 2010(10):87-95.
- Zhang Yanming, Liao Xianfeng. Plastics injection process and defect analysis[J]. Plastics Manufacture, 2010(10):87-95.
- [6] 张田荣. 塑料注塑制品典型质量缺陷的成因分析[J]. 模具技术, 2012(1):61-63.
- Zhang Tianrong. Analysis on the cause of formation of typical quality defects in plastic injection molding products[J]. Mould Technology, 2012(1):61-63.
- [7] 张俊哲. 无损检测技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- Zhang Junzhe. Non-destructive testing technology and its application[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [8] 张赐成. 塑料制品常见问题分析[J]. 益阳职业技术学院学报, 2008(2):29-31.
- Zhang Cicheng. Analysis of common problems in plastic products[J]. Journal of Yiyang Vocational and Technical College, 2008(2):29-31.
- [9] 刘艳. X 射线实时成像系统的发展[J]. 机械管理开发, 2006, 89(2):7-8.
- Liu Yan. Development of X-ray real time image system[J]. Mechanical Management and Development, 2006, 89(2):7-8.
- [10] 荆锋. X 射线实时成像系统的应用[J]. 无损检测, 2004, 26(6):218-240.
- Jing Feng. Application of X-ray real-time imaging system[J]. Nondestructive Testing, 2004, 26(6):318-340.
- [11] 王广坤, 王化龙, 范春雷, 等. X 射线 DR 技术在铝合金铸件检测中的应用[J]. 摄影技术, 2012(6):47-55.
- Wang Guangkun, Wang Hualong, Fan Chunlei, et al. X-ray DR technology in the detection of aluminum alloy castings[J]. Camera Technique, 2012(6):47-55.
- [12] 秦克礼, 祝少华. X 射线数字成像技术在钢管检测中的应用[J]. 焊管, 2013, 36(10):47-50.
- Qin Keli, Zhu Shaohua. Application of X-ray digital radiography technology in steel pipe detection[J]. Welded Pipe and Tube, 2013, 36(10):47-50.
- [13] 王长安, 余国民, 魏雅博. 平板 DR 数字成像技术在焊管行业中的应用[J]. 焊管, 2014, 37(12):52-57.
- Wang Changan, Yu Guomin, Wei Yabo. Application of flat panel digital radiography imaging technology in welded pipe industry[J]. Welded Pipe and Tube, 2014, 37(12):52-57.
- [14] 刘川, 杜延伟, 张旭昌. 管屏数字成像 (DR) 检测系统在锅炉制造中的应用[J]. 锅炉制造, 2015(3):62-64.
- Liu Chuan, Du Yanwei, Zhang Xuchang. Tube screen digital imaging (DR) detection system applied to the manufacture of boilers[J]. Boiler Manufacturing, 2015(3):62-64.
- [15] 何新波, 方伟, 许均力, 等. 工业 CT 在粉末注射成形中的应用[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(3):418-422.
- He Xinbo, Fang Wei, Xu Junli, et al. Application of industrial CT in powder injection molding[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2011, 16(3):418-422.

杜邦拟在深圳投建规模最大的复合工程塑料厂

杜邦公司近日正式宣布, 将于广东省深圳市光明新区投资建设旗下规模最大的复合工程塑料厂以提高产能。工厂将生产包括 Zytel®PA 聚酰胺尼龙、Crastin®PBT 树脂、Delrin® 均聚甲醛树脂、拜牢® (Bynel®) 粘性树脂以及凡事邦 (Fusabond®) 树脂在内的一系列产品。主要面向我国和亚太地区的汽车、工业和包装业市场。

新厂在生产上注重技术创新, 在质量上突出精益求精, “产能提高, 品质如一”。其中, 尤为引人瞩目的是——在产品研发方面, 杜邦正与多家挤压设备生产商开展密切合作, 改进生产工艺, 对不同系列产品之间的过渡环节进行优化, 由此缩短交货周期, 提高企业灵活性以应对客户日益多变的需求。

(工程塑料网)

(上接第 101 页)

- Wu Na, Liu Guosheng, Miao Xian, et al. Catalytic effect of bismuth oxide in the expansion of flame retardant polypropylene system[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(6):63-66.
- [7] Tsai K C, Kuan C F, Chen C H, et al. Study on thermal degradation and flame retardant property of halogen-free polypropylene composites using XPS and cone calorimeter[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(2):1 084-1 091.
- [8] Sengupta R, Bandyopadhyay M S, Bhowmick A K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36:638-670.
- [9] Wang Jingchao, Wang Xianbao, Xu Chunhui, et al. Preparation of graphene / poly (vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance[J]. Polymer International, 2011, 60(5):816-822.
- [10] Kim H, Miura Y, Macosko C W. Graphene / polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. Chemistry of Material, 2010, 22(11):3 441-3 450.
- [11] Ansari S, Giannelis E P. Functionalized graphene sheet-poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 47(9):888-897.
- [12] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(6):327-331.
- [13] Ghosh S, Calizo I, Teweldebrhan D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits[J]. Apply Physics Letters, 2008, 92 (15):151 911-151 913.
- [14] Huang Guobo, Gao Jianrong, Wang Xu, et al. How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites[J]. Materials Letters, 2012, 66:187-189.