

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.022

热氧老化对红磷阻燃长玻纤增强聚丙烯复合材料性能及热降解行为的影响^{*}

周登凤¹, 李侠², 魏涛³, 郭建兵³

(1. 贵州理工学院材料与冶金工程学院, 贵阳 550003; 2. 南通职业大学, 江苏南通 226007;

3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 采用热烘箱老化法, 在 120℃ 条件下, 研究不同热氧老化时间对熔融共混法制备的红磷阻燃长玻纤增强聚丙烯 (LGFP) 复合材料性能及热降解行为的影响。结果表明, 与未老化时相比, 热氧老化 30 d 时, 复合材料的极限氧指数达到最大值, 为 27.4%, 质量保持率达到了最大值, 为 28.48%。能谱分析结果表明, 红磷阻燃剂会出现一定程度的部分迁移现象, 当热氧老化 50 d 时, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度保持率分别为 61.58%, 52.96% 和 72.35%。表明一定程度的热氧老化, 可使复合材料的阻燃性能有所提升, 但分子量降低, 力学性能下降严重。热氧老化是红磷阻燃 LGFP 复合材料性能及热降解行为的重要影响因素。

关键词: 长玻纤; 聚丙烯; 红磷; 阻燃

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0110-05

Effects of Thermal-Oxidative Aging on Properties and Thermal Degradation Behaviors of Red Phosphorus Flame Retardant Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites

Zhou Dengfeng¹, Li Xia², Wei Tao³, Guo Jianbing³

(1. School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China;

2. Nantong Vocational University, Nantong 226007, China;

3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The thermal-oxidative aging method is adopted, the red phosphorus flame retardant long glass fiber reinforced polypropylene (LGFP) composites were prepared by melt blending red phosphorus LGFP and pure PP, the effects of thermal-oxidative aging on the properties and thermal degradation behaviors of the red phosphorus flame retardant LGFP composites were studied in the different time under the condition of 120℃. Results show that compared with no aging test specimen, when thermal-oxidative aging time is 30 days, the limit oxygen index of the composite reaches a maximum value of 27.4%, the residual carbon amount achieves a maximum value of 28.48%. The energy spectrum analysis results demonstrate that the flame retardant appears a certain degree of partial migration phenomenon. When thermal-oxidative aging time is 50 days, the tensile strength, bending strength and notched impact strength of the composite are 61.58%, 52.96% and 72.35% respectively. With some degree of thermal oxidative aging, it shows that the flame retardant properties of the composite have been improved, but the molecular weight and mechanical properties decreased seriously. The thermal-oxidative aging is an important influencing factor of performance and thermal degradation behaviors of the red phosphorus flame retardant LGFP composites.

Keywords: long glass fiber; polypropylene; red phosphorus; flame retardant

长玻纤增强聚丙烯 (LGFP) 是一种广泛应用于汽车、建筑等诸多领域的复合材料, 具有良好的力学性能^[1-3], 但 LGFP 中玻纤的“烛芯效应”, 使复合材料极易燃烧, 热量释放大, 极易带来极大的火灾隐患。为了扩展 LGFP 的应用范围, 对材料进行阻燃改性就显得尤为重要^[4-6]。红磷作为一种磷系阻燃剂, 具有无卤、低烟、低毒、用量少、效率高、成本

低等特点, 近年来发展迅速。但总结发现, 以往多专注于红磷配比的研究^[7], 而对红磷阻燃 LGFP 复合材料的老化研究较少。在实际应用中, 老化现象一

^{*} 贵州省高层次创新型人才培养项目 (黔科合人才 [2015]4039 号和黔科合人字 (2015) 26 号)

联系人: 郭建兵, 研究员, 主要从事聚合物结构与性能的研究

收稿日期: 2015-06-29

直伴随材料的整个生产和应用过程,因此研究红磷阻燃 LGFPP 复合材料的老化特性及其热降解行为显得尤为必要。

笔者选取红磷作为阻燃剂,借助熔融共混改性方法,注塑成型红磷阻燃 LGFPP 测试试样,将测试试样置于烘箱中,在 120℃ 恒温条件下进行不同时间的老化。结合燃烧性能测试、热重 (TG) 分析、扫描电子显微镜 (SEM) 观察和力学性能测试等表征手段,对红磷阻燃 LGFPP 复合材料的性能及热降解行为进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LGF: 直径为 17 μm , 重庆国际复合材料有限公司;

PP: BX3920, 分子量为 8~15 万, 熔体流动速率为 20 g/(10 min), 韩国 SK 公司;

红磷阻燃剂: 济南孟氏伟业化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE20 型, 石家庄浩塑机电设备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-N 型, 震德塑料机械有限公司;

电热鼓风干燥箱: YHG-9245A 型, 上海姚氏仪器设备厂;

极限氧指数 (LOI) 测试仪: JF-3 型, 承德市科承试验机有限公司;

垂直燃烧测试仪: SH5300 型, 承德市科承试验机有限公司;

TG 分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

SEM: KYKY-2800B 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

能谱仪: XR-306 型, 无锡创辉测量技术有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 1000 型, 费尔伯恩精密仪器 (上海) 有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 济南凯恩试验机制造有限公司;

悬臂梁冲击测试仪: ZBC-4B 型, 济南凯恩试验机制造有限公司。

1.3 实验方法

(1) 母粒的制备。

在熔融挤出前, 将 LGF, PP 放置于 60℃ 烘箱中干燥 12 h, 红磷于 70℃ 下真空干燥 8 h; 分别

将红磷和 PP 按质量比 60:40, LGF 和 PP 按质量比 50:50, 经混料机均匀混合后, 采取挤出造粒的方法, 用双螺杆挤出机挤出造粒, 主机螺杆转速为 250 r/min, 分别得到红磷母粒和 LGFPP 母粒。

(2) 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的制备。

将得到的 LGFPP 母粒、红磷母粒于 60℃ 下干燥 12 h。将红磷母粒、LGFPP 母粒和纯 PP 按表 1 配方称重, 经混料机均匀混合后, 用注塑机注塑得到测试试样, 射嘴温度为 235℃, 一至四段温度分别为: 235, 230, 225, 210℃。将制备的红磷阻燃 LGFPP 复合材料试样放置于鼓风干燥箱内, 温度设定为 120℃, 并保证空气流通, 每隔 10 天取样一次。

表 1 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的配方

项目	原材料		
	PP	LGF	红磷
质量分数/%	70.2	20	9.8

1.4 性能测试与表征

将长为 (80 ± 2) mm、宽为 (10 ± 0.2) mm、厚为 (4 ± 0.2) mm 的试样在温度 (24 ± 2) ℃、湿度 $(40 \pm 5)\%$ 的条件下调节 24 h, 按照 GB/T 2406.2-2009, 测定试样的 LOI。

将长为 (125 ± 4) mm、宽为 (13.0 ± 0.2) mm、厚为 (3.0 ± 0.3) mm 的试样在温度为 (24 ± 2) ℃、湿度为 $(40 \pm 5)\%$ 的条件下调节 24 h, 依据 GB/T 5169.16-2008, 测试垂直燃烧性能。

切割约 10 mg 左右的待测试样制备成薄片, 放置于坩埚中。氮气氛围, 实验温度范围为室温至 650℃, 升温速率为 10℃/min, 流量为 40 mL/min, 测试不同热氧老化时间下试样的 TG 曲线。

选取 LOI 测试后不同热氧老化时间的试样, 经过喷金处理, 用 SEM 观察试样的炭层形貌, 加速电压为 20 kV。

选取不同热氧老化时间的试样, 用能谱仪测试不同试样中元素的含量。

对未老化试样及不同老化时长的试样, 用 FTIR 进行测试, 光谱范围为 400~4000 cm^{-1} 。

拉伸性能按 GB/T 1040.1-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试, 弯曲速率为 2 mm/min。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的燃烧与降解分析

(1) 燃烧性能分析。

LOI 和垂直燃烧测试用于研究阻燃复合材料在室温下燃烧反映出的阻燃特性。红磷阻燃 LGFPP 复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试结果如表 2 所示。

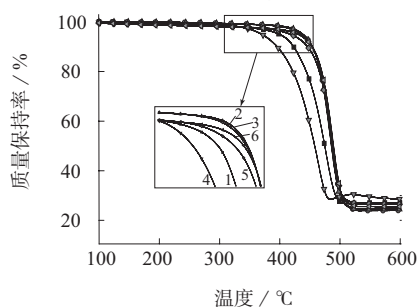
表 2 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试结果

项目	老化时间/d					
	0	10	20	30	40	50
LOI/%	25.4	26.3	26.8	27.4	26.3	25.9
垂直燃烧等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1

由表 2 可以看出,未热氧老化试样的垂直燃烧等级为 V-0 级且 LOI 为 25.4%。随着热氧老化时间的增加,LOI 呈现先上升后下降的趋势。这主要是由于红磷阻燃剂发生的迁移效应引起的,在红磷阻燃 LGFPP 复合材料的热氧老化过程中,红磷阻燃剂会向试样的表面迁移,导致局部的阻燃剂含量增加,红磷受热升华先解聚为白磷,与氧气结合生成磷酸,磷酸不稳定脱水成为多聚磷酸,促使 PP 基体氧化生成的含氧基团脱水炭化,形成隔热、隔氧的残炭层。当热氧老化 30 d 时,LOI 达到最大值,为 27.4%。但随着热氧老化时间的继续增加,红磷氧化生成的多聚磷酸腐蚀 PP 基体,导致热量与氧气渗透进入基体内部,对玻纤“灯芯效应”的抑制程度减弱,致使红磷阻燃 LGFPP 复合材料的 LOI 下降且垂直燃烧等级降为 V-1 级。

(2) 热降解分析。

红磷阻燃 LGFPP 复合材料的 TG 曲线和数据分别如图 1 和表 3 所示。



热氧老化时间: 1—未老化; 2—10 d; 3—20 d; 4—30 d; 5—40 d; 6—50 d

图 1 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的 TG 曲线

表 3 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的 TG 数据

项目	老化时间/d					
	0	10	20	30	40	50
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	408.2	385.6	389.1	348.3	334.4	339.7
$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	490.1	482.3	483.7	482.3	485.1	484.4
$W_{600^{\circ}\text{C}}/\%$	23.84	23.98	24.47	28.48	26.45	25.52

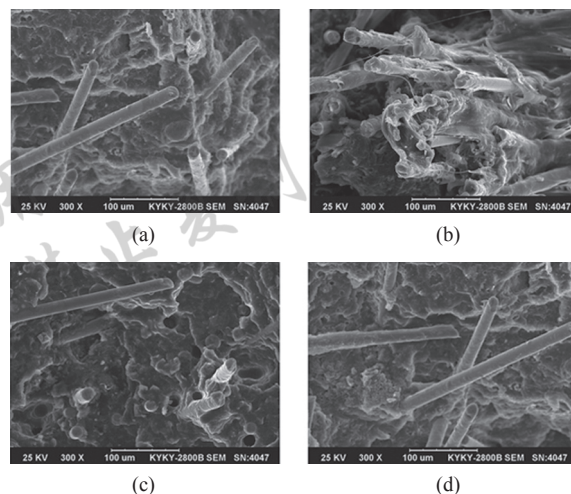
注: $T_{5\%}$, T_{max} 和 $W_{600^{\circ}\text{C}}$ 分别表示试样的起始分解温度、最高分解速率温度和 600℃ 时的质量保持率。

热氧老化是阻燃剂迁移的影响因素。由图 1 和表 3 可以看出,相对未老化的红磷阻燃 LGFPP 复

合材料,红磷阻燃剂的迁移导致老化后的红磷阻燃 LGFPP 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 不同程度地降低。说明在热降解过程中,红磷阻燃剂部分迁移到 PP 基体表面,由于红磷的活化能低于 LGFPP 的活化能,优先分解,从而导致复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 不同程度地降低,但因为阻燃剂红磷的分解有助于基体炭层的形成,致使老化后复合材料的 $W_{600^{\circ}\text{C}}$ 相比未老化时均有不同程度的提升,复合材料的成炭率提高,当热氧老化 30 d 时, $W_{600^{\circ}\text{C}}$ 达到最大值,为 28.48%,这与燃烧性能的分析结果相符。

2.2 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的炭层形貌表征

热氧老化前后红磷阻燃 LGFPP 复合材料的炭层形貌 SEM 照片如图 2 所示。



热氧老化时间: a—未老化; b—10 d; c—30 d; d—50 d

图 2 热氧老化前后红磷阻燃 LGFPP 复合材料炭层形貌的 SEM 照片

由图 2 可以看出,经过热氧老化 10 d 后,红磷阻燃 LGFPP 复合材料试样的炭层形貌 (见图 2b) 与未老化时 (见图 2a) 相比,玻纤表面附着有炭层,炭层致密且连续,表明红磷阻燃剂的氧化在一定程度上有助于复合材料炭层的形成。但是随着曝露时间的继续推移,当热氧老化 30 d 和 50 d 时,玻纤表面炭层的附着量逐渐降低,基体未能被致密的炭层所覆盖 (见图 2c、图 2d),表明在热氧老化的作用下,试样表层的红磷热氧老化过程加剧,炭层的生成速率降低,玻纤裸露在外的程度加剧,“灯芯效应”从抑制状态中被释放^[9]。这与燃烧降解的实验结果相符合,表明热氧老化是红磷阻燃 LGFPP 体系的阻燃性能的重要影响因素。

2.3 红磷阻燃 LGFPP 复合材料的能谱分析

表 4 为红磷阻燃 LGFPP 复合材料试样未老化和老化 50 d 后的能谱数据。

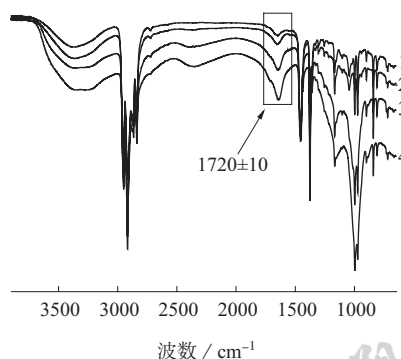
表4 红磷阻燃 LGFP 复合材料试样表面的能谱数据 %

项目	元素		
	C	O	P
质量百分比(未老化)	95.31	2.91	1.78
质量百分比(50 d)	84.77	11.16	4.07
原子百分比(未老化)	97.07	2.22	0.70
原子百分比(50 d)	89.49	8.84	1.67

由表4可以看出,老化50 d后,试样表面的P含量远远高于未老化试样表面的P含量,表明红磷阻燃剂有从基体内部向表面部分迁移的现象。

2.4 红磷阻燃 LGFP 复合材料的 FTIR 分析

图3为老化时间对红磷阻燃 LGFP 复合材料 FTIR 谱图的影响。



老化时间: 1—未老化; 2—10 d; 3—30 d; 4—50 d

图3 LGFP 复合材料热氧老化的 FTIR 图谱

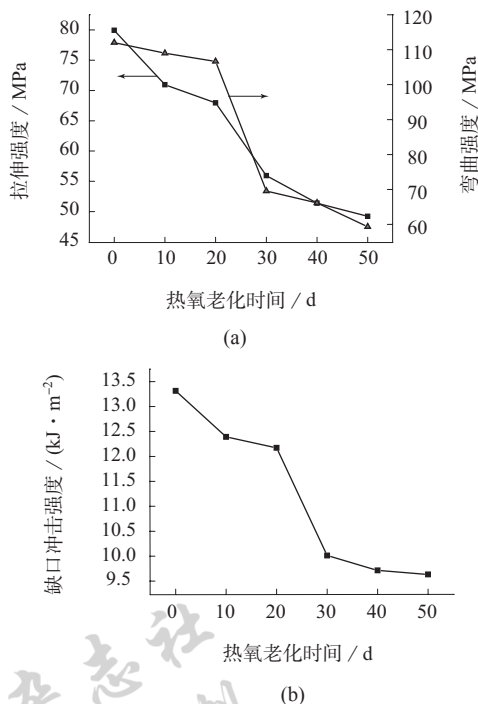
由图3可看出, $900 \sim 1300$, $1500 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 分别对应的是热氧老化过程中形成的醚基、酯基的特征吸收峰, $3000 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 处对应的为羰基和羟基的特征吸收峰^[10]。随着热氧老化时间的延长, 3个特征吸收峰的强度有不断增强的趋势, 表明试样表面的老化程度加剧。

波数为 $(1720 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ 处是脂肪族羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰。经热氧老化后, 聚合物极易生成 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰。热氧降解过程中基体 PP 会产生羰基, 其含量变化是基体 PP 降解程度的重要参考依据。随着老化时间的延长, 红磷阻燃 LGFP 复合材料的羰基吸收峰强度逐渐增强。这是因为随着老化时间的延长, 聚合物会产生更多含羰基的酮、羧基等生色基团, 使试样黄变, 试样表面失去光泽, 颜色逐步加深, 表明基体 PP 分子链的断裂加剧, 分子量降低。

2.5 红磷阻燃 LGFP 复合材料的静态力学性能分析

红磷阻燃 LGFP 复合材料的力学性能测试结果如图4所示。

从图4可以看出, 红磷阻燃 LGFP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均呈现下降



a—拉伸强度和弯曲强度; b—缺口冲击强度

图4 红磷阻燃 LGFP 复合材料的力学性能

趋势。经50 d热氧老化后, 红磷阻燃 LGFP 复合材料的拉伸强度由未热氧老化时的79.93 MPa下降至49.22 MPa, 保持率仅为61.58%; 弯曲强度由未热氧老化时的112.04 MPa降至59.34 MPa, 保持率为52.96%; 缺口冲击强度由未热氧老化时的13.31 kJ/m^2 下降为9.63 kJ/m^2 , 保持率约为72.35%。这是由于一方面PP分子链上含有大量不稳定的叔碳原子, 叔碳原子上的 α -氢极易与氧结合, 叔碳原子团脱氢变为自由基, 导致分子链发生断裂, 分子量发生下降, 同时降低分子链的规整度, 导致复合材料的结晶度降低, 无定形无规则区域增大, 氧气与热量向复合材料内部扩散速率加剧, 降低复合材料的力学性能^[11-12]。另一方面, 红磷阻燃剂的迁移效应, 导致试样表层的红磷吸潮发生氧化, 试样表面被腐蚀并逐渐向内层深化。说明热氧老化是红磷阻燃 LGFP 复合材料力学性能的影响因素^[13]。

3 结论

(1) 一定程度的热氧老化对红磷阻燃 LGFP 复合材料起促进成炭作用, 当热氧老化30 d时, 复合材料的LOI为27.4%。SEM分析结果表明, 当热氧老化10 d时, 复合材料的炭层致密连续。能谱分析结果表明, 热氧老化过程会使红磷阻燃剂发生部分迁移, 导致试样表层的P含量增加。

(2) 红磷阻燃剂的迁移是影响红磷阻燃 LGFP

复合材料阻燃性能的重要因素,当热氧老化 30 d 时,600℃时复合材料的质量保持率达到最大值,为 28.48%,相比未老化时的质量保持率有所提升。

(3) 热氧老化是红磷阻燃 LGFPP 复合材料力学性能的重要影响因素,当热氧老化 50 d 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度保持率分别为 61.58%,52.96% 和 72.35%。

参考文献

- [1] 左晓玲,张道海,罗兴,等. 阻燃长玻纤增强尼龙-6 的研究进展[J]. 现代化工,2013(2): 33-37.
Zuo Xiaoling, Zhang Daohai, Luo Xing, et al. Research progress on flame retardant long glass fiber reinforced polyamide 6[J]. Modern Chemical Industry, 2013(2): 33-37.
- [2] 罗兴,何敏,郭建兵,等. IFR/OMMT 协同阻燃长玻纤增强聚丙烯的阻燃性能和热稳定性研究[J]. 塑料工业,2013(8):31-34, 37.
Luo Xing, He Min, Guo Jianbing, et al. Study on flame retardancy and thermal stability of LGFPP synergistic flame retarded by IFR/OMMT[J]. China Plastics Industry, 2013(8):31-34, 37.
- [3] Ménarda R, Negrella C, Ferrybet L, et al. Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets comparison of additive and reactive approaches[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 120:300-312.
- [4] Dasaria A, Yu Zhongzhen, Cai Guipeng, et al. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(9): 1 357-1 387.
- [5] Zuo Xiaoling, Shao Huiju, Zhang Daohai, 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 and Stability, 2013, 98(12): 2 774-2 783.
- [6] 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(6):5-8.
Wei Tao, Ci Shuting, Zhang Daohai, et al. Synergistic flame retardant effect of ZnB/IFR on LGFPP[J]. Plastics, 2014(6):5-8.
- [7] Cai Yibing, Wei Qufu, Huang Fenglin, et al. Preparation and properties studies of halogen-free flame retardant form-stable phase change materials based on paraffin / high density polyethylene composites[J]. Applied Energy, 2008, 85(8): 765-775.
- [8] Lu Shuiyu, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8): 1 661-1 712.
- [9] Chen Xuecheng, Ding Yaping, Tang Tao. Synergistic effect of nickel formate on the thermal and flame-retardant properties of polypropylene[J]. Polymer International, 2005, 54(6):904-908.
- [10] Lu Hongdian, Song Lei, Hu Yuan. A review on flame retardant technology in China. Part II: flame retardant polymeric nanocomposites and coatings[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(4):379-394.
- [11] Zhang Yan, Li Xiaonan, Cao Zhenhu, et al. Synthesis of zinc phosphonated poly (ethylene imine) and its fire-retardant effect in low-density polyethylene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(13):3 247-3 256.
- [12] Chen Xiaolang, Yu Jie, Guo Shaoyun. Thermal oxidative degradation kinetics of PP and PP / Mg(OH)₂ flame-retardant composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(3):1 978-1 984.
- [13] Li Bin, Xu Miaoju. Effect of a novel charring foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6):1 380-1 386.

欧洲塑料研究报告出炉

据市场研究机构 Ceresana 发布的最新欧洲塑料市场研究报告显示,塑料因其轻巧、灵活且易于单独制造,将获得更广泛的应用。它们仍然将取代铝、锡板及玻璃等传统材料。该综合报告第一次对所有的重要塑料产品如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)等标准产品和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)或含氟聚合物等工程塑料以及生物塑料等进行了详尽的分析。

据统计,2014 年欧洲塑料市场的总量高达 5 300 万 t。在未来的 8 年里, Ceresana 预计欧洲塑料市场的总产值将以年均 2.9% 的复合增长率增加。到 2022 年,其产值将达到 1 040 亿欧元(不包括合成纤维、涂料和粘合剂)。

德国占据了 24% 的欧洲塑料市场份额,是欧洲最大的生产商。比利时位列第二,其次为法国、俄罗斯、荷兰和西班牙。2014 年塑料应用最重要的领域是软包装、硬包装和建筑业。这些领域覆盖了欧洲 70% 的塑料市场需求。其它市

场如交通、电力和电子产品应用也保持着超过 2% 的年复合增长率。

软包装如包装膜、袋和包以及收缩和拉伸膜主要用于食品包装,其它还有应用于交通运输的中包装和外包装。这些领域是由低密度聚乙烯(PE-LD)和线型低密度聚乙烯(PE-LLD)主导,约占 53% 的份额,其次是 PP 和高密度 PE(PE-HD)。

完全由塑料制造的硬包装产品,如杯、盘、瓶、盒和盖的数量在不断增加。在欧洲,这类产品主要由聚对苯二甲酸乙二酯(PET)制造,其次是 PP 和 PE-HD。目前这些材料的轻量化已经达到极致,因此越来越多的塑料袋取代硬包装应用于饮料产品。

建筑行业的塑料产品包括薄膜、电缆、管材、型材和覆盖物等。在 2014 年,该领域的最大需求是 PVC,整个建筑业消耗了超过 550 万 t 的 PVC,排第二位的是 PE-HD,其次是聚苯乙烯(PS)和发泡聚苯乙烯(PS)。(中国塑料机械网)