

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.020

金属化合物在膨胀阻燃 PLA 体系中的协同阻燃作用^{*}

陈雅君,刘思彤,吴长雪,钱立军,于洋

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:通过熔融共混制备了一系列含有不同金属化合物的 PLA/聚磷酸胺(APP)/超支化成炭剂(EA)/金属化合物阻燃复合材料,并通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧以及锥形量热测试对复合材料的阻燃性能进行了表征。结果表明,3种含锌金属化合物即 3.5 水硼酸锌、ZnO 以及 ZnSnO₃ 的加入不仅使 PLA 阻燃复合材料的 LOI 均提高至 35% 以上,而且在垂直燃烧测试中达到了 UL 94 V-0 级别。扫描电子显微镜结果显示,加入以上 3 种含锌金属化合物的复合材料的炭层连续、致密,呈现明显的闭孔发泡结构,该结构能够起到更好的隔热隔氧效果,从而提高复合材料的阻燃性能。在这 3 种含锌金属化合物中,含 ZnO 的复合材料在锥形量热测试中表现出最好的阻燃效果。

关键词:聚乳酸;膨胀阻燃剂;金属化合物;阻燃性能;协同作用

中图分类号:TQ323.4+1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)10-0097-05

Synergistic Effect on Intumescent Flame Retardant PLA Incorporating Metallic Compounds

Chen Yajun, Liu Sitong, Wu Changxue, Qian Lijun, Yu Yang

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract : A series of flame retardant PLA / APP / EA / metallic compound composites with different kinds of metallic compounds were prepared by melt blending. Flame retardant properties of these composites were investigated by LOI, vertical burning test (UL-94) and cone calorimetry test. Results show that the addition of 2ZnO · 3B₂O₃ · 3.5H₂O, ZnO or ZnSnO₃ not only improves the LOI value of the flame retardant composites to above 35% respectively, but also makes the composites all reach UL 94 V-0 level in vertical burning test. The SEM results show that the char layer of the flame retardant PLA composites containing 2ZnO · 3B₂O₃ · 3.5H₂O, ZnO and ZnSnO₃ respectively all display a continuous and compact morphology with closed cell structure, the structure can increase the barrier effect of the char layer, which offer the composites excellent flame retardant performance. In cone calorimetry test, the composite containing ZnO show better flame retardant property than the others.

Keywords : PLA ; IFR ; metallic compound ; flame retardancy ; synergetic effect

聚乳酸(PLA)是一种生物降解材料,由可再生的植物资源(如玉米)所提取出的淀粉原料制成,具有良好的生物可降解性,使用后能被自然界中微生物完全降解,是公认的环境友好材料^[1-2]。但是,PLA 本身极易燃烧,极限氧指数(LOI)只有 19%,而且滴落严重,要想扩展其应用领域,将其用在汽车、电子电器、建筑等领域,必须对其进行阻燃改性。

膨胀型阻燃剂(IFR)低烟无卤,符合环保的要求,因而被广泛应用在各种高分子材料中^[3]。已有的研究表明,将 IFR 用于阻燃 PLA 能够取得较好的阻燃效果^[4-7]。但是,添加量仍然需要 20% 左右,这将会极大程度地影响 PLA 的综合使用性能。为了减少膨胀型阻燃剂的用量,需要添加协效剂来提高阻燃效率。

研究发现,部分金属化合物在与 IFR 复配使用

时能够促进阻燃剂以及聚合物基体之间的交联酯化反应,较快生成连续的保护性炭层,在较少的添加量时能显著提高聚合物的阻燃性能和热稳定性^[8-10]。但是,关于金属化合物协效阻燃 PLA 的研究还比较少。

笔者将实验室自制的新型成炭剂(EA)^[11]和聚磷酸胺(APP)以一定配比组成 IFR,加入几种不同种类的金属氧化物(Sb₂O₃, ZnO, La₂O₃ 等)做对比实验以确定何种金属氧化物的协同阻燃效果最好。同时,选择了几种都含有 Zn 元素的金属化合物做

^{*} 国家自然科学基金项目(21374003),北京市大学生创业与行动计划项目(SJ201502038)

联系人:陈雅君,博士,讲师,主要研究方向为环境友好高分子阻燃材料

收稿日期:2015-07-13

对比实验来研究含有同种阳离子、不同种类阴离子的金属化合物对膨胀阻燃 PLA 体系的协同阻燃效果的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA : 2003D, 美国 Nature Works 公司;

APP : 平均粒径为 15 μm , 聚合度 >1000, 广东聚石化学有限公司;

EA : 结构式见图 1, 实验室自制;

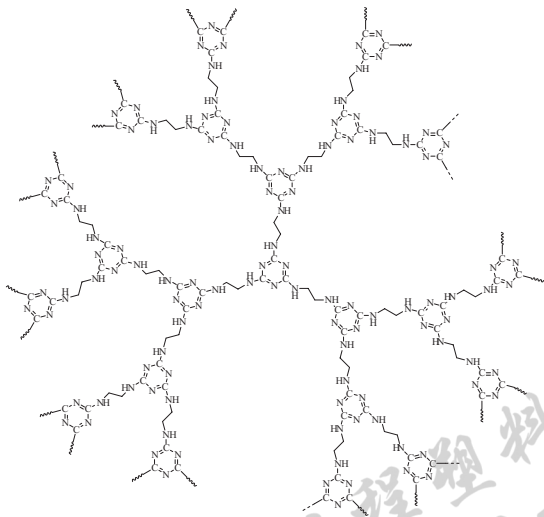


图 1 EA 的化学结构式

无水硼酸锌 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$), 3.5 水硼酸锌 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), ZnO , La_2O_3 , Sb_2O_3 , 分子筛 4A (简称为 4A): 国药集团化学试剂有限公司;

锡酸锌 (ZnSnO_3): 广州巨兰化工科技有限公司;

磷酸锆 (简称为 ZP): 连云港中化进出口有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

压片机: LP-S-50 型, 瑞典 Labtech Engineering 公司;

LOI 仪: FTT 0080 型, 英国 FTT 公司;

垂直燃烧试验箱: FTT 0082 型, 英国 FTT 公司;

锥形量热仪: FTT 0007 型, 英国 FTT 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 250 FEG 型, 捷克 FEI 公司。

1.3 试样制备

先将 PLA 在 80°C 下恒温干燥 6 h, 同时将 APP 和 EA 按照质量比 3:1 在高速混合机中预混。然后将 PLA, 质量分数为 12% 的 APP/EA 复配阻燃

剂及质量分数均为 1% 的 8 种金属化合物经预混后加入转矩流变仪中, 在温度为 190°C , 转速为 60 r/min 的条件下熔融共混 6 min; 之后转移到热压机上在 190°C 的条件下模压成型, 模压过程的参数设置为预热 5 min, 3 次排气, 压力为 10MPa, 热压时间为 8 min, 保压冷却时间为 10 min; 热压后用制样机切割成标准试样。按照上述工艺制备 PLA/APP/EA 试样 (记为 FRPLA), 其中 APP/EA 的质量分数为 12%。

1.4 性能测试与结构表征

垂直燃烧测试按 GB/T 2408-1996 进行, 试样尺寸 127 mm $\times$ 13 mm $\times$ 3.2 mm;

LOI 按 GB/T 2406-1993 测试, 试样尺寸为 100 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 3.2 mm;

锥形量热测试按 ISO-5600 进行, 试样尺寸为 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 3 mm, 辐射功率为 50 kW/ m^2 。

2 结果与讨论

2.1 APP/EA/金属化合物协效阻燃体系对 PLA 阻燃性能的影响

(1) LOI 和垂直燃烧测试结果。

纯 PLA, FRPLA 及 FRPLA/金属化合物复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试结果如表 1 所示。

表 1 PLA 及其阻燃复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试结果

试样	LOI/ %	$t_{1\text{max}}^{1)}/$ s	$t_{2\text{max}}^{1)}/$ s	是否引燃 脱脂棉	是否 滴落	UL 94 等级
纯 PLA	19.3	38.2	- ²⁾	是	是	
FRPLA	30.6	12.7	3.3	是	是	V-2
FRPLA/ZnBO ³⁾	34.2	0.8	1.1	否	是	V-0
FRPLA/3.5ZnBO ⁴⁾	35.2	8.7	5.7	否	是	V-0
FRPLA/ZnO	35.3	6.3	0.9	否	是	V-0
FRPLA/ZnSnO ₃	35.8	7.3	1.0	否	是	V-0
FRPLA/La ₂ O ₃	35.1	9.6	0.9	是	是	V-2
FRPLA/ZP	31.1	5.9	3.5	是	是	V-2
FRPLA/Sb ₂ O ₃	32.4	6.9	1.1	是	是	V-2
FRPLA/4A	32.5	7.5	1.7	是	是	V-2

注: 1) $t_{1\text{max}}$ 表示点燃 10 s 后开始计时得到的 5 个试样中最后熄灭试样的燃烧时间, $t_{2\text{max}}$ 表示在上述点燃过程结束后继续点燃这 5 个试样 10 s, 然后计时得到的最后熄灭试样的燃烧时间; 2) 表示材料燃烧至夹具; 3) ZnBO 为 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, 下表同; 4) 3.5ZnBO 为 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, 下表同。

由表 1 可以看出, 纯 PLA 的 LOI 仅为 19.3%, 低于空气中的氧气浓度值 (21%), 表明纯 PLA 在空气中极易燃烧。当添加质量分数为 12% 的 APP/EA 阻燃剂后, 复合材料的 LOI 提高至 30.6%; 同时, 复合材料在垂直燃烧测试中的最大燃烧时间 $t_{1\text{max}}$, $t_{2\text{max}}$ 出现大幅度降低。这表明 APP/EA 复配阻燃剂能有效阻燃 PLA 基体, 在较低添加量时仍然能赋

予 PLA 基体良好的阻燃效果。但是,在垂直燃烧测试时发现,FRPLA 的滴落现象与纯 PLA 相比虽然有所缓解,但是熔滴仍能引燃脱脂棉,只能达到 UL 94 V-2 级。

相比于 FRPLA,所有加入质量分数为 1% 金属化合物的 PLA 阻燃复合材料的 LOI 均有所提高。其中,加入 ZnSnO_3 , ZnO , La_2O_3 和 3.5 水硼酸锌 4 种协效剂的复合材料的 LOI 能提高至 35% 以上。添加质量分数为 1% 的 ZnO 能使复合材料的 LOI 提高至 35.3%。而加入质量分数为 1% 的 ZnSnO_3 后,复合材料的 LOI 达到最高,为 35.8%。垂直燃烧测试结果表明,只有加入 ZnSnO_3 , ZnO , 无水硼酸锌和 3.5 水硼酸锌 4 种协效剂的复合材料能通过垂直燃烧 UL 94 V-0 级别的测试。因此,综合来看,在 8 种金属化合物中, ZnSnO_3 , ZnO 及 3.5 水硼酸锌的协同阻燃效果最好。

(2) 锥形量热测试结果。

基于 ZnSnO_3 , ZnO 及 3.5 水硼酸锌这 3 种含锌金属化合物在 LOI 和垂直燃烧测试中的良好表现,重点对这 3 种含锌金属化合物协效阻燃的 PLA 复合材料进行了锥形量热测试以探究其阻燃机理。

锥形量热测试能够表征材料的点燃时间 (TTI)、热释放速率 (HRR)、总烟释放量 (TSR)、平均有效燃烧热 (av-EHC) 及平均质量损失速率 (av-MLR) 等参数,其中 HRR 是锥形量热测试中最为重要的参数,能够表征材料释放热量的快慢和大小,图 2 给出了纯 PLA 及 3 种含锌金属化合物阻燃复合材料的 HRR 曲线。为了研究金属化合物的协同阻燃机理,对材料的质量损失曲线进行了分析,结果如图 3 所示。详细的锥形量热测试结果如表 2 所示。

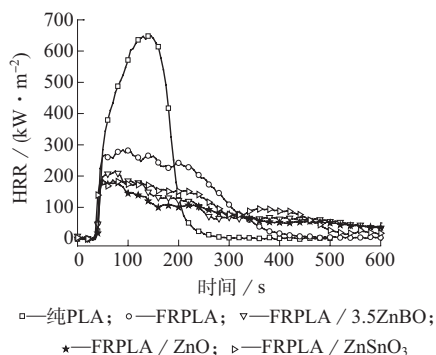


图 2 纯 PLA 及其阻燃复合材料的 HRR 曲线

由图 2 和表 2 可以看出,纯 PLA 在 200 s 左右就燃烧殆尽, HRR 峰值 (pk-HRR) 为 649 kW/m^2 , 且呈现出典型的尖峰。APP/EA 复配阻燃剂的加入

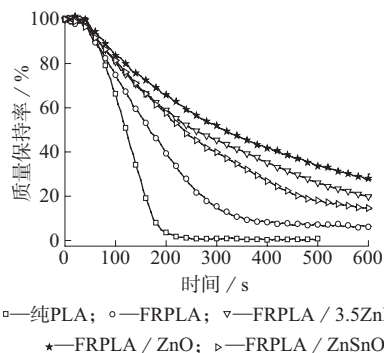


图 3 PLA 及其阻燃复合材料的质量损失曲线 (归一化后)

表 2 纯 PLA 及其阻燃复合材料的锥形量热测试结果

项 目	纯 PLA	FRPLA	FRPLA / 3.5ZnBO	FRPLA / ZnO	FRPLA / ZnSnO ₃
TTI/s	35	34	32	34	29
pk-HRR/(kW·m ⁻²)	649	283	216	187	185
av-HRR/(kW·m ⁻²)	174	86	84	69	87
THR/(kW·m ⁻²)	81	66	56	50	58
av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	22.2	16.6	15.9	15.1	15.5
av-MLR/(g·s ⁻¹)	0.069	0.046	0.047	0.044	0.049
残炭率/%	0.8	5.3	15.5	23.0	12.0
TSR/(m ² ·m ⁻²)	29	391	207	144	174

显著降低了 PLA 的 pk-HRR,同时复合材料的平均 HRR (av-HRR) 和总热释放量 (THR) 也出现大幅度下降。相比于 FRPLA,加入质量分数为 1% 的 3 种含锌金属化合物,复合材料的阻燃性能进一步提高,材料的 pk-HRR 和 THR 都出现一定程度的下降。通过对比可以发现,当添加质量分数为 1% 的 ZnO 时,复合材料表现出优异的阻燃性能,其 pk-HRR, av-HRR, THR 相比 FRPLA 分别降低了 33.9%, 19.8%, 24.2%, 其中材料的 av-HRR 和 THR 在这几种复合材料中均为最低。这主要归因于 ZnO 能够促进阻燃剂以及聚合物基体之间的交联酯化反应,较快生成连续的保护性炭层以隔绝内层材料与外界火焰之间的热交换^[12]。

从图 3 和表 2 可以看出,纯 PLA 在燃烧过程中质量损失速率最快,约 200 s 质量就减少至零。加入 APP/EA 复配阻燃剂后,复合材料的质量损失曲线大幅度放缓,相比于 FRPLA,加入 1% 含锌金属化合物的 PLA 阻燃复合材料的质量损失曲线变得更平缓,残炭率也都有所增加。其中,加入质量分数 1% 的 ZnO 的复合材料的残炭率最高,约为 23%,是 FRPLA 残炭率的 4 倍。这表明这 3 种含锌金属化合物 (尤其是 ZnO) 的加入,能够增强复配阻燃体系的成炭能力,从而延缓材料的分解。

另外,由表 2 可以看出,含锌金属化合物的加入能够起到良好的抑烟效果。FRPLA 的 TSR

高达 $391 \text{ m}^2/\text{m}^2$, 而分别加入质量分数为 1% 的 ZnSnO_3 , ZnO 及 3.5 水硼酸锌之后材料的 TSR 分别减少至 174, 144, 207 m^2/m^2 。特别是加入 ZnO 的复合材料的 TSR 最低, 与 FRPLA 相比下降了 63%。

2.2 APP/EA/含锌金属化合物协效阻燃 PLA 体系的残炭形貌

FRPLA 及 3 种含锌金属化合物协效阻燃 PLA 复合材料的残炭形貌数码照片如图 4 所示。从图 4 可以看出, FRPLA 复合材料的残炭不完整, 表面有很多裂缝和孔洞, 这是燃烧时释放出的气体冲破炭层造成的, 说明该炭层强度比较低。而 3 种含锌金属化合物协效阻燃 PLA 体系的残炭表面都比较完整和致密, 说明金属化合物的加入能够起到增强炭层的作用。

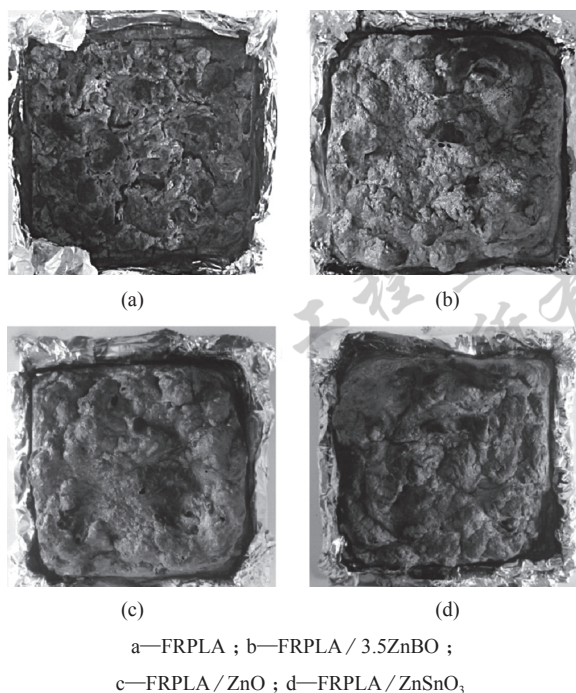
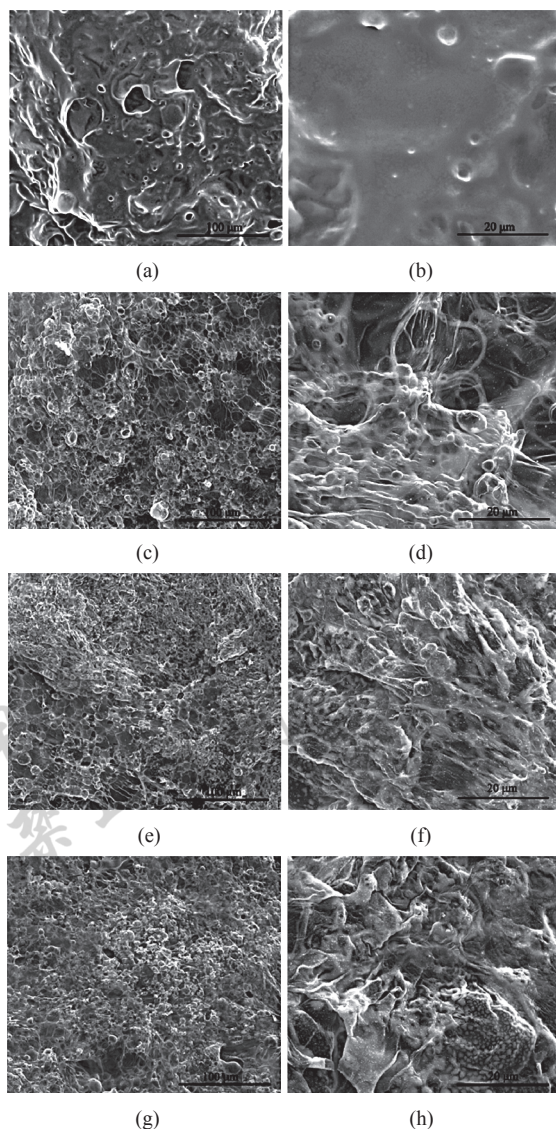


图 4 FRPLA 及 3 种含锌金属化合物协效阻燃 PLA 复合材料的残炭形貌数码照片

图 5 是 FRPLA 及 3 种含锌金属化合物协效阻燃 PLA 复合材料残炭的 SEM 照片。由图 5 可以发现, 加入 ZnSnO_3 , ZnO 及 3.5 水硼酸锌之后, 复合材料燃烧后的残炭都呈现出明显的闭孔发泡结构, 这说明在膨胀成炭过程中气源放出的气体被保留在了残炭中。这是因为含锌金属化合物对酯化反应具有催化作用, 使体系在燃烧过程中快速交联酯化成炭, 从而使气源分解产生的气体保留在了交联结构中。

3 结论

(1) 在 FRPLA 中加入质量分数为 1% 的金属化



a—FRPLA ($\times 1000$); b—FRPLA ($\times 5000$);
c—FRPLA / 3.5ZnBO ($\times 1000$); d—FRPLA / 3.5ZnBO ($\times 5000$);
e—FRPLA / ZnO ($\times 1000$); f—FRPLA / ZnO ($\times 5000$);
g—FRPLA / ZnSnO₃ ($\times 1000$); h—FRPLA / ZnSnO₃ ($\times 5000$)

图 5 FRPLA 及 3 种含锌金属化合物协效阻燃 PLA 复合材料的残炭 SEM 照片

合物之后, 材料的 LOI 都有一定程度的增加。其中, 3.5 水硼酸锌、 ZnO 和 ZnSnO_3 不仅使 PLA 阻燃复合材料的 LOI 提高至 35% 以上, 而且在垂直燃烧测试中均达到了 UL 94 V-0 级别。

(2) 在上述 3 种含锌金属化合物中, 添加质量分数为 1% 的 ZnO 的 PLA 阻燃复合材料在锥形量热测试中表现出了最优的阻燃效果, 材料的 pk-HRR , av-HRR , THR 和 TSR 相比于 FRPLA 分别下降了 33.9%, 19.8%, 24.2% 和 63%。

(3) SEM 结果显示加入含锌金属氧化物之后材

料的残炭呈现明显的闭孔发泡结构,这种结构能够起到更好的隔热隔氧效果,从而提高了材料的阻燃性能。

参考文献

- [1] Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials[J]. *Macromol Biosci*, 2004, 4(9):835–864.
- [2] Siracusa V, Rocculi P, Romani S, et al. Biodegradable polymers for food packaging: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2008, 19:634–643.
- [3] Bourbigot S, Le B M, Duquesne S, et al. Recent advances for intumescent polymers[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289(6):499–511.
- [4] Bourbigot S, Fontaine G. Flame retardancy of polylactide: An overview[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(9):1 413–1 422.
- [5] Zhan Jing, Song Lei, Nie Shibin, et al. Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(3):291–296.
- [6] Xuan Shanyong, Wang Xin, Song Lei, et al. Study on flame-retardancy and thermal degradation behaviors of intumescent flame-retardant polylactide systems[J]. *Polymer International*, 2011, 60(10):1 541–1 547.
- [7] Ke Chenhao, Li Juan, Fang Keyi, et al. Synergistic effect between a novel hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant and anti-dripping properties of polylactide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(5):763–770.
- [8] Su Xinqing, Yi Yuwen, Tao Jie, et al. Synergistic effect of zinc hydroxystannate with intumescent flame-retardants on fire retardancy and thermal behavior of polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(11):2 128–2 135.
- [9] Li Yantao, Li Bin, Dai Jinfeng, et al. Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(1):9–16.
- [10] Feng Caimin, Zhang Yi, Liu Siwei, et al. Synergistic effect of La_2O_3 on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel PP / IFR system[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(5):707–714.
- [11] Xu Menglan, Chen Yajun, Qian Lijun, et al. Component ratio effects of hyperbranched triazine compound and ammonium polyphosphate in flame-retardant polypropylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(21):41 006.
- [12] 康兴川, 金滢, 蔡涛. 氧化锌对膨胀阻燃聚丙烯的影响 [J]. *现代塑料加工应用*, 2006, 18(2):40–43.
- Kang Xingchuan, Jin Yan, Cai Tao. Influence of zinc oxide on intumescent flame retardant polypropylene[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2006, 18(2):40–43.

3D 打印医疗器械可大幅节约成本和时间

3D 打印和添加制造设备生产商 Stratasys Ltd. 公司正在与美国设计和产品开发商 Worrell 设计公司合作,通过运行 3D 注射成型技术,帮助医疗器械生产商更快地将产品推向市场,并且可节省 70% 的成本。

模具水平决定医疗器械产品的质量水平,通常需要大量消耗生产商的成本和时间。对此,美国 Worrell 公司研究出一套解决方案,采用 Stratasys 公司的 PolyJet 技术来实现所需模具的表面光洁度,再加入相同材料利用内部注射机进入模具型腔,最终定型制成成品。

Worrell 通过使用 3D 打印注塑模具来制作医疗器械原型件,得以把传统模具相关成本减少大约七成,同时节省 95% 的时间。

Worrell 的业务发展经理 Derek Mathers 表示,在验证一系列的 3D 成型样机功能测试中,只需要作出几个重要的设计变更,打印修订模具,第二天便可运行成型零件,而不需要投入大量资金在模具的修改和加工中。如果使用传统技术,进行调整必须要经过设计和使用工具,而凭借这项技术,可以做到测试和灭菌过程中无需使用任何工具。(中塑在线)

阿博格解密苹果 6 手机壳多组分注射成型

在 2015 年 10 月 28 ~ 31 日葡萄牙巴塔利亚举行的 2015 moldplas 展会上,阿博格将全方位展示从一次性塑料部件到大批量塑料部件的生产过程。freeformer 是阿博格首次在葡萄牙展示如何进行工业增材制造的一种成型技术,同时

阿博格也将演示如何进行苹果手机壳的多组分注射成型。

Freeformer 采用阿博格专利“阿博格塑料无模成型技术”(AKF),利用 3D-CAD 数据,无需模具就可将合格的塑料颗粒成型为功能性部件。颗粒首先在塑化缸进行融化。塑料液滴在 60 ~ 200 Hz 的高频电压下,通过固定放电单元的喷嘴逐层添加到移动载体。

另一个放电单元可用于生产不同颜色、具有特殊触感的部件,以满足硬 / 软组合的需求。在 Moldplas 展会上,另一个放电单元将采用水溶性支撑结构生产复杂几何形状的部件。制作完成之后,支撑结构将在水浴中解除。

此外,阿博格电动双组分 Allrounder 470 A 将在展会现场演示苹果 6 手机壳的生产过程。此应用程序与葡萄牙合作伙伴 plasdan 合作, plasdan 提供了 1+1 的模腔和特殊的旋转技术以补充阿博格的 290 电喷单元。290 电喷单元是 Allrounder 470 A 的第二个电喷单元,可改造现有的机器。两种不同颜色的苹果手机壳以硬软组合的方式,可在 21 s 的周期内进行生产。MULTILIFT 机械系统则用来处理重约 15 g 的成型零件。

Allrounder A 比标准液压机节能 50%。在制动过程中,伺服驱动能量回收有助于节省能源。伺服电动驱在独立主轴运转,主轴驱动器无需按键便可直接运转,确保最大重复精度和零件质量。由于液体冷却,机器能实现低排放,封装伺服电动驱动器也是一大优点。借助万能的 Selogica 控制系统,制造商能够方便操作生产序列。(CPRJ)