

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.020

自然老化对膨胀阻燃 LGFPP 复合材料燃烧性能的影响^{*}王蒙¹, 宋海硕¹, 周登凤¹, 郭建兵^{1,2}

(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:通过熔融共混法制备出膨胀阻燃长玻纤增强聚丙烯 (LGFPP/IFR) 复合材料, 利用极限氧指数 (LOI) 测试、垂直燃烧测试、锥形量热分析等表征手段研究了户外自然条件下, 不同自然老化时间对 LGFPP/IFR 复合材料燃烧性能的影响。结果显示, 在 LGFPP/IFR 复合材料的自然老化过程中, PP 基体及 IFR 会发生降解, 导致长时间老化后试样的燃烧性能下降, 但在老化初期阻燃剂的迁移效应依然占主导地位。当老化时间为 6 个月时, 试样的 LOI 达到最大值, 为 28.2%, 其热释放速率峰值、总热释放量以及生烟速率均为最小值, 表明复合体系的阻燃性能有所提高。扫描电子显微镜测试结果表明, 试样燃烧后形成炭层的致密性是影响复合体系燃烧性能的关键因素。

关键词:自然老化; 长玻纤; 聚丙烯; 膨胀阻燃剂; 阻燃性能; 残炭形貌

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0092-04

Effect of Natural Aging on Combustion Performance of Intumescent Flame Retarded LGFPP Composites

Wang Meng¹, Song Haishuo¹, Zhou Dengfeng¹, Guo Jianbing^{1,2}

(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 intumescent flame retardant (IFR) of long glass fiber reinforced polypropylene (PP) composites were prepared by melt blending method, and the effects of different natural aging time on combustion properties of the composites under natural conditions were investigated by limiting oxygen index, UL 94 and cone calorimeter tests. The results show that the PP resin and IFR will degrade in the natural aging process, which leads to the combustion performance of the samples decreased after a long time, but the migration effect of flame retardant is still dominant in the early stage of aging. When the aging time is 6 months, the limit oxygen index of the sample reaches the maximum value of 28.2% while the peak of heat release rate, total heat release and smoke production release rate have the minimum value, which indicates the flame retardant property of the composites was improved. SEM test results show the density of carbon residue formed in combustion process is a key factor affecting the combustion performance of the composites.

Keywords: natural aging; long glass fiber; polypropylene; intumescent flame retardant; flame retardancy; carbon residues

长玻纤增强聚丙烯 (LGFPP) 复合材料具有良好的力学性能和尺寸稳定性^[1-3], 可被广泛应用于汽车、建筑等诸多领域, 但 LGFPP 中玻纤的“烛芯效应”使材料极易发生燃烧, 且热释放大, 容易带来火灾隐患^[4-6]。近年来随着人们对塑料防火阻燃的重视, 向树脂基体中加入阻燃剂已成为塑料改性领域的研究热点。膨胀型阻燃剂 (IFR) 作为一种新型的阻燃剂, 可以有效地提升 LGFPP 的阻燃性能, 扩展 LGFPP 的应用范围^[7-8]。然而在阻燃 LGFPP 复合材料的实际应用中, 材料所承载的环境变量因素会对材料的结构与性能产生影响, 因此阻燃材料的老化性能研究日益成为又一热点。对于阻燃 LGFPP 复合材料而言, 其作为汽车模块载体材料应用时, 往往长期暴露在室外条件下, 不可避免受到紫

外光、温度、大气等因素的影响, 导致材料性能恶化甚至失效, 因此自然大气暴露是评价该复合材料最真实有效的途径^[9-10]。

笔者选取磷氮型 IFR, 与 PP 挤出造粒制得 IFR 母粒, 然后采用熔融共混法制备出 LGFPP/IFR 复合材料, 并在户外环境下对试样进行自然老化, 结合垂直燃烧、极限氧指数 (LOI) 测试、锥形量热分析、扫描电子显微镜 (SEM) 观察等测试分析手段, 旨在

^{*} 贵州省高层次创新型人才培养项目 (黔科合人才 [2015]4039 号), 贵州省优秀青年科技人才培养对象项目 (黔科合人才 [2015]26 号), 贵州省科技计划项目 (黔科合重大专项字 [2015]6005 号, 黔科合成果 [2016]4524 号)

联系人: 郭建兵, 研究员, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2016-08-17

对经不同自然时长老化后 LGFPP/IFR 复合材料燃烧性能的变化规律有一个相对全面的认识。

1 实验部分

1.1 原材料

LGF: 直径 17 μm , 重庆国际复合材料有限公司;

PP: 3920, 分子量 8 万 ~ 15 万, 熔体流动速率 40 g/10 min, 韩国 SK 公司;

IFR: EPFR-100D, N 含量 $(21 \pm 1)\%$, P 含量 $(23 \pm 1)\%$, 星贝达(北京)化工材料有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: CTE20 型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

注塑机: CJ80MZ2 NC 型, 震德塑料机械有限公司;

氧指数测试仪: 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;

锥形量热仪: 英国 FTT 公司;

场发射 SEM: QuantaFEG250 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) IFR 母粒制备。

先将 PP 放置于 60℃ 烘箱下干燥 12 h, IFR 放置于 70℃ 下真空干燥 8 h; 再将 IFR 与 PP 均匀混合用双螺杆挤出机挤出造粒制备 IFR 母粒, 主机螺杆转速为 250 r/min。

(2) LGFPP 制备。

将干燥好的 PP 通过双螺杆挤出机熔融挤出, 进入自制的浸渍模具完成对 LGF 的浸渍, 料条经冷却切粒制备 LGFPP。

(3) LGFPP/PP 的制备。

将 IFR 母粒、LGFPP 和 PP 于 60℃ 下干燥 12 h, 按照 PP/LGF/IFR 质量比为 60/20/20 均匀混合后用注塑机注塑得到标准试样, 射嘴温度为 235℃, 一段至四段温度分别为 235, 230, 225, 210℃。然后在贵阳地区进行老化实验, 将试样放置于贵阳市户外环境下, 2015 年 4 月份开始进行自然老化, 每隔 3 个月取样一次, 共取样 4 次。

1.4 测试与表征

LOI 按照 GB/T2406-2009 标准, 在试样 50 mm 处划刻线后进行测定;

垂直燃烧性能按 GB/T 5169-2008 测试;

锥形量热仪分析按 ISO 5660-1:2002 进行;

残炭形貌分析: 取经 LOI 测试后的样品进行喷金处理, 用 SEM 观察炭层形貌, 加速电压为 5 kV。

2 结果与讨论

2.1 LOI 和垂直燃烧等级分析

表 1 示出 LGFPP/IFR 复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试数据。由表 1 可以看出, 随着自然老化时间的延长, 试样的 LOI 值先增大后减小, 当老化时间为 6 个月时达到最大值, 为 28.2%, 对应垂直燃烧等级仍为 V-0; 而当老化时间超过 6 个月, 试样垂直燃烧等级下降为 V-1。这是由于在老化初期, 试样内部的阻燃剂发生迁移效应, 使试样表面的阻燃剂含量局部增加, 试样燃烧时 IFR 遇热形成的多孔泡沫炭层起到作用, 产生的水蒸气及其他不可燃气体的逸出, 带走部分热量, 而老化时间过长, PP 基体在热氧和紫外光的双重作用下发生降解, 形成的小分子则会加剧燃烧过程。在 UL-94 测试中, 所有测试试样均无熔融滴落现象, 原因在于 LGF 在复合材料的基体中呈网格状分布, 这种物理上的团聚缠结现象可以在复合材料燃烧时对 PP 基体起到支撑固定作用^[4]。

表 1 LGFPP/IFR 复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试数据

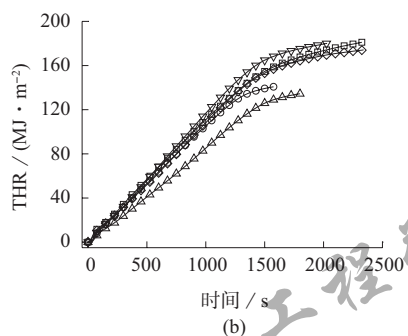
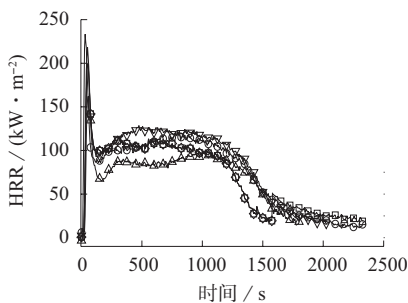
老化时间 / 月	LOI / %	UL-94 等级	有无熔滴
0	27.5	V-0	无
3	28.0	V-0	无
6	28.2	V-0	无
9	27.9	V-1	无
12	27.4	V-1	无

2.2 锥形量热仪分析

表 2 列出了不同自然老化时间下 LGFPP/IFR 复合材料的锥形量热仪分析数据, 其中 TTI 表示引燃时间, PHRR 表示最大热释放速率, MHRR 表示平均热释放速率, THR 表示总热释放量。经不同时间自然老化后试样的热释放速率 (HRR)、THR 曲线如图 1 所示。由图 1a 可以看出, 无论试样是否老化, HRR 曲线均随测试时间的增加呈现出两个峰值, 较早出现的峰值对应的是 LGFPP/IFR 复合材料本身的燃烧; 后面出现的峰可以解释为: 复合材料在燃烧早期生成的炭层具有隔热作用, 但随着燃烧时间的延长, 试样内部的热量累积到一定量时, 会冲破炭层的封锁, 短时间内释放出大量的热量, 使 HRR 达到另一个峰值^[1]。随着自然老化时间的增加, 复合体系的 PHRR 呈先降低后升高趋势, 当自然老化时

表2 LGFPP/IFR 复合材料的锥形量热仪分析数据

老化时间/ 月	TTI/ s	PHRR/ (kW·m ⁻²)	MHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)
0	7	253.62	96.33	167.05
3	9	209.58	95.89	155.54
6	15	199.32	90.20	140.73
9	13	218.40	97.53	181.42
12	8	233.38	101.44	164.51



老化时间: □—0个月; ○—3个月; △—6个月; ▽—9个月; ◇—12个月
a—HRR 曲线; b—THR 曲线

图1 LGFPP/IFR 复合材料的 HRR 和 THR 曲线

间为6个月时,试样的 PHRR 明显低于其他样品。对 PP 树脂而言,其分子链上含有大量叔碳原子,在自然条件下,热氧和紫外辐射的双重作用使分子链上形成烷基自由基,从而加速分子链的断裂,生成的小分子物质更易燃烧^[12-13]。原则上老化后试样的 PHRR 值应该逐渐增加,但是当复合体系中加入阻燃剂后,阻燃剂的迁移效应在老化初期占主导地位,因此老化6个月时试样的 PHRR 反而最低;而老化时间进一步增加,则阻燃剂和基体的降解起主要作用,PHRR 值逐渐升高。随自然老化时间的增长,试样的 TTI 也是先升高后降低,进一步证实了上述观点。THR 表征的是阻燃材料从点燃到熄灭所释放的总热量。由表2和图1b可以看出,与未经自然老化的试样(167.05 MJ/m²)相比,经自然老化3,6,9,12个月后试样的 THR 分别为155.54,140.73,181.42,164.51 MJ/m²,在老化时间为6个月时达到最低值,基本与热释放速率的变化趋势一致。

在实际火灾中,烟雾的危害要大于火源热量的

危害,因此生烟速率 (SPR) 也是评价阻燃材料阻燃性是否优良的一个重要指标,SPR 越低,则发生火灾时造成的危害越低,而烟的形成主要来源于材料燃烧时产生的挥发性固体^[14]。对于 LGFPP/IFR 复合材料而言,阻燃剂受热形成的炭层一方面会阻碍试样燃烧产物中固体小颗粒的挥发,另一方面可以减缓外界氧气和热量向材料内部传递。图2为不同自然老化时间 LGFPP/IFR 复合材料的 SPR 曲线。由图2可以看出,试样的生烟速率随老化时间的增加而先降低后升高,这说明相对短时间的自然老化的确可以改善试样的阻燃性能,而长时间的老化则使其阻燃性能恶化,发烟危险性增加。

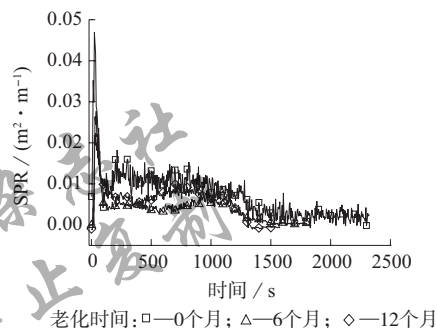
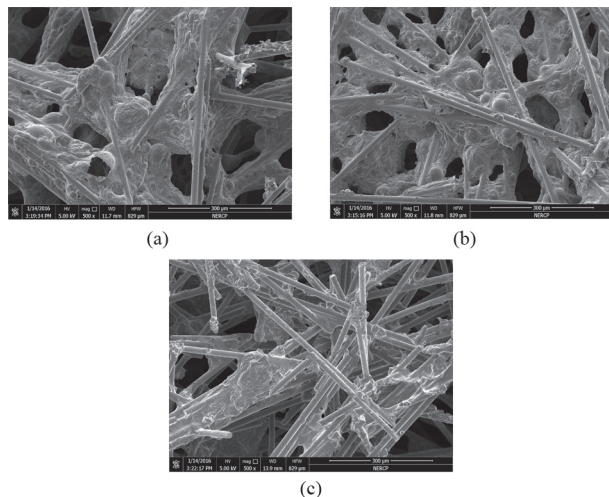


图2 LGFPP/IFR 复合材料的 SPR 曲线

2.3 残炭形貌分析

鉴于前面研究中发现经自然老化6个月时 LGFPP/IFR 复合材料的阻燃性能最好,着重对比了未老化、老化6个月与12个月后的试样经 LOI 测试后残留物的 SEM 照片,如图3所示。可以发现,图3a和图3b中玻纤的表面明显覆盖着气泡状炭层,这种气泡状炭层是 IFR 受热促使树脂基体成炭的典型特征,其可以隔绝热量和可燃性小物质通过玻



a—未老化; b—老化6个月; c—老化12个月

图3 LGFPP/IFR 复合材料经 LOI 测试后残留物的 SEM 照片

纤维传递到基体内部,因此它的形成是抑制体系中玻纤“烛芯效应”的主要原因。当试样处于自然老化6个月时,玻纤表面的炭层较未老化试样更为致密,说明其对“烛芯效应”的抑制更为明显,这有助于提高试样本身的阻燃能力。当自然老化时间达到12个月后,玻纤与树脂脱粘严重,纤维表面相对光滑,这将加剧玻纤的“烛芯效应”;同时随着阻燃材料整体热稳定性的下降,IFR和PP树脂发生降解,来源于阻燃剂迁移的阻燃能力的提升被削弱,两者共同作用导致复合体系的阻燃性能大幅下降。

3 结论

(1) 在户外环境下,随着自然老化时间的推移,LGFPP/IFR复合材料的LOI呈先增大后减小趋势,在老化时间为6个月时达到最大值;而UL-94燃烧等级由V-0下降为V-1,并在相对较长的一段老化时间内均保持在V-1级。

(2) 随着自然老化时间延长,LGFPP/IFR复合材料的PHRR,THR和SPR均呈现先下降后上升趋势,这是由于试样的燃烧性能在自然老化初期主要受阻燃剂迁移效应的影响,而当老化时间超过6个月则是IFR和PP树脂的降解占主导地位。

(3) 通过对LOI测试后残留炭层的微观形貌分析可知,与未老化、自然老化12个月的试样相比,当自然老化6个月时,样品在燃烧后形成的炭层更为致密,可以更好地抑制玻纤的“烛芯效应”,提高复合体系的阻燃能力。

参考文献

- [1] 张金凯,马丽,葛维娟,等. 膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的研究进展[J]. 材料导报,2015,29(5):68-72.
Zhang Jinkai, Ma Li, Ge Weijuan, et al. Research status of intumescent flame-retarded polypropylene[J]. Materials Review, 2015, 29(5):68-72.
- [2] 魏涛,慈书亭,张道海,等. ZnB/IFR 协效阻燃长玻纤聚丙烯[J]. 塑料,2014,43(6):5-8.
Wei Tao, Ci Shuting, Zhang Daohai, et al. Synergistic flame retardant effect of ZnB/IFR on LGFPP[J]. Plastics, 2014, 43(6):5-8.
- [3] Tan H S, Yu Y Z, Li L P, et al. Mechanical properties of long glass fiber reinforced polyolefin composites[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54(13):1 343-1 348.
- [4] 左晓玲,张凯舟,邵会菊,等. 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, et al. Preparation and flameretardant mechanism of flame retarded LGF/PA6 composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6):103-108.
- [5] 李贵勋,田子娟,代佳丽,等. 无卤阻燃聚丙烯研究进展[J]. 高分子通报,2009(12):38-42.
Li Guixun, Tian Zijuan, Dai Jiali, et al. Recent research progress on halogen-free flame retarded polypropylene[J]. Polymer Bulletin, 2009(12):38-42.
- [6] Zhu H G, Liu M Y, Yuen R K, et al. Thermal performance and flame retardancy studies of vinyl ester and glass fiber reinforced plastic composites containing nanoclay[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 48(2):165-177.
- [7] 潘利文,李孔哲,肖阳,等. 膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 材料导报,2016,30(5):27-32.
Pan Liwen, Li Kongzhe, Xiao Yang, et al. Research status of intumescent flame retardant[J]. Materials Review, 2016, 30(5):27-32.
- [8] 赵维,周文英,李国新,等. 聚丙烯用阻燃剂研究进展[J]. 工程塑料应用,2005,33(12):55-57.
Zhao Wei, Zhou Wenyong, Li Guoxin, et al. Research progress in flame-retarded polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(12):55-57.
- [9] 倪凯,廖霞,赵雪燕,等. 等规聚丙烯在户外老化过程中化学重结晶作用和自由体积变化的研究[J]. 塑料工业,2015(7):69-72.
Ni Kai, Liao Xia, Zhao Xueyan, et al. Investigation on chemi-recrystallization and free volume changes of isotactic polypropylene during outdoor weathering[J]. China Plastics Industry, 2015(7):69-72.
- [10] 宋海硕,熊忠,魏涛,等. 紫外老化对膨胀阻燃 LGFPP 复合材料性能的影响[J]. 塑料,2015,44(6):12-14.
Song Haishuo, Xiong Zhong, Wei Tao, et al. Effect of ultraviolet aging on properties of intumescent flame retarded LGFPP composite[J]. Plastics, 2015, 44(6):12-14.
- [11] Zuo X, Shao H, Zhang D, et al. Effects of thermal-oxidative aging on the flammability and thermal-oxidative degradation kinetics of tris(tribromophenyl)cyanurate flame retardant PA6/LGF composites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(12):2 774-2 783.
- [12] 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.
- [13] 何敏,慈书亭,张景中,等. 热氧老化对 LGFPP 复合材料性能的影响[J]. 塑料,2016,45(1):29-31.
He Min, Ci Shuting, Zhang Jingzhong, et al. Effect of thermal-oxidative aging on the properties of LGFPP composite[J]. Plastics, 2016, 45(1):29-31.
- [14] 陆湛泉,姜向新,陶四平,等. 用锥形量热仪研究阻燃聚丙烯的燃烧行为[J]. 合成材料老化与应用,2012,41(3):34-39.
Lu Zhanquan, Jiang Xiangxin, Tao Siping, et al. Study of different flame retardant polypropylene combustibility by using cone calorimeter[J]. Synthetic Materials Aging & Application, 2012, 41(3):34-39.