及机理研究

摘 要

本文采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对钠基蒙脱土(Na⁺-MMT)进行了有 机化处理,制得有机蒙脱土(Organic Montmorillonite, OMMT)。XRD 测试表明, OMMT 的层间距由 1.1nm 扩大到 1.93nm,从而使熔融插层得以顺利进行。并采 用反应挤出法制备了 PP-g-MAH 和 PP-g-GMA 作为相容剂,通过双螺杆挤出机 利用熔融插层法成功制备了 PP/OMMT 纳米复合材料,随后对复合体系进行了 XRD 和 TEM 分析,结果表明接枝改性 PP(PP-g-MAH 和 PP-g-GMA)的加入使 OMMT 在 PP/蒙脱土复合材料中,分散更为均匀,粒径变小,径厚比明显增大, 与 PP 分子链形成了剥离或插层结构,层间距由 1.93nm 扩大到 3.87nm。

随后将 PP/OMMT/PP-g-MAH、PP/OMMT/PP-g-GMA 两种不同的复合体系 进行锥形量热仪测试,测试结果表明, PP-g-MAH 对复合体系阻燃性能的提高要 好于 PP-g-GMA。进而考察了 PP-g-MAH 的添加量和接枝率对复合体系阻燃性能 的影响,实验结果表明 PP-g-MAH 对阻燃性能的影响不大。

对不同 OMMT 含量的 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料进行了锥形量热仪、 LOI、UL-94 燃烧测试。实验结果表明:OMMT 在锥形量热仪试验中表现出良好 的阻燃效果,但 UL-94 测试结果不理想,不利于这种复合材料的实际应用。

随后进行了无卤阻燃 PP/OMMT 复合材料的制备及阻燃性能测试实验。实验分别采用 APP 、Mg(OH)₂/Al(OH)₃、Mg(OH)₂/RP 分别按一定比例添加到 PP/OMMT 复合体系中,对其进行了 Cone、LOI、UL-94 测试和力学性能测试,并对对燃烧残余物进行了宏观观察和 SEM 分析。实验表明, APP 、 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 在锥形量热仪测试中表现出良好的阻燃效果,但也没有在 UL-94 测试中达到较高级别,且复合材料的韧性有大幅度下降。不过 Mg(OH)₂/RP 体系的加入,不仅在锥形量热仪测试中取得了优异的阻燃性能,而 且有效改善了 LOI 及 UL-94 的测试结果,达到复合材料在实际应用方面的要求。说明 OMMT 和 RP 与 Mg(OH)₂ 一起使用时表现出很强的协同作用,在减少 Mg(OH)₂含量的条件下,纳米复合材料的阻燃性能可达到 V-0 级的标准,并且这 在很大程度上改善了 PP/OMMT 的力学性能,从而使这种材料具有实际应用的可能。

关键词: 聚丙烯 蒙脱土 阻燃 锥形量热仪 极限氧指数 UL-94 垂直燃烧测试

STUDY ON THE EFFECT OF GRAFTED POLYPROPYLENE ON THE FLAME RETARDANCY PROPERTIES AND MECHANISM FOR PP/MONTMORILLONITE COMPOSITES

ABSTRACT

In this thesis, Organic Montmorillonite (OMMT) was prepared using Na⁺montmorillonite(Na⁺-MMT) and cetyltrimethylammonium bromide(CTAB).The X-ray diffraction patterns of OMMT and Na⁺-MMT show that the interlayer spacing is enlarged from 1.1nm for Na⁺-MMT to 1.93nm for OMMT. Thereby, this processing makes it possible for melt intercalation to be realized. PP-g-MAH and PP-g-GMA, as compartilizers, were prepared by a twin screw extruder using reaction extrusion method, and characterized by FT-IR. Then the grafting ratio of PP-g-MAH was determined by acid-base titration. The PP/OMMT nanocomposite was obtained successfully via melt intercalation method using a twin extruder. The structure of nanocomposties was confirmed by X-ray diffraction (XRD) combined with transmission electron microscopy (TEM). The results illustrate that there is clear coexistence of intercalated and exfoliated structure in polypropylene matrix when the compartilizers exist in the system. It appears that OMMT are fairly dispersed in polypropylene matrix with higher aspect ratio and smaller size than Na⁺-MMT. At the same time, the interlayer spacing of OMMT increases sharply to 3.87nm after PP-g-MAH is added into the system.

The cone calorimeter (CONE), Limited Oxygen Index (LOI) and UL-94 V burning test were used to measure the flammability of nanocomposites. The cone calorimeter results demonstrate that the effect of PP-g-MAH on the flame retardant performance of nanocomposites is more effective than that of PP-g-GMA. But the grafting ratio of PP-g-MAH and its content in the system have less effect on the flammability.

PP/PP-g-MAH/OMMT composites with different OMMT loading levels were tested by Cone Calorimeter, LOI and UL-94. During the LOI and UL-94 V tests, no positive results are obtained, which means that OMMT can not meet the regulatory fire test standards. And The flame retardant mechanisms of PP/OMMT hybrids were discussed based on the flammability parameter analyses and the residues analysis.

PP/OMMT hybrids with no-halogenated flame retardants, such as ammonium polyphosphate(APP), Mg(OH)₂/Al(OH)₃ complex flame retardants and Mg(OH)₂/RP complex flame retardants, were prepared via a twin screw extruder, and tested through cone calorimeter, LOI and UL-94 V burning test method. In addition, the mechanical properties were measured to see whether or not the composite can used in applications. The results appear that APP and Mg(OH)₂/Al(OH)₃ show good flame retardant properties during Cone Calorimeter test when the flame retardants are added into PP/OMMT systems, but failure in UL-94 test. On the other hand, the mechanical properties test results are not satisfied. Then OMMT was combined with magnesium hydroxide and red phosphorus in polypropylene matrix to generate UL-94 (at 3.2mm) rated materials. As expected, the addition of Mg(OH)₂/RP complex flame retardants to the PP/OMMT system maintains its UL-9 rating while increases the LOI value further. The positive synergistic effect of using both OMMT and Mg(OH)₂/RP is discussed. Furthermore, the composites with lower loading level of Mg(OH)₂ are obtained successfully, which have better mechanical properties and flammability properties, demonstrating that the new formulation of the composite is possible to be used in practical application.

KEY WORDS: polypropylene montmorillonite flame retardancy Cone Calorimeter LOI UL-94 test

前 言

近年来,越来越多的高分子材料被广泛应用于各个领域。但大多数高分子材 料具有易燃,并且释热量大、火焰传播速度快、释放出大量烟尘或刺激性、腐蚀 性毒害气体等缺点,由此带来的火灾隐患和环境危害已经成为全球关注的问题。 因此,为了减少火灾损失,提高环境安全水平,对材料进行阻燃性能及阻燃机理 进行研究显得尤为必要。

高分子材料常规的阻燃方法是添加阻燃剂,但随着对高性能、高效、环保聚 合物阻燃体系要求的提高,传统的阻燃体系受到了挑战。新型阻燃高分子材料发 展方向要求阻燃体系不仅具有良好的阻燃性能,还要满足以下要求:(1)阻燃效 率高,即阻燃效能与价格比高;(2)添加的阻燃剂与基体相容性好,不过多影响 材料的物理机械性能、电气性能、着色性以及加工性能;(3)本身无毒或低毒, 燃烧时有毒气体生成量及生烟量尽可能的少,对环境友好;(4)阻燃成本低。

聚 合 物 / 层 状 硅 酸 盐 纳 米 复 合 材 料 (Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, PLS 或 PLSN) 克服了通常聚合物基纳米复合材料制备过程中纳米 粒子易团聚的缺点,使硅酸盐片层能够以纳米尺度均匀地分散在聚合物基体中,能够在改善聚合物基体物理机械性能的同时拥有优良的阻燃性和抑烟性,为高分子材料的阻燃改性研究开辟一条新途径。与传统阻燃材料相比,这种纳米复合材料在燃烧时具有难点燃、火焰小、燃烧慢、无熔滴、烟雾少的特点。

聚丙烯(PP)作为一种综合性能良好的通用塑料,广泛应用于化工、建材、家 电、汽车等领域。但是聚丙烯极易燃烧,且燃烧时释放出大量的黑烟与有毒气体, 并有大量熔滴滴落,由此带来的火灾危害性较大,从而使其应用性受到限制。因 此,提高聚丙烯树脂的阻燃性能是这一材料进一步发展和应用的必然趋势,尤其 是聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合阻燃材料的研发,将会有良好的社会效益和经济 效益。随着研究与应用的深入,人们对该材料的阻燃性能有了进一步的了解,单 纯聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的阻燃性达不到 UL V-0 级标准。为此,人们 采用了多种传统阻燃剂与层状硅酸盐共同使用来提高阻燃性能,所采用的常规阻 燃剂多集中于溴-锑阻燃剂、膨胀型阻燃剂。

本文是以聚丙烯作为基体树脂,采用熔融插层法制备聚丙烯/蒙脱土复合材料,并用 X-射线衍射和电子显微镜表征复合材料的微观结构,锥形量热仪评价复 合材料的阻燃性能,结合对燃烧残余物的表观形貌和微观结构的分析,探讨了复

合材料的阻燃机理;并在此基础上,采用传统阻燃体系,包括 APP, Mg(OH)₂/Al(OH)₃复配阻燃剂、Mg(OH)₂/RP 体系,分别与 OMMT 并用对 PP 的阻 燃性能进行了锥形量热仪法、LOI 法、UL-94 垂直燃烧法测试,对不同复合材料 的燃烧残余物进行了 SEM 观察,探讨了其阻燃机理。并得出了具有良好力学性 能和阻燃性能的 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 体系配比。

1 文 献 综 述

1.1 前言

近年来有关聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料(Polymer/layered Silicate Nanocomposites, PLS 或 PLSN)的研究特别引人注目,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料在 20 世纪 80 年代后期开始蓬勃发展。

层状硅酸盐是一种具有天然纳米结构的材料,采用这类层状硅酸盐与聚合物 制成的复合材料比用传统无机刚性粒子制备的纳米复合材料呈现出明显的优点, 如力学性能、耐热性能、阻燃性能、耐候性、阻隔性、透明性、尺寸稳定性等都 有不同程度的提高,因而成为纳米复合材料研究领域中的一大热点。

1.2 层状硅酸盐的化学结构和特征

用于聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的硅酸盐主要是蒙皂石族粘土,包括蒙脱石、钠基蒙脱石、锂基蒙脱石和皂石等,以钠基蒙脱石(钠基蒙脱土)为主, 也可用合成粘土如合成云母、皂石、锂皂石等。此外,坡缕石(又称凹凸棒石)、 蛭石等也能用于制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料。

蒙脱土是一种层状含水的铝硅酸盐矿物粘土,其理论结构式为 (Ca,Na)_{0.7}(Al,Mg,Fe)₄(Si,Al)₈O₂₀(OH)₄·nH₂O,其中Ca²⁺、Na⁺为可交换阳离子,蒙 脱土的基本结构单元是由一个铝氧八面体夹在两个硅氧四面体中间,通过共用氧 原子而形成层状结构,属2:1型粘土,其结构模型和分子模型如图1-1所示^[1]。





蒙脱土在其晶体形成过程中,经常会出现多面体中的高价阳离子被低价阳离 子置换的现象,如硅氧四面体中的 Si⁴⁺经常被 Al³⁺置换,铝氧八面体中的 Al³⁺经 常被 Mg²⁺、Fe²⁺置换,造成层间产生永久负电荷,从而蒙脱土晶体层间必须靠库 仑力吸附水合金属阳离子如 Na⁺、Li⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等,以维持整个晶体片层的电 荷平衡。这种置换现象是蒙脱土这种层状硅酸盐产生诸多特殊性质的根源。

由于水合金属阳离子是被很弱的库仑力吸附在片层表面,因此容易被无机金 属离子、有机阳离子表面活性剂、阳离子染料交换出来,属于可换阳离子。在制 备有机蒙脱土过程中统称为插层剂。

锂基蒙脱土、皂石、凹凸棒石、蛭石等也具有与蒙脱土相似的结构,主要区 别在于他们具有不同的化学成分和组成、不同的阳离子交换量(Cation Exchange Capacity,CEC)、颗粒的微观形状和尺寸等。

一般将阳离子交换量(CEC)定义为^[2]:在 PH 值为 7 的条件下,每 100g 矿 物粘土所能交换的阳离子数(等效为 Na⁺的毫摩尔数),单位 mmol/100g^[3]。蒙脱 土的 CEC 越大,则其带负电荷量越大,其水化、膨胀和分散能力越强;反之亦然。 对于 PLS 纳米复合材料的制备来讲,CEC 值不是越高越好,若 CEC 值越高,则 极强的库仑力使得粘土层间作用力过大,不利于聚合物大分子的插入^[3]。

1.3 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备

1.3.1 热力学及动力学分析

1.3.1.1 热力学分析^[4]

根据热力学原理,聚合物对有机土的插层及层间膨胀过程是否能够进行,取 决于该过程的自由能变化 (ΔH) 是否小于 0。若 ΔG < 0,此过程才能够自发进行。 自由能的变化可以分解为过程的焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS)。对于等温过程: ΔG=ΔH-TΔS,若要满足 ΔG < 0,则 ΔH < TΔS。

焓变(*ΔH*)主要由单体或聚合物分子与有机土之间相互作用的强弱程度以及 单体在层间聚合产生的焓变所决定,而熵变(*ΔS*)则和溶剂分子、单体分子以及 聚合物分子的约束状态以及单体聚合后的构象变化有关。

单体插层聚合包括单体插层和原位聚合两个步骤。单体插层后分子受到约 束,体系的熵变为负值 (ΔS<0),必须满足 ΔH<ΔS<0 的条件,单体分子插层 才会进行,所以单体与硅酸盐之间必须有较强的作用以放出足够的热量 (ΔH)来 补偿体系熵值的减小。单体插层聚合,单体分子变成高分子,此过程的体系熵变 也为负值 (ΔS<0),所以同样要求聚合反应热 ΔH (包括聚合物链与硅酸盐之间的 作用及硅酸盐晶格能的变化)能够补偿体系熵值的减小,即 ΔH<TΔS<0。温度升

高不利于单体插层和聚合反应。插层聚合制备 PLS 纳米复合材料主要是利用 ΔH<0 来实现的。

聚合物溶液插层分两步进行:溶剂分子插层和高分子对溶剂分子的置换。溶 剂分子插层,由自由状态变为层间约束状态,过程的熵变 ΔS<0,必须满足 ΔH<TΔS<0 溶剂分子插层才会进行,所以有机蒙脱土的溶剂化热 ΔH 是决定溶剂 分子插层的关键;高分子对溶剂分子的置换,过程熵变为正值(ΔS>0),只有满 足放热过程 ΔH<0 或吸热过程 0<ΔH<TΔS 条件之一,高分子插层才会自发进行。 对溶剂有选择性,要求对阳离子的有机化作用适当,太弱不利于溶剂分子插层, 太强不利于高分子链的置换。温度升高有利于高分子插层而对溶剂分子插层不 利。主要利用 ΔS>0 来影响 ΔG 的大小。

对于聚合物熔融插层,由于部分高分子链从自由状态成为受限于硅酸盐层间 的状态,构象熵减小(ΔS<0)并且链越柔顺,ΔS 越负,所以必须满足 ΔH<TΔS<0, 熔体插层才会进行,是焓变控制的。因此高分子链与有机土之间的相互作用程度 是决定插层成功与否的关键,它必须强于自身的内聚作用并能补偿熵的损失,温 度升高不利于熔融插层。

1.3.1.2 动力学分析

在动力学方面的研究较少, Giannelis 等人用 XRD 和 TEM 研究了 PS 熔体插 层的动力学过程^[4],计算了不同温度和 PS 分子量的插层速率以及复合体形成的活 化能,认为熔体插层分两步进行:高分子链向硅酸盐聚集体的扩散以及高分子链 在硅酸盐层间的扩散,并且确定复合体的形成是由前者控制的。复合体形成的活 化能与聚合物在熔体中的自扩散相似,这就表明了聚合物链在硅酸盐层间的扩散 度至少与在本体熔体中的扩散度相当,因此不需要额外的加工时间。并提出了聚 合物插层的平均场模型,建立了选择相容的聚合物/有机化层状硅酸盐体系的一般 性原则,即聚合物的极化度越大或亲水性越强,有机化层状硅酸盐的功能化基团 的链越短,减小插层剂烷基链与聚合物链之间的不利作用的倾向越明显,越有利 于插层的进行。

1.3.2 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法

对于聚丙烯/纳米粒子复合材料的制备,可采用溶液插层法、单体原位聚合插 层法、熔融插层法来实现。

1.3.2.1 聚丙烯溶液插层

聚丙烯的溶液插层指的是将聚丙烯大分子链在溶液中借助于溶剂进入硅酸 盐的片层中而形成纳米复合材料的方法。这种方法需要使用大量的有机溶剂来溶 解聚丙烯并分散蒙脱土,再挥发除去溶剂,从而得到纳米复合材料。

由于 PP 链上不含极性基因,不能直接与极性的粘土直接共混制备纳米复合

材料,因此需要添加一种既含有极性基团又与 PP 有很好相容性的相容剂。正是 基于这样的考虑,Kurokawa 等^[5]采用了溶液插层法:将双丙酮丙烯酸胺[CH₂= CHCONHC(CH₃)₂CH₂COCH₃,简称 DAAM]、引发剂和有机粘土在甲苯中混合, 使 DAAM 聚合并插入粘土层间。形成的凝胶与马来酸酐改性聚丙烯(PP-g-MAH) 在甲苯中混合之后再与 PP 共混。XRD 分析显示,粘土尖锐的(001)面衍射峰的强 度在复合材料中降低但并不消失,层间距无大的变化但片层厚度减小,说明粘土 在复合材料中仍为堆积的层状结构。聚合的 DAAM 有利于硅酸盐片层层间距的 扩张。

Usuki A.等^[6]首次用聚烯烃远螯羟基齐聚物作相容剂,将有机粘土与远螯齐聚物在甲苯中进一步插层,得到的改性粘土与 PP 共混即得剥离型的纳米复合材料, TEM 和 XRD 证实了剥离的发生。极性远螯羟基与硅酸盐片层之间的氢键作用是导致粘土剥离的原因。漆宗能等^[7]也用溶液法制备出了 PP/层状硅酸盐纳米复合材料。刘晓辉等^[8]利用丙烯酰胺(AM)作桥联剂,采用原位接枝溶液插层法,将 AM 接枝到 PP 上并插层进入硅酸盐片层,形成了插层型纳米复合材料。

利用这种方法制备的纳米复合材料实际上还不具备大规模工业化前景。但由 于溶液插层法制备的 PLS 纳米复合材料具有良好的结构均一性,且实验室制备很 容易实现,因而对于研究 PLS 纳米复合材料的结构、性能等基础研究有重要的帮助。

1.3.2.2 单体原位聚合插层

原位插层聚合法是将聚合物单体引发剂预置入蒙脱土层间,然后在蒙脱土层 间引发单体聚合,随着聚合的进行,聚合物相对分子质量增大而使蒙脱土片层剥 离并分散于聚丙烯基质中,得到 PLS 纳米复合材料。原位插层聚合法克服了极性 蒙脱土与非极性聚合物在热力学上的不相容性,因而是一种高效的生产 PLS 纳米 复合材料的方法。

典型的丙烯单体插层聚合的制备方法如下:钠基蒙脱土用 C16-18 烷基铵离 子交换制得有机蒙脱土,有机蒙脱土与 MgCl₂ 研磨后与甲苯形成浆状物,再向浆 状物中加入 TiCl₄ 反应,然后用正庚烷洗涤干燥得活性蒙脱土。将丙烯单体、甲 苯溶剂、AlEt₃ 和给电子体注入反应器,再加入活性土于 70~80℃反应,产物经 乙醇终止,然后过滤、干燥即得粉状 PP/蒙脱石纳米复合材料。

Garces^[9]等在无水甲苯中运用机械搅拌的方法将茂金属催化剂和活化剂 (MAO)负载于蒙脱土片层间,得到引发剂淤浆,然后通入丙烯气体引发聚合,得 到插层型 PP / MMT 纳米复合材料。

长春应用化学所^[10]利用蒙脱土能够在醇溶液中溶胀及 MgC1₂ 能溶于醇形成醇合物的性质,将 MgC1₂ 分散到蒙脱土片层间,然后将 TiC1₄ 和给电子试剂与蒙

脱土片层间的作用制得 Ziegler-Natta 纳米插层催化剂,再通入丙烯气体,在高压 反应釜中 50℃聚合,得到聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料。

赵海超^[11]等通过原位聚合制备了聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料,XRD 和 TEM 分析结果表明:蒙脱土在聚丙烯基体中被剥离并成纳米级分散。在低于 80℃左右 时,PP/MMT 纳米复合材料的储能模量明显高于纯 PP 的储能模量,其玻璃化温 度比纯 PP 提高了 2~5℃。

由于聚丙烯工业化生产涉及复杂的聚合工艺流程,粘土的加入无疑会对工艺 流程产生影响。因此有关单体插层聚合技术的基础研究和工业化还在深入进行 中。但单体插层聚合具有较低的成本,能大批量生产且性能稳定。这项技术一旦 形成工业化生产,则会大大提高 PLS 纳米复合材料的竞争力。

1.3.2.3 聚丙烯熔融插层

熔融插层是聚合物在高于其软化点下加热,在静止或剪切力作用下直接插层 进入硅酸盐片层间形成纳米复合材料的方法,剪切力的存在有利于插层进行。与 溶液插层和原位聚合插层相比,熔融插层具有明显的优势:首先,由于不使用有 机溶剂,这种方法是一种环境友好的制备方法。其次,该方法采用传统的聚合物 加工设备。第三,熔融插层法为那些不能采用以上两种插层方法形成插层材料的 聚合物提供了一条有效的途径。

聚合物熔融插层是最早由 Vaia A.^[12]和 Giannelis E. P.^[13]等首先采用,他们对 此进行的热力学分析表明:该过程是焓驱动的,因而必须加强聚合物与粘土间的 相互作用以补偿整个体系熵值的减少。

由于聚丙烯不象聚酰胺(PA)、乙烯醋酸乙烯酯(EVA)等分子链上具有大量的极性基团,要实现非极性的聚丙烯与蒙脱土的纳米复合,目前主要从以下三个方面来着手:一是选择合适的插层剂对蒙脱土进行有机化改性,使蒙脱土的极性降低;二是在聚丙烯分子链上引入极性基团来进行化学改性,提高聚丙烯的极性,使聚丙烯基体与蒙脱土更好的粘合;三是添加合适的相容剂,通过相容剂来提高聚丙烯与蒙脱土两相间的结合。

除聚丙烯的极性之外,聚丙烯本身的性质也对熔融插层有比较大的影响,如 分子量及其分布、支化度将影响插层的热力学过程,分子量太高不利于插层过程 的发生,而较高的支化度将有利于插层;熔体流动速率(MFR)通过粘度影响插 层动力学过程,MFR 低即熔体粘度高则相应的剪切力大,因而有利于蒙脱土的剥 离和分散。

1.3.3 层状硅酸盐的有机化处理

目前在制备有机蒙脱土时常用的插层剂有烷基胺盐、季胺盐、吡啶类衍生物 和其他阳离子型表面活性剂;另外,蒙脱土片层边缘也存在少量羟基,也可以采

用硅烷偶联剂对其进行化学改性。对于插层来讲,主要是采用上述第一类表面活性剂。

郜君鹏^[14]等用长链季胺盐对蒙脱土进行阳离子交换反应,季胺盐插入到蒙脱 土层间。研究了季胺盐的种类、结构对插层的影响。并用 FTIR、XRD 和 TGA 等 测试手段对有机蒙脱土进行了表征与测试。结果表明插层剂烷基链越长,链越柔 顺,插层效果越好,且苯环取代基的引入有利于进一步扩大蒙脱土层间距,提高 插层效果。

蒋涛等^[15]的实验表明,随着插层剂含量的增加,层间距增大但最后驱于平稳, 这是因为当插层剂达到一定量时,即接近于蒙脱土的离子交换能力,反应达到平 衡,硅酸盐的层间距不再随插层剂含量的变化而变化。

李忠等^[16]研究了以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为改性剂,物料配比、反应 温度与反应时间等对离子交换反应的影响,确定了制备有机蒙脱土的最佳工艺条 件。王毅等^[17]采用十二烷基磺酸钠及十六烷基三甲基溴化铵对蒙脱土进行了一 次、二次插层改性,红外光谱和X射线衍射表明:两种有机插层剂均已进入蒙脱 土的层间,有机蒙脱土的层间距由 1.22 nm 增加到 3.64nm;沉降实验结果表明这 种改性蒙脱土在有机介质中表现出很好的分散性。王珂^[18]等研究结构表明选择高 离子交换量的钠基蒙脱土和合适的插层剂,制备的有机蒙脱土层间距增加明显。

有机化蒙脱土的制备充分利用了蒙脱土的可交换阳离子,通过其 CEC 值来确 定插层剂的用量,将可交换阳离子用有机阳离子置换出来,降低了蒙脱土的亲水 性,提高了亲油性,有利于聚合物大分子插入层间。通常采用 FTIR、TGA、XRD 等测试手段对有机蒙脱土进行表征和分析。此外利用 TGA、DSC 对 OMMT 进行 热分解、热氧化的研究目前也很活跃。

1.3.3.4 聚丙烯树脂的化学改性

通过聚合物改性再进行与层状硅酸盐插层复合,也是改进 PLS 纳米复合材料 的方法之一。聚丙烯的化学改性方法较多如降解、交联、接枝、共聚等,应用领 域也相当广泛。在聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的研究方向,主要是在聚丙烯 链上引入极性基团如丙烯酰胺、马来酸酐、丙烯酸、氨基、羟基等可增加聚丙烯 的极性,有利于增强聚丙烯与蒙脱土的界面相互作用,在热力学上使 ΔG<0,从 而有利于聚丙烯插层的进行。

Usuki A.和 Kawasumi M.等^[18,19]首先报道了用 MAH 或羟基改性的 PP 齐聚物 直接与十八胺改性蒙脱石熔融共混,得到插层型复合材料。研究表明:插层的齐 聚物的极性基团与硅酸盐片层中的氧原子形成了氢键,因而齐聚物分子链上必须 包含足够的极性基团,齐聚物的酸值越高越有利于插层。不用齐聚物,而直接用 PP-g-MAH 与有机粘土熔融共混也可制得剥离型复合材料。 Manias E.等^[20]将 0.5%(wt)的马来酸酐基团或羟基等极性基团引入 PP 链上(嵌 段或无规接枝),使其与粘土有很好的相容性。这些功能化的 PP 衍生物既与 PP 本体有结构上的相似性,又与有机粘土有良好的混溶性,TEM 分析表明材料中既 有插层又有剥离存在。

刘晓辉等^[21]用一种新的共插层有机粘土,通过接枝—融插层复合法制备了插 层型纳米材料。使用的共插层单体是甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA),它一方面使粘 土的层间距变得更大,另一方面其带有的不饱和基团在引发剂作用下又能与 PP 发生接枝反应。作者认为: PP 链在粘土层间受限所损失的熵可由共插层单体导致 层间距的进一步扩大以及接枝反应放出的反应热所弥补,提高了粘土片层在 PP 中的分散性。

1.3.3.5 相容剂的添加

添加化学改性的 PP 或者其他相容剂在改善聚丙烯与蒙脱土的界面相容性, 不仅可以得到插层型,也可以剥离型纳米复合材料。目前这种方法已经在工业中 开始应用。

在相容剂PP-g-MAH的存在下蒙脱土在PP基体中的分散过程示意图如图1-2 所示^[22]。



图 1-2 在相容剂 PP-g-MAH 的存在下蒙脱土在 PP 基体中的分散过程 Fig.1-2 Distribution process of montmorillonite in the PP matrix with the effect of Compatibilizer

Kim K.N.等^[23]考察了插层结构、基体粘度及 PP-g-MAH 对 PP/OMMT 纳米复 合材料的影响。结果表明:最初 OMMT 层间距的提高主要是通过提高有机分子 链的长度和它们在 MMT 中的堆积密度得到的。然而,当层间变得更加密集时, 高分子链想要再渗透已经变得很难。低粘度的 PP 基体导致 OMMT 更加无序地分 布,复合材料中存在一个 PP-g-MAH 的最佳含量,这些都可以通过自洽场理论得 到很好的解释。

Usuki A.等^[24]详细地证实了复合材料中的层次结构,讨论了不同含量 MMT 的纳米复合材料结构与性能的关系。通过 WAXD 和 TEM 分析, MMT 粒子在复 合材料中剥离和堆积的程度取决于 MMT 的含量。PP 上的极性基团通过扩散, PP 分子链进入 MMT 片层间(插入点)增加了和 MMT 片层的相互作用,但随着 MMT 含量的增加, MMT 被剥离成单个硅酸盐片层受到局限,且结晶后插层的 PP-g-MAH 有着从微米到纳米尺度的分级结构。

在插层技术中目前基本上采用马来酸酐接枝聚丙烯,而用于接枝的极性单体 还很多,如表 1-1 所示:

衣 [-] 家内师接砇所用的.	単体
-----------------	----

	Tab.1-1 Monomers	s used for	grafting	reaction of	pol	vpropv	lene	resin
--	------------------	------------	----------	-------------	-----	--------	------	-------

单体名称	单体类型	官能团
马来酸酐	酸酐	双键、酸酐
丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 甲酯	不饱和一元酸(酯)	泤键、羟基、 羧基酯基
衣康酸、富马酸、马来酸、马来酸 二丁酯	不饱和二元酸(酯)	双键、羟基、羧基、酯基
甲基丙烯酸环氧丙酯	含环氧基化合物	环氧基、羟基、双键
异丙烯基噁唑啉、蓖麻醇噁唑啉羟 基二丁酯	含噁唑啉基化合物	麻噁唑啉基、双键、酯基
苯乙烯	烯 烃	双键

不同的单体所含的官能团的种类和数量都有所区别,从而导致接枝聚丙烯的 极性大不相同。

同时, 第二单体在熔融接枝 PP 时所起的作用正逐渐受到重视和研究, Cartier H.和 Hu G. H.等人^[25]对自由基引发 MAH 和 GMA 熔解接枝 PP 体系做了大量研究 工作,发现第二单体的加入可以提高接枝率并能抑制 PP 的降解,他们对 GMA/St 双单体熔融接枝 PP 的机理进行了详细的分析,认为共单体(St)的加入可以在提高 接枝率的情况下同时有效抑制 PP 降解,是因为 PP 在自由基的作用下脱除 α 氢后, 形成 PP 大分子自由基,该自由基不稳定,可能发生断链反应,由于 St 的反应活 性高于 GMA, St 会先接到 PP 上,形成较为稳定的苯乙烯基大分子自由基,这样 PP 链断裂的倾向会被极大地抑制,苯乙烯基大分子自由基与 GMA 的反应速率要 远大于 GMA 与 PP 大分子自由基的反应速率,因此可以提高接枝率。

在聚丙烯插层蒙脱土的过程中,含有不同官能团的接枝聚丙烯对纳米复合材料的结构(如蒙脱土的分散、蒙脱土的粒径)会产生极大的影响,而且对纳米复合材料的阻燃性能的影响会很大。而对于没有相容剂或聚丙烯分子链上没有极性

基团,则插层过程很难发生,形成微米级复合材料;采用弱极性接枝聚丙烯则可 能会形成插层型复合材料;采用强极性接枝聚丙烯则有可能形成剥离型复合材 料;采用极性在两者中间的接枝聚丙烯有可能会性能插层和剥离两种结构兼而有 之的复合材料,这些都会对复合材料的耐热性和阻燃性产生极大的影响。

1.4 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的性能

对于聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料性能的研究,以往的研究主要集中在力 学行能、阻隔性能、阻燃性能等方面。阻燃性能也有研究,但仍不够深入,而且 在实际应用中往往难以达到工业化生产。

1.4.1 力学性能

均聚 PP 的低温脆性使得其冲击强度特别是低温冲击强度低,限制了 PP 的应 用范围。粘土填充制得的 PP 纳米复合材料,其冲击强度与粘士的加入量、相容 剂的结构都有关系。粘土含量低时,层状硅酸盐最易分散;而含量增加时粘土更 容易团聚使 PP 的熔融插层变得困难。但是大量相容剂 PP-g-MAH 的加入又是 PP 冲击强度降低的原因。

对于抗冲击共聚聚丙烯来讲,这类聚丙烯的合成分成两个环节:一是在第一 个反应釜中生产聚丙烯均聚物,这时的聚丙烯大分子还具有活性;二是在第二个 反应釜中进行乙烯和丙烯共聚,生成乙丙橡胶相。这类聚丙烯一般具有多相结构, 冲击性能较高(主要由其中的乙丙橡胶相提供)。若以这类聚丙烯作为基体,形 成的插层复合材料在综合性上可能会更好。

马继盛^[26]对动态力学性能的研究结果表明,在高于 T_g的温度区域 E'成倍增加,加入 8 wt %的蒙脱土, E'提高近 3 倍, T_g较 PP 有一定程度的提高,且随蒙脱石含量升高,复合材料的 T_g有下降的趋势。随蒙脱石含量增加,杨氏模量大幅度提高,含 2.5 wt %蒙脱土时表现出了较高的拉伸强度和断裂伸长率。

刘晓辉^[27]的研究表明, PP/MMT 纳米材料的拉伸强度、拉伸模量都得到提高, 但冲击强度并无明显改善。粘土的加入降低了 PP 的 T_g,但在粘土加入量大于 3 wt %时, T_g 随粘土量的增加而提高。层状硅酸盐可否对 PP 同时起到增强、增韧的 作用还有待进一步的研究。

可见聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料在达到与传统填充改性同等力学性能的情况下,可以降低注塑件的壁厚,从而获得较高的性/价比,加之较低的密度, 良好的加工特性,使其更适合于汽车部件、精密器械等领域。

1.4.2 流变性能

对 PP/蒙脱石纳米复合材料的流变学研究表明,当粘土含量大于 2wt%时复合 材料的线性粘弹模量(G'、G")呈现明显的低频平台,如图 1-3 所示^[28],且储能模

量对插层剂的化学结构十分敏感。通常 PP 熔融共混形成的是一个热力学不稳定 结构,一个热力学不稳定杂化体系最可能形成网络结构而不是宏观相分离, PP/MMT杂化纳米材料所显示的似固体的线性粘弹行为也是源自于这一网络结构 ^[29]。Ginzburg^[30]认为形成的杂化结构是一个非布朗(non-Brownian)结构,是由多层 有序片晶团聚组成的粒子微区。



图 1-3 含 4.80wt%粘土的 PP 纳米材料与纯 PP 的储能模量 G'及损耗模量 G"的对 比曲线(曲线来自于时温叠合,参考温度 T = 180℃)

Fig.1-3 Comparison of the storage (G') and loss (G'')modulus of the 4.80 wt % hybrid material and pure polypropylene. (The master curves obtained by time-temperature superposition are plotted at the reference temperature T=180 °C.)

插层剂的化学结构不同导致粘土的介观结构、短程有序性以及粘土与PP基体的表面相互作用不同,这种介观结构上的微妙变化对WAXD产生的影响很小,但对流变学的影响却很大。流动反向(reverse direction)研究表明(如图1-4所示),纳米材料存在应力超越(stress overshoot),且对静止时间(rest time)有很大的依赖性,随静止时间增加而增加,作者认为这源自于多层微区间的吸引力相互作用。因为随静止时间的增加,杂化网络结构的重建更完全,从而表现出更高的应力超越。作者还研究了粘土含量对储能模量G'的影响,结果表明这种影响趋于复杂化,这是由于PP-g-MAH使PP基体的粘度和粘弹性降低^[31],而粘土则使其增强,这两个相互矛盾的影响因素使得粘土含量的影响是非单调的。



图 1-4 含 4.80%(wt)粘土的 PP 纳米材料的流动反向研究结果图 (T=180℃,相容剂为 PP-g-MAH;初始剪切速率为 0.1s⁻¹,持续 300s 后的静止时 间为变量,接下来在反方向施以恒定的剪切力,剪切速率仍为 0.1s⁻¹。)

Fig.1-4 Results of flow reversal studies of the 4.80 wt% hybrid material (surfactant: C-18 amine; compatibilizer: PPMA at T = 180 °C. After an initial episode of steady shear (y = 0.1 s⁻¹ for 300 s), followed by a rest time of varying duration, the stress response upon the start-up of steady shear flow (y = 0.1 s⁻¹) in the reverse direction was monitored for 300s.

1.4.3 老化性能

太阳光是影响聚合物材料降解的最主要外因之一,户外使用的聚合物制品都 会受到它的影响。太阳光中的紫外光对聚合物的破坏作用是严重的。对聚合物材 料在紫外光照射下的老化机理已经研究得非常深入,但是对于 PLS 纳米复合材料 的紫外光老化研究却报道甚少。

Wilkie 等^[32]报道了聚丙烯/蒙脱石(PP/MMT)纳米复合材料的紫外光老化行为。通过考察比较纳米复合材料和纯 PP 在紫外光照射下力学性能和羰基含量的变化,发现 PP/MMT 纳米复合材料的紫外光老化速率快于纯 PP。他们认为 PP/MMT 纳米复合材料的加速紫外光老化作用有可能是由于蒙脱石本身,或是材料纳米结构的缘故造成的。

Gardette 等^[33]也报道了 PP/MMT 纳米复合材料的紫外光老化。PP/MMT 纳米 复合材料的光降解速率略快于纯 PP。他们考察了有机蒙脱石和相容剂的影响,发 现 PP/MMT 纳米复合材料的光氧化诱导期比纯 PP 大大缩短了,从 20h 缩短到 4h。

秦怀礼等^[34]在实验的基础上,建立了 PP/MMT 纳米复合材料的紫外光降解模型。烷基季盐的作用是由于霍夫曼(Hofmann)降解引发的质子酸造成的; MMT 片层上的硅羟基、结晶不完善点及层间过渡金属离子也可以加速聚丙烯的老化。 所有这些活性点在紫外光的照射下都可以从聚丙烯大分子上吸收单电子,引发自 由基的生成,促进聚丙烯材料的老化。

秦怀礼进一步对 PP/MMT 纳米复合材料的光氧化行为进行了研究^[35]。 PP/MMT 纳米复合材料的紫外光老化速率要快于 PP 基体。蒙脱土、烷基季胺盐 和相容剂都可以加速 PP 基体的光氧化,其中蒙脱土和相容剂的作用是主要的, 而蒙脱土的分散状态对光氧化行为影响不大。PP/MMT 纳米复合材料光氧化降解 示意图如图 1-5 所示:



图 1-5 PP/MMT 纳米复合材料光氧化降解示意图^[35]

Fig.1-5 Photo-oxidation process of PP/MMT nanocomposite

1.4.4 阻隔性能

随蒙脱土含量增加, PP/MMT 的热变形温度(HDT)有大幅度提高。加入 8wt% 蒙脱石时 HDT 提高约 40℃, PP 的热降解主要是通过无规断链并随后自由基链转 移过程发生的,但并不产生支化和交联。Reichert 等^[36]认为 PP 纳米材料 HDT 的 提高应归功于分散在材料中的硅酸盐片层所形成的迷宫式结构阻碍了挥发性降 解产物从 PP 基体向气相的扩散;另一方面,PP 降解所产生的低分子烃类物质很 容易插层进入片层从而也延迟了降解产物的释放。此外,纳米材料中 PP 的热氧 化过程也大大地放慢了,这要归功于硅酸盐片层对 O₂ 的物理阻隔作用,也归因 于有机粘土热分解所产生的强酸基团的化学催化作用。烷基铵盐交换的有机粘土 的热分解反应可用下式表示:

LS⁺NH3—CH₂—(CH2)_n—CH₃ → LS⁺H+NH3↑+CH2=CH—CH—(CH2)_{n-1}—CH₃ 式中,LS⁻代表层状硅酸盐,LS⁺H 代表 LS 上的 H⁺(酸性)侧基。但有机粘土在加工温 度下发生上述反应而放出部分有机基团,会使硅酸盐层间距变小,降低有机粘土 表面的疏水性而影响聚合物的插层。在纳米材料的热氧化过程中发现挥发性产物 减少,炭产量很高,这可能是通过氧化脱氢——交联——炭化过程造成的,而有 机粘土的热分解产物 LS[→]H 作为了交联的催化剂。剥离型纳米材料燃烧过程中可 在表面发生硅酸盐片层的烧蚀再组装,表面的 PP 分子与 O₂ 接触生成的炭化层自 组装形成了碳-硅酸盐纳米结构,形成了抗 O₂ 渗入的物理阻隔层^[37]。

Bharadwaj^[38]研究了蒙脱土片层的尺寸、在聚合物基体中的浓度、取向程度以 及剥离程度对渗透能力的影响。研究表明,聚合物基体中尺寸大于 500nm 的蒙脱 土片层对于渗透能力影响较大,蒙脱土剥离程度降低,渗透能力也随之降低。 1.4.5 阻燃性能

聚合物材料的燃烧是一个激烈的氧化过程,燃烧中的有机材料剧烈降解。目前阻燃高分子材料主要是采用添加型或反应型阻燃剂,但这经常导致材料成本提高、材料某些性能恶化、材料的加工困难增加,并能引起一些环境问题。也就是说,目前的传统方法赋予材料阻燃性是以牺牲或降低材料的其它属性为代价的。 20世纪 80年代末兴起的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料开辟了阻燃高分子材料的新途径,被誉为塑料阻燃技术的革命。PLS 纳米复合材料作为阻燃材料不仅可以提高材料的阻燃等级,而且能够保持甚至改善聚合物基体原有的优异性能。

目前普遍采用锥形量热计评价聚合物纳米复合材料的阻燃性能,是研究材料 阻燃性能有效的方法之一,它所测定的材料燃烧的一些参数与材料的火灾安全性 直接有关,这些参数包括热释放速率(HRR)、质量损失速率(MLR)、比消光面 积(SEA,表征生烟量)、有效燃烧热(EHC)及 CO 生成量等。

胡源等^[39]采用XRD和TEM、热分析、锥形量热、氧指数、垂直燃烧测试对聚 丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的热解行为和燃烧性能进行了研究。热分析表明蒙 脱土片层在热解过程中显示出能量阻隔作用,提高了材料的热稳定性和成炭量; 蒙脱土片层与膨胀型阻燃剂之间的协效作用使得纳米复合材料热释放速率、CO 与CO₂释放量及SEA明显降低;将不同阻燃级别的材料制成电视机壳进行全尺寸 锥形量热仪实验表明,V-0级别的阻燃聚丙烯材料的火灾危险性最小。

为了深入认识聚丙烯/层状硅酸盐中MMT分散状态对材料阻燃效果的影响, 秦怀礼制备了两种不同分散状态的PP/MMT微观复合材料并考察了其热稳定性能 和燃烧行为^[40]。结果发现,MMT并不需要在聚合物基体中达到纳米分散就可以 较大幅度地降低材料的HRR峰值;MMT的分散状态越好,这种作用越明显。研究 还证实,点燃时间短是由于MMT片层上的活性点催化基体的初始降解引起的。 PP、PP/MMT、PP/OMMT复合材料的HRR图如图1-6所示。



图 1-6 PP、PP/MMT、PP/OMMT 复合材料的 HRR 图 Fig.1-6 HRR curves of pure PP,PP/MMT and PP/OMMT hybrids

在聚合物/纳米粒子复合材料的阻燃性能研究过程中,无机纳米刚性粒子的长径比也是影响复合材料阻燃性能的重要因素。Takashi Kashiwagi研究了纳米粒子对聚合物/纳米粒子阻燃性能的影响^[41]。试验采用PMMA/nano-SiO₂纳米复合材料、 PA6/粘土纳米复合材料、PP/MWNT(多层碳纳米管)复合材料,分别用TEM、SEM、 光学显微镜和XRD进行了分析,并采用锥形量热仪和具有氮气保护的汽化装置进 行了测试。试验结果表明,HRR降低幅度大小顺序依次为:PP/MWNT纳米复合 材料>PA6/粘土纳米复合材料>PMMA/nano-SiO₂纳米复合材料。说明当这些粒 子在聚合物基体中都处于良好的分散情况下,若填料具有较高的长径比时,在试 样燃烧过程中,有利于具有网状结构的保护层。这种保护层覆盖在试样的整个燃 烧表面,并且没有出现裂纹,这对于HRR的降低至关重要。

然而近几年研究表明,聚合物/蒙脱土纳米复合材料虽然在锥形量热仪测试过 程中表现出优异的阻燃性能,在常规测试过程中(如UL-94)并没有取得良好的 而结果^[42,43]。这大大限制了聚合物/蒙脱土纳米复合材料的应用。为此,诸多研究 人员在锥形量热仪和常规燃烧测试方法之间对聚合物/蒙脱土纳米复合材料展开 了研究。Zanettti等^[44]在PP/MMT纳米复合材料中添加了传统的阻燃剂十溴二苯醚 和三氧化二锑。考察其燃烧行为后,发现传统阻燃剂与MMT有一定的协同阻燃效 果。T. Lan等^[45]的研究证明了层状硅酸盐和卤素阻燃剂的协同作用。Marosi G.^[46] 研究了膨胀阻燃剂在PP/蒙脱土纳米阻燃复合材料中的作用,其结果如表1-2所示。

Marosi的研究表明,当PP基体中加入膨胀阻燃剂后,复合体系UL-94测试达到V-2级,并且PHRR出现降低。用有机粘土替代1%的膨胀阻燃剂后,复合体系的PHRR继续降低,UL-94测试达到V-0级。用硅硼弹性体继续替代2%的膨胀阻燃剂后,复合体系的PHRR继续下降,UL-94测试也为V-0级,并且PHRR出现时间大

大延长。根据试验数据,在加入硅硼弹性体后,有机粘土与其形成了类陶瓷的保 护层。不管是否在配方中加入硅硼弹性体,有机粘土均表现出对膨胀阻燃剂的协 同阻燃作用。

配比	LOI(%)	PHRR(kW/m ²)	t _{PHRR} (s)	UL-94
PP	17	2571	110	-
PP+1%有机蒙脱土	17	1743	150	-
PP+34%膨胀阻燃剂	29	374	237	V-2
PP++1%有机蒙脱土+34%膨胀阻燃剂	31	226	417	V-0
PP++1%有机蒙脱土+31%膨胀阻燃剂 +2%硅硼弹性体	37	201	501	V-0

表1-2 PP/有机粘土纳米复合材料的阻燃性能 Tab.1-2 Flame retardant performance of PP/organoclay nanocomposite

通过文献资料可以总结出,对于聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的的阻燃性 能主要是依据以下思路来进行:由于传统阻燃体系在提高阻燃性能的同时大大损 害聚丙烯的力学行能,而层状硅酸盐对阻燃行能的贡献主要体现在形状保持、对 燃烧介质和热量的输送的阻隔性上,而对阻燃性能的提高不如传统阻燃体系明 显,因此通常是将两者的优点结合起来以改善聚丙烯的阻燃性能。具体做法是在 传统的聚丙烯阻燃体系中用层状硅酸盐取代部分的传统阻燃剂,而形成聚丙烯基 体—阻燃体系—以纳米尺度分散的层状硅酸盐三元分散结构。其中传统阻燃体系 可以有效地提高聚丙烯的阻燃性能,而以纳米尺度分散的层状硅酸盐片层不仅有 利于阻燃性能的进一步提高,同时还起到增强增韧的作用,使复合体系的力学性 能得以维持。

Nanocor公司推出传统含卤阻燃材料(DBDPO与Sb₂O₃)与纳米硅酸盐在聚丙烯中的复配标准(表1-3)从表中可以看出,聚丙烯中有机粘土的加入可以有效降低DBDPO与Sb₂O₃用量的条件下仍然保持很好的阻燃性能,达到V-0级。

Tab.1-3 Synergism of nanomer and DBDPO in polypropylene matrix								
组分		溴	系	阻	燃	配	方	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
聚丙烯(%)	73.3			80		,	77	74
DBDPO(%)	20			15			15	15
Sb ₂ O ₃ (%)	6.7			5			5	5
Nanomer I.44PA(%)	0			0			3	3
UL-94	V-2					7	/-2	V-0

表1-3 聚丙烯中Nanomer与DBDPO的协同作用^[47]

随着 PP 应用领域的不断拓展以及"环保化"呼声的日益增高,人们对阻燃聚 丙烯产品提出了更高的要求,概括起来就是高效、低烟、无毒,因此采用纳米材 料复合技术,在提高聚丙烯材料阻燃性能的同时,降低材料燃烧时的烟量及有毒 气体量,达到 PP 不同应用领域内的环保要求,这种材料将成为未来聚丙烯阻燃 研发领域中的重点研究课题之一。

PP/MMT 纳米复合材料不但可以最为制备填料性聚合物的新途径,更重要的 是可以作为增加 **PP** 热稳定性、抗热氧老化性和阻燃性能的有效方法。但是对 **PP/MMT** 纳米复合材料结构对的热稳定性能、热氧化性能物理——化学机理、硅酸 盐片层在纳米复合材料燃烧表面的烧蚀重排等方面的影响,以及UL94 实验和LOI 实验测试、锥形量热仪实验的影响还有待进一步研究。

1.5 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的应用

在于聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料方面,1997年通用汽车公司(GM)、 Montell(后称 Basell)公司与 Southern Clay 公司开始合作开发汽车用聚丙烯/粘土 纳米复合材料。

2001年GM公司宣布在其2002款GMC Astro和Chevrolet Safari两种箱式小货 车开始使用聚丙烯纳米复合材料的部件,包括踏板、保险杠、仪表板等,所用的 聚丙烯树脂由Basell公司制造,纳米粘土来自Southern Clay Products,制品由 Blackhawk Automotive Plastics 公司注射成型。GM公司在NICHE 2004款轿车上也 采用此类纳米复合材料。本田公司的2004款Accura TL型轿车已经采用了聚丙烯/ 层状硅酸盐纳米材料来替代30%的玻纤增强聚丙烯。

在包装工业方面,我国燕山石化公司成功研发出PET/层状硅酸盐纳米复合材料应用于啤酒瓶。PP在包装工业应用也相当广泛,但目前还未出现有关此类材料的报道。

1.6课题的意义与研究内容

本课题以研究具有优异的阻燃性能,且具有良好的物理机械性能和加工性能 的聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料为目的。主要内容是进行在聚丙烯/层状硅酸 盐复合材料制备的基础上,采用 PP 接枝改性、传统阻燃方法并用等方面的研究。 寻求突破常用工业阻燃标准要求的方法和途径,其具有重要的实际意义。

2 实验部分

2.1 实验原材料

表 2-1 主要原料一览表

Table 2-1 Specification of main raw materials

材 料	规格	生产商
钠基蒙脱土(Na ⁺ -MMT)	CEC:90mmol/100g	浙江丰虹粘土化工有限公司
聚丙烯	EPS30R	中国石化齐鲁股份有限公司
聚丙烯	粉料	淄博元顺化工有限公司
十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)	分析纯	天津市巴斯夫化工有限公司
二叔丁基过氧化物(DTBP)	分析纯	上海沁威化工有限公司
马来酸酐(MAH)	分析纯	天津市博迪化工有限公司
甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)	分析纯	南京九龙化工有限公司
苯乙烯(St)	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心
丙酮	分析纯	天津巴斯夫化工有限公司
聚磷酸铵 1000 (APP1000)	≪30µm	潍坊杜得利化学工业有限公司
氢氧化镁(Mg(OH)₂)	13µm(1000 目)	济南泰星精细化工有限公司
氢氧化铝(A1(OH) ₃)	13µm(1000 目)	济南泰星精细化工有限公司
红磷(RP)	18µm (800 目)	济南固特科技有限公司

2.2 实验仪器与设备

表 2-2 主要实验仪器、设备一览表

Table 2-2 Specification of main equipments and instruments						
名称	型号	生产商				
水浴装置	76-1	常州市新析仪器厂				
真空干燥箱	Zk-82A	上海市实验仪器总厂 .				
温度指示控制仪	WMZk-01	上海医用仪表厂				
球磨机	Ф900×1800	南京大学仪器厂				
双辊塑炼机	Sk-160B	上海橡胶机械厂				

Table 2-2 Specification of main equipments and instruments

_			
	平板硫化机	XLB-25	青岛第三橡胶机械厂
	双螺杆挤出机	SHJ-30	南京杰恩特塑料机械
	注塑成型机	F2V-130 型	东华机械有限公司
	电子拉力实验机	AI-7000S	台湾高铁科技股份有限公司
	悬臂梁冲击实验机		河北承德实验机厂
	锥形量热仪	2000 标准型	英国 FIT 公司
	氧指数测定仪	JF-3	南京市江宁区分析仪器厂
	水平垂直燃烧测试仪	CZF-3 型	南京市江宁区分析仪器厂
	万能切割机	RBS-12	青岛迪玛特五金工具有限公司
	扫描电子显微镜	JSM-6700F	日本 JEOL 公司
	透射电子显微镜	JEM-2000EX	日本 JEOL 公司
	红外光谱仪	Nicolet510PFT-IR	美国 Nicolet 有限公司
	热失重分析仪(TGA)	TGA-7	美国 Perkin-Elmer 公司
	调温电热套	kDM 型	甄城华鲁电热仪器有限公司
	实验室常用玻璃仪器		量筒、烧瓶、烧杯、锥形瓶、温度计等

2.3 样品制备

2.3.1 接枝改性 PP 样品的制备

采用熔融接枝法,将 PP、DTBP、MAH(或 GMA)及 St 按一定配比在高速搅 拌器中混合均匀,通过同向平行双螺杆挤出机(*Φ*=36mm, L/D=34)进行反应挤 出,水冷切粒。挤出机主机转速为 8Hz,喂料转速为 10Hz;各段温度为 I 段:150℃, II 段: 160℃, III段: 180℃, IV段: 200℃, V段: 210℃,机头: 200℃。 2.3.1.1 接枝物的纯化

将未纯化的接枝物预先进行真空干燥 4h,称取约 2g 接枝物(PP-g-MAH、 PP-g-GMA)加入到盛有 80ml 二甲苯的烧瓶中,加热回流约 30min,使其完全溶解。 然后把热溶液立刻倒入大量的丙酮中,随后真空抽滤,所得片状固体真空干燥 24h, 得到纯化样品。

2.3.1.2 接枝改性 PP 的接枝率的测定

. PP-g-MAH 的接枝率采用酸碱滴定法测定:将准确称量的纯化接枝物加入到盛有 80ml 二甲苯的锥形瓶中,加热回流 20min,再倒入过量的 NaOH-乙醇溶液 (0.1mo1/L),继续加热回流约 20min。以酚酞-乙醇溶液 (0.1mo1/L) 作指示剂,趁热用 HC1-异丙醇溶液 (0.1mo1/L)进行反滴定,记录酸碱溶液的体积,按下式

计算接枝率 Gr (%):

$$Gr = \frac{(c_{NaOH}v_{NaOH} - c_{HCL}v_{HCL}) \times M}{2w*1000} \times 100$$

式中,

 c_{NaOH}......NaOH 的摩尔浓度(mol/L)

 c_{HCL}......HCl 的摩尔浓度(mol/L)

 v_{NaOH}......NaOH 的体积(ml)

 v_{HCL}......HCl 的体积(ml)

 M------HCl 的体积(ml)

 M-------MAH 的相对分子量

 w------纯化后干燥物质量(g)。

PP-g-GMA 都采用红外光谱测定相对接枝率。

·2.3.2 蒙脱土的有机化处理

①称取 50gNa⁺-MMT 加入到盛有 500ml 蒸馏水的烧瓶中,在 80℃恒温水浴 下以 500r/min 的转速搅拌 30min;②将称取的 18g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 在加热的条件下溶于 100ml 蒸馏水中,并倒入第一步所得的 Na⁺-MMT 水溶液中。 ③将上述悬浮液在 500r/min 的转速下搅拌 2hr,然后倒入 2000ml 的烧杯中静置 24h,抽滤、用蒸馏水洗涤多次至无 Br-(用 AgNO₃溶液检测无黄色沉淀)为止,然 后在 80℃下真空干燥 72hr;④用球磨机将过滤干燥后的有机蒙脱土(OMMT)研 磨过筛至 300 目,最后至于干燥器中待用。

2.3.3 PP/OMMT 复合材料的制备

先将 PP-g-MAH、OMMT 按一定比例在高速搅拌器中混合均匀,在同向平 行双螺杆挤出机上挤出,切粒,制成蒙脱土母料。然后将该母料与聚丙烯(EPS30R) 以同样的工艺条件挤出,制备成不同蒙脱土含量的复合材料,最后经热压机制成 测试样片。挤出机加工温度:160~190℃,主机转速:300r/min,喂料转速:55r/min。 2.3.4 PP/0MMT/APP 复合材料的制备

先将 OMMT 与 PP-g-MAH 按一定比例混合均匀,并且将 APP 与 PP 按一定比例混合均匀。分别通过双螺杆挤出机挤出后,冷却造粒,制成 OMMT 母料和 APP 母料。挤出机加工温度:160~190℃,主机转速:300r/min,喂料转速:55r/min。

随后将 PP、OMMT 母料、APP 母料按一定比例混合均匀,在双螺杆挤出机 上挤出、冷却、造粒,然后在热压机上压制成型,经裁割后,制成 PP/OMMT/APP 复合材料测试样条。

2.3.5 PP/OMMT/Mg(OH)2/RP 复合材料试样的制备

将 PP、OMMT 母料、Mg(OH)₂、RP、按一定比例混合均匀,在双螺杆挤出 机上挤出、冷却、造粒,然后在热压机上压制成型,经裁割后,制成 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 复合材料测试样条。挤出机加工温度:160~190℃,主机 转速:300r/min,喂料转速:55r/min。

2.4 性能测试及结构表征

2.4.1 锥形量热仪测试

用英国 FTT 公司标准型锥形量热仪(Cone Calorimeter)按 ISO5660-1993 标 准测试方法进行。热辐射强度: 50kW/m²,试样尺寸: 100mm×100mm×4mm。 2.4.2 极限氧指数

根据 GB/T2406-1993 塑料燃烧性能试验氧指数法,采用方法 A 进行测试。试 样尺寸: 100mm×10mm×4mm。

2.4.3 UL-94 V 级垂直燃烧测试

垂直燃烧测试按 UL-94 测试方法进行,试样尺寸: 125mm×10mm×3.2mm 2.4.5 XRD 测试

采用日本 Rigaku 公司 D/MAX-YA 型阳极转靶 X 射线连续扫描记录,研究有 机插层剂或聚合物插层前后的蒙脱土间距的变化;实验条件为 Cuka 辐射(波长 λ=0.1542nm),管电压 40kv,石墨单色器,扫描范围为 1.5°~10°,扫描速率为 2°/min。 2.4.6 透射电镜(TEM)

采用日本 JEOL 公司 JEM-1200EX 型透射电镜观察复合材料中蒙脱土片层的 剥离、分散情况。加速电压 60kv,用 Ultracut E 型超薄切片机切片,切片厚度 70μm。 2.4.7 扫描电镜(SEM)

采用日本电子(JEOL)公司 JEM-2000EX 型扫描电镜,来观察 PP/蒙脱土复合材料燃烧残渣微观结构形态。加速电压为 50kv。

2.4.8 红外光谱分析

用热压机将纯 PP 和纯化后的接枝物 PP-g-MAH、PP-g-GMA 压膜,温度: 180℃,预热: 3min,保压: 5min,冷却: 4min,膜片厚度: 30~80µm。采用 Nicolet 公司的 Nicolet 510P FT-IR 傅立叶转换红外光谱仪进行扫描。

2.4.9 TGA 测试

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 TGA-7型热失重测定样品的热失重分解温度, 氮气氛(氮气流量 60ml/min),升温速度 20℃/min,温度范围为室温至 800℃。 2.4.10 力学性能测试

试样环境温度: 23±2℃,湿度: 50±10%,在此环境下放置 24hr。

拉伸性能按 GB/T1040-92 标准测试方法进行。采用 I 型试样,拉伸速率 50mm/min。

弯曲性能按 GB/T9341-1988 标准测试方法进行,实验速率为 2mm/min,试 样尺寸: 100mm×10mm×4mm。

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T1843-1996 标准测试方法进行,试样尺寸: 80mm×10mm×4mm,采用 A 型缺口。

3 结果与讨论 I

接枝改性 PP 对 PP/0MMT 复合材料阻燃性能影响的研究

3.1 枝改性 PP 的表征及接枝率的测定

接枝率是接枝聚丙烯(PP-g-MAH、PP-g-GMA)的一项重要性能指标。其影 响因素比较多,如 PP 基体的分子链结构及分子量、接枝单体 MAH(或 GMA)的用 量、引发剂的种类及用量、共接枝单体(St)的用量、反应挤出的条件(温度、 转速、物料在挤出机内停留时间等)等等。

接枝聚丙烯基体采用本体聚合的 PP 粉料,主要原因在于 PP 粉料相对于 PP 粒料而言,其粒径大大减小,而比表面积迅速增大,有利于液状助剂的均匀分散, 从而有利于反应挤出过程中得到具有相对稳定接枝率接枝改性 PP。

引发剂采用二叔丁基过氧化物(DTBP), DTBP 在常温下呈液体状存在,可以 直接均匀分散到 PP 粉料中。若采用固体粉末状的过氧化二异丙苯(DCP),则还需 将其用丙酮(或其他有机溶剂)溶解后,加入到 PP 粉料中,增加了操作工序,并且 使接枝反应由于少量丙酮的存在可能会影响接枝反应的进行。所以 PP-g-MAH、 PP-g-GMA 的制备均采用 DTBP 作为引发剂。DTBP 的用量一般在 0.1~0.3%之间, 其用量越大, PP 分子链 β 断裂则会越多,接枝率可能会有所提高,但同时会加剧 PP 分子链的降解。

苯乙烯(St)作为供电子体,有利于提高 MAH 和 GMA 上-CH=CH-双键的 电子云密度,促使其更容易在过氧化物产生的自由基攻击下打开 C=C 双键,实 现接枝,并且可以提高接枝率及接枝率的稳定性。MAH(或 GMA)的用量根据所 需的接枝率确定,St 的用量在其物质的量与 MAH(或 GMA)物质的量比例 1:1。综 合考虑以上因素,本研究采用表 3-1 的配方在同向平行双螺杆挤出机上进行反应 挤出。

表 3-1 PP 接枝 MAH 和 GMA 的各组分配比及接枝率

序号	PP(粉)	MAH	GMA	DTBP	St	接枝率(%)	
1	100	1	0	0.2	1.5	0.4(酸碱滴定法)	
2	100	2	0	0.2	2.1	1.1(酸碱滴定法)	
3	100	6	0	0.4	6.4	3.5(酸碱滴定法)	
4	100	0	2	0.2	1.6	0.4(FTTR 法)	

Table 3-1 Formulation and the gafting rate of and PP-g-MAH and PP-g-GMA



Fig.3-1 FTIR spectra of PP,PP-g-MAH and PP-g-GMA

PP 粉料、提纯后的 PP-g-MAH 和 PP-g-GMA 的红外谱图如 A、B、C 所示。

图 3-1A 和图 3-1B 两者比较得出,接枝物 PP-g-MAH 的光谱图上在 1782cm⁻¹ 处出 现了 MAH 上的羰基吸收峰,说明 MAH 接枝反应已经发生, MAH 确已接到聚丙 烯分子链上。PP-g-GMA 的红外谱图如图 3-1C 所示,图 3-1A 和图 3-1C 比较可以 看出:在 1724 cm⁻¹ 处出现了 GMA 中羰基吸收峰,说明 GMA 接枝反应也已经发 生,GMA 确已接到 PP 分子链上。

对于 PP-g-MAH 的接枝率,可以采用酸碱滴定法进行确定。对于 PP-g-GMA, 直接采用酸碱滴定法测定接枝率较为困难,可采用傅立叶转换红外光谱法(FTIR) 测定其相对接枝率。利用 FTIR 测定 PP-g-GMA 的接枝率的基本方法是:将提纯 后的 PP-g-GMA 经 190℃热压成膜,进行红外光谱分析。以 2723cm⁻¹处的 PP 吸 收峰峰作为内标峰,以 1724cm⁻¹处的羰基吸收峰作为 GMA 的特征峰,两峰的峰 面积之比即 GMA 的相对接枝率,它反映了 PP 分子链上 GMA 接枝量的相对大小。

PP-g-MAH 样品经提纯后,采用酸碱滴定法测定的接枝率如表 3-1 所示。可以看出,通过改变 DTBP、MAH(或 GMA)、St 的用量,可以得到具有不同接枝率的 PP-g-MAH。采用 FTIR 确定的 PP-g-GMA 接枝率如表 3-1 所示。

3.2 钠基蒙脱土(Na⁺-MMT) 与有机蒙脱土(OMMT) 的 XRD 分析

对于蒙脱土的有机化处理而言,有机化前后蒙脱土的片层间距变化是判定有 机化处理是否成功的主要参数之一。

X 射线衍射仪(XRD)是分析蒙脱土片层间距的有效方法,其原理是根据 XRD 曲线和布拉格(Bragg)方程 2*d*sinθ=nλ 来计算蒙脱土的层间距。布拉格 (Bragg)方程中:*d*为晶体层间距,对于蒙脱土可采用 *d*₀₀₁面的衍射峰来表征其 片层间距; θ为 1/2 衍射角;λ为 X 射线的入射波长;衍射级数 n 取为 1。图 3-2 是钠基蒙脱土(Na⁺-MMT)和有机化处理后钠基蒙脱土(OMMT)的 XRD 曲线。

由图 3-2 可以看出, Na⁺-MMT 在 2θ =6.98°有较强的衍射峰存在, 对应的蒙 脱土片层间距约为 1.27nm; OMMT 在 2θ =4.58°有较强的衍射峰存在, 对应的蒙 脱土晶体片层间距约为 1.93nm。这说明插层剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 已成功地进入到蒙脱土片层中间,交换出其中的 Na⁺离子,使蒙脱土片层间距增大, 达到了蒙脱土有机化处理的目的。这使蒙脱土由亲水性向亲油性转变, 聚丙烯分 子链插入到蒙脱土片层间成为可能。





3.3 有机蒙脱土 (OMMT) 的 TGA 测试

由于蒙脱土层间插入了 CTAB,因此其结构和性能也发生了一定的变化,对 其进行热分析,了解改性前后分解温度的变化,有利于我们选择合适的加工路线、 加工工艺参数以及有利于对材料的阻燃机理进行探讨。有机蒙脱土的 TGA 测试 结果如图 3-3 所示。

从图 3-3 中可以看出, Na⁺-MMT 的热失重曲线随着温度的升高变化趋势较为 缓慢, 约在 600℃左右 Na⁺-MMT 出现快速的分解。而 OMMT 曲线在约 250℃左 右迅速出现下降。这可能是由于 CTAB 随着温度的升高, 开始发生 Hoffman 降解, 从而导致试样的质量迅速降低, 这是在以后的熔融插层过程中所需要注意的。也 就是说在熔融插层过程中的加工温度不要过高, 过高的加工温度很容易造成 OMMT 表面和层间 CTAB 的降解, 不利于插层/剥离结构形成, 从而对复合材料 的阻燃性能产生影响。同时还应考虑到 PP 的加工温度范围与 OMMT 的分解温度 相适应。



图 3-3 Na⁺-MMT 与 OMMT 的热失重曲线 Fig.3-3 TGA curves of Na⁺-MMT and OMMT

3.4 PP/OMMT 复合材料的 XRD 分析

对复合材料进行 X 射线衍射测试(XRD),以此来确定蒙脱土晶体片层在 PP 基体中的分散情况。测试结果如图 3-4 所示。

从图 3-4 中可知, PP/OMMT(5wt%)复合材料在 20=4.59°处出现衍射峰, 片层 间距约为 1.92nm。PP(80wt%)/OMMT(5wt%)/PP-g-MAH(15wt%)复合材料在 20=2.31°出现衍射峰,蒙脱土晶体片层间距约为 3.87nm。说明由于 PP-g-MAH 的 加入,在复合材料的形成过程中 OMMT 层间距扩大,聚丙烯分子链已进入到 OMMT 片层中间,从而形成了插层结构。PP(80wt%)/OMMT(5wt%) /PP-g-GMA(15wt%)复合材料在 20=2.83°处出现衍射峰,蒙脱土的层间距约为 3.12nm。说明 PP-g-GMA 也顺利地进入到 OMMT 片层中间,形成了插层结构。 但同 PP-g-MAH 相比, PP-g-GMA 在相同的含量时, PP/PP-g-GMA/OMMT 复合 体系中 OMMT 与 PP/PP-g-MAH/OMMT 中 OMMT 相比,层间距要小 0.75nm。

可以看出 PP-g-GMA 和 PP-g-MAH 分别与 OMMT 相互作用时,前者所起的 作用较后者弱。而 OMMT 片层间距的大小,是影响 PP 分子链能否进入到其片层 中间的重要因素。PP 分子链能否进入到 OMMT 片层中间,是影响 PP/OMMT 复 合材料各项性能尤其是阻燃性能的重要因素。所以在选用接枝改性 PP 时,宜采 用 PP-g-MAH。





Fig.3-4 X-ray diffraction patterns of different PP/OMMT composites

3.5 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料 TEM 分析

由于 XRD 分析所提供的数据,没有体现出 OMMT 在 PP 基体中的空间分散 情况和结构上的不均一性。TEM 作为一种直接观察手段,可以观察到 OMMT 内 部层间结构、插层和剥离结构在 PP 基体中分散状态。因此,将 TEM 和 XRD 两 种实验手段联合起来进行分析,可以达到比较理想的结果,以 PP(80wt%) /PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合材料与 PP(95wt%)/Na⁺-MMT(5wt%)、PP (95wt%)/OMMT(5wt%)对比为例。

图 3-5 是 PP(95wt%)/Na⁺-MMT(5wt%)、 PP (95wt%)/OMMT(5wt%) 和 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)三种复合材料的 TEM 图。其中, 图 A 和 B 是 PP(95wt%)/Na⁺-MMT(5wt%)复合材料的 TEM 图,图 C 和 D 是 PP (95wt%)/OMMT(5wt%)复合材料的 TEM 图。图 E 和 F 是 PP(80wt%)/PP-g-MAH (15wt%)/OMMT(5wt%)复合材料的 TEM 图。暗灰色区域是 Na⁺-MMT 或 OMMT 片层, 亮灰色区域是 PP 基体。



图 3-5 PP/蒙脱土复合材料各体系的 TEM 图 Fig.3-5 TEM of PP/ Na⁺-MMT,PP/OMMT and PP/PP-g-MAH/OMMT composites

从图 A、B 中可以观察到, PP(95wt%)/Na⁺-MMT(5wt%)复合材料中的 Na⁺-MMT 粒子以微米级、亚微米级的聚集体存在,分布较为均匀。图 C、D 中 OMMT 片层也以微米级、亚微米级的聚集体存在,但以亚微米级分散居多,且 分散较 Na⁺-MMT 更为均匀。图 E、F 中可看出 PP(80wt%)/PP-g-MAH (15wt%)/OMMT(5wt%)复合材料中的 OMMT 粒子在 PP 基体中分散最为均匀,且 粒径最小,多数 OMMT 以剥离和插层结构的形式存在,片层厚度从十几个至几 十个纳米不等。原土的片层间距一般在 1.0~2.1mm 之间^[48]。由此可知,即使在 剥离或插层结构中,也存在着几个至几十个蒙脱土晶体片层,这与不含有

PP-g-MAH 的 PP/OMMT 复合材料相比, 微观结构有显著的不同。复合材料微观 结构的不同,则会导致复合材料的各项性能尤其是阻燃性能会产生很大的变化。

3.6 PP/蒙脱土复合材料的阻燃性能分析

3.6.1 PP-g-GMA 和 PP-g-MAH 对 PP/OMMT 复合材料锥形量热仪测试 HRR 比较

锥形量热仪(Cone Calorimeter)可以用来模拟小型火灾的生热量,得到的实验数据比较接近实际火灾的特性。其可以从材料释热性、质量损失速率、总释放热等方面评价材料的阻燃性。热释放速率(Heat Release Rate,HRR)指单位面积样品释放热量的速率,是决定材料阻燃性以及火灾危害大小的重要参数之一,其最大值为峰值热释放速率(Peak Heat Release Rate, PHRR)。HRR或PHRR值越大,表明燃烧程度越大,热反馈作用也越大,会加快材料的热解速度和火焰的传播,火灾危险性就越大^[49],PHRR的降低对火灾安全具有重要的意义。

考虑到 PP-g-MAH 和 PP-g-GMA 的接枝率在红外光谱测试中,由于 MAH 和 GMA 的吸光系数不同、所测试的薄膜厚度不同等诸多因素的影响,两者通过 FTIR 测得的相对接枝率可比性较差。在 PP/OMMT/PP-g-M (M 为不同的接枝单体)制 备过程中, PP-g-MAH 和 PP-g-GMA 分别采用表 3-1 中 1*和 4*配方,两配方中的 MAH 和 GMA 用量、DTBP 的用量相同,St 的用量相近。并且在 PP/OMMT/PP-g-M 复合体系的制备过程中,均采用相同的加工工艺参数,以减少加工工艺等因素的 影响。

由这两种不同相容剂制成的 PP/OMMT 复合材料经锥形量热仪测试,从中比 较出 PP-g-MAH 和 PP-g-GMA 在 PP/OMMT 复合材料的制备过程中所起作用的大 小。纯 PP、PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)和 PP(80wt%)/PP-g-GMA (15wt%)/OMMT(5wt%)的 HRR 图如图 3-6 所示。

由图 3-6 可以看出,对于含有 PP-g-MAH 的复合材料,PP-g-MAH 与 OMMT 在热及剪切力的共同作用下,PP-g-MAH 相对于 PP 基体率先进入 OMMT 层间, 使其层间间距进一步扩大,从而使聚丙烯分子链能够进入到 OMMT 层间,形成 插层或剥离结构。因此,在复合材料燃烧过程中,复合材料表现出 PHRR 的明显 降低,HRR 曲线明显减缓,其阻燃性能得到相应提高。从 TEM 图中可以看出 PP-g-MAH 在插层或剥离结构形成过程中,起着不可忽视的作用,而这两种结构 的形成则会影响复合材料的燃烧行为。虽然 PP-g-GMA 的加入同样形成了插层/ 剥离结构,使复合材料的 PHRR 较纯 PP(EPS30R)有所降低。但与含有 PP-g-MAH 复合体系的 PHRR 相比,提高了 100kW/m²以上,并且出现时间要比含有 PP-g-MAH

的复合材料的提前。这可能是由于含有 PP-g-GMA 的复合材料与含有 PP-g-MAH 的复合材料相比,插层/剥离结构含量不同而造成的,可以说前者含量有所降低。



图 3-6 不同接枝单体的改性 PP 对 PP/OMMT 复合材料 HRR 的影响

可以认为, PP-g-GMA 同样起着相同的作用,但所起作用的大小不如 PP-g-MAH。这可能与GMA上的环氧基、羰基与MAH上的酸酐基在插层过程中 与OMMT 片层相互作用的强度不同有关,XRD的结果(图 3-4)也说明了这一点。 当 PP-g-MAH产生更大的OMMT 层间距时,PP 分子链更容易进入到OMMT 层 间,从而形成更多的剥离结构。而采用 PP-g-GMA 得到的复合材料,OMMT 层 间距较小,PP 分子链虽也能够OMMT 层间,但形成的剥离结构可能会少些。这 就导致了 PP/PP-g-GMA/OMMT 复合体系的 PHRR 较 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合 体系要高。

同时也可以看出,两者相对于纯 PP 而言,其 PHRR 都出现明显降低,且燃烧时间明显延长。说明接枝改性 PP 的加入,明显改变了 PP/OMMT 复合材料的 微观结构。OMMT 在 PP 基体中分散更为均匀,粒径变小且径厚比迅速增大。这 就导致了复合材料的 PHRR 较 PP 出现明显的降低。

3.6.2 PP-g-GMA 和 PP-g-MAH 对 PP/OMMT 复合材料锥形量热仪测试 MLR 比较

图 3-7 是 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%) 和 PP(80wt%) /PP-g-GMA(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系的质量损失速率图。质量损失速率

Fig.3-6 Influence of grafting monomer on the PP/OMMT composites

(Mass Loss Rate, MLR)表示聚合物在燃烧时质量损失的变化速率。它反映了 聚合物材料在一定火强度下的热解速度和热解行为^[50]。



图 3-7 不同接枝单体的改性 PP 对 PP/OMMT 复合材料 MLR 的影响

Fig.3-7 Influence of grafting monomer on MLR of the PP/OMMT composites 由 MLR 方面来看, PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系较 PP(80wt%)/PP-g-GMA(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系在约 150s 以后,前者的 MLR 较后者在一定程度上的有所降低。在 200s 以后, PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系延长,可维持到 350s 以后。 这说明在 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系延长,可维持到 350s 以后。 这说明在 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系中,形成的插层/ 剥离结构较 PP(80wt%)/PP-g-GMA(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系中,形成的插层/ 剥离结构较 PP(80wt%)/PP-g-GMA(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系中形成同类结 构含量更多,且分布更为均匀。而能够对材料的阻燃性能有明显影响的,正是复 合体系中的插层/剥离结构的含量、分布形态等。此类结构的差异则导致了材料在 燃烧过程中的热降解速度出现明显不同。

3.6.3 PP-g-GMA 和 PP-g-MAH 对 PP/0MMT 复合材料锥形量热仪测试 THR 比较

总释放热(Total Heat Release,THR)是指单位面积材料从开始燃烧到结束时 所放出的热量。总的来说,THR 越大,燃烧释放的热就越多,火灾的危险性就越 大^[50]。PP-g-GMA 和 PP-g-MAH 对 PP/OMMT 复合材料 THR 比较如图 3-8 所示。


图 3-8 不同接枝单体的改性 PP 对 PP/OMMT 复合材料 THR 的影响

Fig.3-8 Influence of grafting monomer on THR of the PP/OMMT composites

从 THR 方面来看,在相同的配比情况下,PP(80wt%)/PP-g-MAH (15wt%)/OMMT(5wt%) 复合体系表现出更低的总释放热。这可能是由于 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系在燃烧测试过程中,有一部 分分解产物转化成更多的炭,使总燃料量减少的缘故。也就是说,PP-g-MAH 较 PP-g-GMA 更好的促进了炭的生成。

通过上述测试结果可以看出, PP-g-MAH 在锥形量热仪测试过程中较 PP-g-GMA 表现出更好的效果。其主要原因在于插层/剥离结构的形成过程中,含 有不同结构和极性基团的接枝改性 PP,对于插层/剥离结构的形成有明显的影响, 其更深原因还有待深入研究。

综上所述,在接枝改性 PP 对 PP/OMMT 复合材料阻燃性能的影响方面, PP-g-MAH 对于 PP/OMMT 复合体系的阻燃性能表现出较好的提高作用,复合材 料产生的阻燃效果要比 PP-g-GMA 好,在 PP/OMMT 纳米复合材料的制备过程中 宜采用 PP-g-MAH。

3.7 PP-g-MAH 加入前后 PP/蒙脱土复合材料燃烧行为的变化

采用熔融插层法制备 PP/OMMT/PP-g-MAH 复合材料,并对他们的燃烧性能进行比较,从锥形量热仪测试、扫描电镜、氧指数测试、聚合物残留物分析等多

方面进行了分析。

3.7.1 热释放速率的变化

图 3-9 给出了添加 PP-g-MAH 对 PP/蒙脱土复合材料 HRR 的影响效果, PP-g-MAH 的接枝率为 1.1%(酸碱滴定法)。



(1) PPncat (2) PP (95wt%) / Na'-MMT (5wt%) (3) PP (95wt%) / OMMT (5wt%) (4) PP (80wt%) / PP-g-MAH (15wt%) / OMMT (5wt%)

图 3-9 PP/蒙脱土复合材料各体系的 HRR 曲线

Fig.3-9 HRR curves of different PP/MMT composites

由图 3-9 可以看出,当 Na⁺-MMT 的含量为 5wt%时,复合体系的 PHRR=1132.71kW/m²(185s),较纯 PP(PHRR=1501.33 kW/m²,190s)有所下降,但降 低的幅度不是很大(24.9%)。当 OMMT 的含量为 5wt%时,复合体系的 PHRR 为 1113.30kW/m²,较纯 PP 下降了 25.6%。说明 Na⁺-MMT 和 OMMT 的加入,在一 定程度上降低了复合体系的 PHRR,但下降幅度并不显著。这可能是由于 Na⁺-MMT 和 OMMT 与 PP 分别进行熔融共混时没有形成较好的插层或剥离型结 构,Na⁺-MMT 及 OMMT 粒子以微米级、亚微米级分散在 PP 基体中(TEM 图如 图 3-5 所示),在试样燃烧过程中由于 Na⁺-MMT 和 OMMT 的径厚比较小,粒径 在熔融加工前后基本保持不变,MMT 和 OMMT 所起到的阻隔、催化等作用并不 显著。

当 PP-g-MAH 含量为 15wt%时,复合材料的 PHRR 下降到 849.45kW/m²,降低 43.2%,HRR 曲线明显减缓,这表明 PP-g-MAH 与 OMMT 熔融加工过程中形成 了 插 层 或 剥 离 结 构,蒙 脱 土 的 径 厚 比 增 大 且 粒 径 减 少,

PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系在锥形量热仪测试过程中, 有机蒙脱土提高了复合体系的阻燃性能。其原因在于有机蒙脱土能够促进 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系在燃烧过程中形成均匀的 类陶瓷物质,从而有效的保护层下基体,同时又能对炭层起物理增强作用。

形成插层或剥离结构的原因在于 PP-g-MAH 与 OMMT 在热及剪切力的共同 作用下, PP-g-MAH 相对于 PP 基体率先进入 OMMT 层间,使其层间间距进一步 扩大,从而使聚丙烯分子链能够更容易进入到 OMMT 层间,形成插层或剥离结 构(TEM 图如图 3-5 所示)。因此,在复合材料燃烧过程中,复合材料表现出 PHRR 的明显降低,HRR 曲线明显减缓,其阻燃性能得到明显提高。所以,在插层或剥 离结构形成过程中, PP-g-MAH 起着不可忽视的作用,而这两种结构的形成则会 影响复合材料的燃烧行为。

3.7.2 质量损失速率的变化

从质量损失速率方面也能得到类似的结论,图3-10表示的是PP/蒙脱土复合材 料各体系的质量损失速率。质量损失速率(Mass Loss Rate, MLR)表示聚合物 在燃烧时质量损失的变化速率。它反映了聚合物材料在一定火强度下的热解速度 和热解行为^[50]。



图 3-10 PP/蒙脱土复合材料各体系的 MLR 曲线 Fig.3-10 MLR curve of different PP/MMT composites 从图 3-10 可知, 纯 PP 在锥形量热仪燃烧测试过程中,表现出迅速裂解, MLR

在 120s 以后迅速增大,在四个复合体系中纯 PP 的变化最为明显。 PP(95wt%)/Na⁺-MMT(5wt%)和 PP(95wt%)/OMMT(5wt%)复合体系的 MLR 相近。 而 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系的 MLR 明显变缓,燃烧 时间延长。其原因在于:加入的 Na⁺-MMT、OMMT 能促进复合材料在燃烧过程 中成炭,具有一定的阻隔作用,因此燃烧过程中的 MLR 较纯 PP 有所降低,但炭 层结构比较疏松,阻隔作用不明显。加入 PP-g-MAH 后,OMMT 的分散更为均 匀,粒径更小,大部分以一维纳米级分散在 PP 基体中。导致了热解产物扩散路 径更为曲折,并且蒙脱土与炭形成了具有较好热稳定性和氧化稳定性的炭-硅酸盐 结构,从而起到了良好的阻燃作用,表现出质量损失速率的明显降低。

3.7.3 总释放热的变化

图 3-11 给出了 PP-g-MAH 在添加前后复合材料 THR 的变化。



(1) PPneat (2) PP (95wt%) /Na*-MMT (5wt%) (3) PP (95wt%) /OMMT (5wt%) (4) PP (80wt%) /PP-g-MAH (15wt%) /OMMT (5wt%)

图 3-11 PP/蒙脱土复合材料各体系的 THR 曲线

Fig.3-11 THR curves of different PP/MMT composites

总的来说,THR 越大,燃烧释放的热就越多,火灾的危险性就越大。由图 3-11 可知,纯 PP、PP(95wt%)/Na⁺-MMT(5wt%)、PP(95wt%)/OMMT(5wt%)三者 比较可以看出,PP(95wt%)/ Na⁺-MMT(5wt%)和 PP(95wt%)/OMMT(5wt%)复合体 系的 THR 曲线比较接近,但后者的燃烧时间较长。两者与纯 PP 相比,在点燃后 约 200s 以内,两者的 THR 比纯 PP 要高;而在 200s 以后,两者的 THR 要比纯 PP 低。其原因主要可能在于以下几个方面:(1)蒙脱土的导热性较 PP 基体高,在

热辐射条件下,有利于热量向试样底层传递,加速复合体系中 PP 的裂解。(2)蒙 脱土在高温下具有对 PP 基体的催化作用,也能加速 PP 基体的裂解。从而表现出 在 试 样 点 燃 后 一 段 时 间 内 PP(95wt%)/Na⁺-MMT(5wt%) 和 PP(95wt%)/OMMT(5wt%)的 THR 较纯 PP 的高。在 200s 以后,三者的 THR 高低 次序依次为: PP> PP(95wt%)/ Na⁺-MMT(5wt%)> PP(95wt%)/OMMT(5wt%),说明 无论是 MMT 还是 OMMT 都具有一定程度的阻燃作用。

当加入 15wt%的 PP-g-MAH 后(图线 4), 与纯 PP 相比, 在约 160s 以内 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系的 THR 要相对较高些。其可能原因如上段所述。在约 160s 以后, PP(80wt%)/PP-g-MAH (15wt%)/OMMT(5wt%)复合体系的 THR 在四种试样中最低。表现出 PP-g-MAH 的加入,有效的降低了复合体系的 THR,复合材料释热性降低,火灾危险性减小。3.7.4 扫描电镜 (SEM) 分析

对复合材料进行了锥形量热仪燃烧测试后,观察燃烧过程中形成的炭渣表面 结构,利用扫描电镜(SEM)对此进行了分析。图 3-12 是指在 OMMT 添加量同 为 5wt%时, PP-g-MAH 加入前后的 PP/蒙脱土复合材料残渣的 SEM 照片。



图 3-12 PP/蒙脫土复合材料残渣 SEM 照片 Fig.3-12 Residuals SEM micrographs of the of different PP/OMMT composites

图 A、B 是 PP(95wt%)/OMMT(5wt%)复合材料燃烧残余物在不同放大倍数时 的 SEM 照片。图 C、D 是 PP(80wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(5wt%)复合材料 燃烧残余物在不同由图 A 和图 C 的比较可知,当加入含量为 15wt%的 PP-g-MAH 后,OMMT 的粒径变小,分散更为均匀。与图 B 相比较,图 D 中 OMMT 的片层 厚度变薄,粒径变小。这说明 PP-g-MAH 在制备 PP/蒙脱土复合材料的过程中进 入到了 OMMT 的层间,造成 OMMT 的片层间距扩大而形成剥离结构。同时在剪 切力及热量的作用下,片状的 OMMT 在挤出加工过程中由于在物料、挤出机螺 杆和螺筒形成的剪切力的作用下可能出现破碎,导致其粒径变小,最终复合体系 形成了剥离或插层结构,并且 OMMT 片层在一维尺寸上达到了纳米级。图 B 中, OMMT 片层的厚度有所减小,但还具有大量晶体片层聚集。

由此可以判断,正是形成的插层或剥离结构,有效的促进了致密炭层的形成,从 而起到了更好的隔热和隔质的作用,使复合材料的燃烧行为发生了显著变化。放 大倍数时的 SEM 照片。

3.7.5 极限氧指数测试

极限氧指数法(Limited Oxygen Index,LOI)是用来衡量聚合物材料阻燃性能的一种工业上采用的实验方法,是指在规定的条件下,试样在氧、氮混合气流中维持平稳燃烧所需的最低氧浓度,通常以氧在混合气体中所占的体积分数来表示。LOI越高,其阻燃性能越好^[51]。由于极限氧指数法试验结果的重现性好,实验方法和设备简单而被广泛应用。它能够简单测定材料的可燃性,常用来研究聚合物的阻燃性能,尤其适用于阻燃材料的阻燃配方筛选实验^[52]。图 3-13 列出了PP/蒙脱土复合材料各体系的 LOI。

从图 3-13 可知, PP、PP/Na⁺-MMT(5wt%)、PP/OMMT(5wt%)、 PP(80wt%)/OMMT(5wt%)/PP-g-MAH(15wt%)的氧指数分别是 17.2%、17.3%、 17.3%、17.9%,氧指数没有很大的提高。在 OMMT 含量相同的情况下,含有 PP-g-MAH 的复合材料的 LOI 有所提高。在实验过程中,观察各体系的燃烧现象, 发现试样的燃烧现象有明显的区别。PP 燃烧时熔滴非常严重,燃烧表面没有炭化 层。而加入了 OMMT 后,试样燃烧时没有熔滴,且材料表面能形成一定的炭层, 但是炭层很快断裂。但加入了 PP-g-MAH 后的复合材料燃烧时,在材料表面聚集 了一定厚度致密的炭层,并且在燃烧过程中能很好的保持试样的原有形状,减缓 了燃烧速度,在一定程度上提高了材料的阻燃性能。

综上所述, PP-g-MAH 的加入能够促进保护炭层的形成,降低复合材料在燃烧过程中的热释放速率 HRR、减缓质量损失速率 MLR,氧指数得到一定程度提高。



试样1—PPneat 试样2—PP(95wt%)/MMT(5wt%) 试样3—PP(95wt%)/OMMT(5wt%) 试样3—PP(80wt%)/PP-g-MAII(15wt%)/OMMT(5wt%)

图 3-13 PP/蒙脱土复合材料各体系的 LOI

Fig.3-13 LOI of PP/OMMT different composites

PP-g-MAH 的加入,改变了材料的微观结构,从而改善了其阻燃性能。 PP-g-MAH 在复合材料中含量的变化,可能会使 OMMT 在不同数量的极性官能 团的作用下,剥离或插层结构的含量可能会有所不同,导致复合材料的燃烧行为 发生变化。

3.8 PP-g-MAH 的接枝率对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料燃烧行为的影

响

通过上述实验可知,插层/剥离结构的形成是有效降低复合材料的 HRR、 PHRR、MLR、THR 的根本原因。而形成插层/剥离的驱动力主要来自 MAH 基团 及其产生的羧基与 OMMT 片层上的氧原子强烈的氢键作用,然后经过 PP-g-MAH 插层的 OMMT 在强剪切力作用下与 PP 相互作用,使得 PP 分子链也插入到 OMMT 片层中间,形成剥离结构,从而使复合材料的燃烧行为发生显著的变化。在此过 程中, PP-g-MAH 上的 MAH 基团及其产生的羧基在插层过程中起着重要的作用。 3.8.1 PP-g-MAH 的接枝率对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料 HRR 的影响

PP-g-MAH 对复合材料 HRR 的影响如图 3-14 所示。PP-g-MAH 的含量均为





图 3-14 PP-g-MAH 的接枝率对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料 HRR 的影响

Fig.3-14 HRR curves of PP/PP-g-MAH/OMMT composites with different MAH content 从图 3-14 可以看出, 三图线的 PHRR 相差不大,分别为 907.50kW/m²、
877.41kW/m²、844.95kW/m²,相对于纯 PP 分别下降了 39.2%、41.2%、43.4%。
并且,当 PP-g-MAH 的接枝率从 0.45%提高到 1.1%时, PHRR 出现的时间从 210s 延长到 240s; 当接枝率从 1.1%提高到 3.5%时, PHRR 出现的时间从 240s 缩短至 220s。

可以认为,在相同 PP-g-MAH 的添加量情况下,随着 PP-g-MAH 接枝率的提高,在熔融插层过程中 PP-g-MAH 和 OMMT 在热及剪切力的作用下,均可以形成插层或剥离结构,OMMT 起到明显的阻隔作用,从而表现出 PHRR 相差不大的结果。但由于随着 PP-g-MAH 上极性基团含量的增加,PP-g-MAH 与非极性 PP 分子链的相容性变差,导致经 PP-g-MAH 插层后的 OMMT 在与 PP 相互作用时, PP 并没有随 PP-g-MAH 接枝率的提高而更为顺利的进入 OMMT 片层中间而形成 剥离结构。在高接枝率情况下,复合材料形成的插层/剥离结构的质量可能要比低 接枝率时的不理想,从而表现出 PHRR 出现时间随接枝率的提高而先延长后缩短 的趋势。

3.8.2 PP-g-MAH 的接枝率对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料 MLR 的影响

图 3-15 是 PP-g-MAH 的接枝率对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料的 MLR 曲

线。



图 3-15 PP-g-MAH 的接枝率对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料 MLR 的影响

Fig.3-15 MLR curves of PP/PP-g-MAH/OMMT composites with different MAH content

由图 3-15 可以看出,不同接枝率的 PP-g-MAH 对复合材料的 MLR 的影响相 差不大,均比纯 PP 出现明显的下降。但在 MLR 出现最高点的时间也呈随接枝率 的增大而先延长后减少的趋势。同样说明了 PP-g-MAH 对 OMMT 形成插层/剥离 结构过程中,由于 MAH 含量的不同及其与 PP 基体相容性的差异,使得复合材料 中 OMMT 的微观分布情况、插层/剥离之间的比例有着细小的差别。从而表现出 复合材料在燃烧过程中的热裂解情况、裂解产物向燃烧相挥发的情况以及热辐射 的透过和氧气的渗入等方面,都出现细小的差别,从而使复合材料的 MLR 出现 差别不大的变化趋势。

通过 PP-g-MAH 的接枝率对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料的 HRR、MLR 的影响可以总结出,复合材料在锥形量热仪测试过程中,接枝改性 PP 的接枝率 对复合材料燃烧行为的影响不大。接枝改性 PP 在复合材料加工过程中有利于形 成插层或剥离结构,但在剧烈的燃烧过程中,其自身官能团的含量的变化难以对 PP 基体的热裂解反应、可燃性小分子物质的挥发、气相燃烧反应等方面产生重要 的影响。

3.9 PP-g-MAH 的添加量对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料燃烧行为的影

响

3.9.1 热释放速率

在 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料的制备过程中,在相同的接枝率条件下, PP-g-MAH 用量不同,有可能和 OMMT 形成的插层/剥离结构出现不同,不如其 含量和分布形态等等。实验以接枝率为 1.1%的 PP-g-MAH 为例, PP-g-MAH 在复 合体系中的含量分别为 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%。HRR 测试结果如图 3-16 所示。



图 3-16 不同 PP-g-MAH 添加量的 PP/蒙脱土复合材料的 HRR 曲线

Fig.3-16 HRR curves of PP/OMMT composites with different PP-g-MAH loading 由图 3-16 可知,在 OMMT 的添加量同为 5wt%的情况下,加入 PP-g-MAH 能使复合材料的 HRR 有所降低,分别为 970.45 kW/m²(PP-g-MAH 含量 5 wt%、
970.45 kW/m²(PP-g-MAH 含量 10 wt%)、990.42 kW/m²(PP-g-MAH 含量 15 wt%), 即使当体系中 PP-g-MAH 的添加量提高到 20wt%时,复合材料的 HRR 下降到 938.56kW/m²,降低幅度为 23.7%,其下降幅度不大。

整体上而言, PP-g-MAH 添加量对 PP/蒙脱土复合材料 HRR 影响并不大。可能存在以下几方面的原因: (1)随着 PP-g-MAH 含量的增加,插入到 OMMT 层间

的 PP-g-MAH 的量可能会达到饱和,多余的 PP-g-MAH 的存在会不利于插层/剥离结构的形成。(2)可能过多的 PP-g-MAH 增加了其自身之间的相互作用,不利于 在熔融加工过程中 PP-g-MAH 顺利插入到 OMMT 片层中间。这两项因素使 PP-g-MAH 进入 OMMT 片层中间数量并不随 PP-g-MAH 含量的增大而增大,形成的插层结构含量也随之没出现增多的趋势,最终有一定数量的 OMMT 以微米 级聚集体分散在 PP 基体中。从而出现 HRR 下降趋势不明显的情况。

3.9.2 质量损失速率

不同 PP-g-MAH 添加量的 PP/蒙脱土复合材料的 MLR 曲线如图 3-17 所示。



图 3-17 不同 PP-g-MAH 添加量的 PP/蒙脱土复合材料的 MLR 曲线

Fig.3-17 MLR curves of PP/OMMT composites with different PP-g-MAH contents

由图 3-17 可知,相对于纯 PP, PP-g-MAH 含量的提高有助于复合体系 MLR 的降低。当复合体系中仅含有 5wt%的 PP-g-MAH, MLR 已有一定程度的下降。 但随着 PP-g-MAH 含量的提高,MLR 降低幅度不大,其变化趋势与 PP-g-MAH 含量对 HRR 的影响相近。

3.9.3 极限氧指数(L01)测试结果分析

PP-g-MAH 含量对复合体系的极限氧指数测试结果如图 3-18 所示。



图 3-18 不同 PP-g-MAH 添加量的 PP/蒙脱土复合材料的极限氧指数

Fig.3-18 LOI of PP/OMMT composites with different PP-g-MAH loading 从图 3-18 可知,随着 PP-g-MAH 添加量的提高,复合材料的极限氧指数值有 所提高。当 PP-g-MAH 添加量为 5%时,提高幅度很小,而当添加量提高到 15wt% 时,LOI 值上升到 17.9%。但是,当添加量再提高到 20wt%,氧指数几乎不再上升。 说明 PP-g-MAH 的添加量对 PP/蒙脱土复合材料的 LOI 有一定的影响,但是影响 不大。

3.10 OMMT 对 PP/蒙脱土复合材料燃烧行为的影响

PP-g-MAH 对复合材料阻燃性能的改善效果并不理想,有机化处理前后蒙脱 土的物理、化学性质的变化,可能会对复合材料的阻燃性能有明显的提高。经过 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)有机处理后的蒙脱土(OMMT),由亲水性变成亲 油性,可以均匀地分散在 **PP** 基体中,而且,随着 OMMT 添加量的提高,复合材 料在燃烧后形成较为致密的炭层,该炭层起到更明显的隔热隔质作用。因此,复 合材料的阻燃性能得到提高。

3.10.1 热释放速率

PP/OMMT 不同复合体系经锥形量热仪测试得到的 HRR 结果如图 3-19 所示。 山图 3-19 可以看出,纯 PP 的 PHRR 值为 1494.51 kW/m², OMMT 含量分别

为 2wt%、5wt%、7wt%、10wt%的 PP/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT 复合材料的 PHRR 值分别为 1149.29 kW /m²、877.41 kW /m²、728.29 kW /m²、669.45 kW /m²,分别 降低了 23.1%、41.3%、51.2%、55.2%。



图 3-19 不同 OMMT 添加量的 PP/OMMT 复合材料热释放速率 HRR 曲线

Fig.3-19 HRR curves of PP/OMMT composites with different OMMT loading

这其中的可能原因可能有以下几个放方面:(1)PP 基体中以纳米尺寸分散的 蒙脱土片层对 PP 分子链的活动性具有显著的限制作用,从而 PP 分子链在受热分 解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度,最终表现出良好的阻燃性能;(2) 由于分布于 PP 基体中的蒙脱土片层具备良好的气体阻隔性能,因此当复合材料 在燃烧时,位于燃烧表面的蒙脱土片层就可以具备阻隔内部因为 PP 分子链分解 而产生的小分子向燃烧界面迁移的能力,同时它们也可以延缓外界的氧气向燃烧 界面内部迁移的速度,从而延缓燃烧的进行,起到阻燃作用。(3)当 OMMT 含量 达到 10wt%时,PHRR 降低幅度减缓,与在 7wt%时的 PHRR 相当。这不仅说明 以纳米尺度分散的蒙脱土片层可大幅度的降低复合材料的 PHRR,并且说明随着 OMMT 含量的提高,以插层和剥离结构存在的 OMMT 在 PP 基体中的含量可能 有一定的限度^[51],而能够明显降低复合材料的 PHRR 和 HRR 的正是以插层和剥 离结构存在 OMMT,从而表现出 OMMT 含量在 7wt%后,复合材料的 HRR 降低 并不是很明显。

从材料燃烧到约 180s 以内,这四种复合材料的 HRR 均比纯 PP 要高。其内 在原因可能是(1)OMMT 中的插层剂 CTAB 在燃烧初期发生热裂解,生成的小 分子可燃物参与了燃烧反应;同时其霍夫曼降解在层间形成酸性点,促进 PP 基

体的热裂解^[52]。(2)蒙脱土复杂的晶体结构及层间金属阳离子(如: Fe³⁺、Mg²⁺) 对 PP 基体的热裂解有促进作用。(3) PP-g-MAH 在一定程度上加速 PP 基体的热 裂解。这使得在该段时间内复合材料的 HRR 相对于 PP 有所增大。

还可以看出,当 PP 基体中 OMMT 含量在 7wt%时,HRR 曲线呈典型的 M 型,在 120s、230s 处分别出现两个峰值,对应的峰值热释放速率分别为: 640.5kW/m²和 663.0 kW/m²。这主要是由于该阻隔层在燃烧后期由于层下积存的 分解产物及热等因素的作用下,并不十分稳定,导致层下的分产物迅速释放出来, 从而出现在燃烧后期 HRR 出现升高,形成第二个峰值。

3.10.2 质量损失速率

PP/OMMT 不同复合体系经锥形量热仪测试得到的 MLR 结果如图 3-20 所示



3-PP/OMMT(5wt%)/PP-g-MAH(15wt%) 4-PP/OMMT(7wt%)/PP-g 5-PP/OMMT(10wt%)/PP-g-MAH(15wt%)

图 3-20 不同 OMMT 添加量的 PP/蒙脱土复合材料质量损失速率 MLR 曲线

Fig.3-20 MLR curves of PP/OMMT composites with different OMMT loading

由图 3-20 可知,随着 OMMT 添加量的增加, PP/蒙脱土复合材料的 MLR 降低的趋势明显减缓,质量损失速率逐渐变小。这可能是因为: OMMT 与 PP-g-MAH 的添加促使 PP 在燃烧过程中形成炭层,从而阻隔了聚合物裂解的挥发性气体的 逸出和外界的氧供应,同时也起到了隔热的效果,延缓了聚丙烯降解反应和气相 燃烧反应的进行。

3.10.3 PP/蒙脱土复合材料燃烧残留物分析

OMMT 不同添加量的样品在锥形量热仪燃烧条件下的燃烧残留物,数码照

片如图 3-21 所示。



(A)PP,(B)PP/OMMT(2wt%)/PP-g-MAH(15wt%),(C)PP/OMMT(5wt%)/PP-g-MAH(15wt%),

(D)PP/OMMT(7wt%)/PP-g-MAH(15wt%),(E)PP/OMMT(10wt%)/PP-g-MAH(15wt%)

图 3-21 不同 PP/OMMT 复合材料锥形量热仪测试的燃烧残余物照片 Fig.3-21 Residuals of different PP/OMMT hybrids after cone calorimeter test

从图 3-21 比较可以得出:成炭的致密度顺序是,A(PP) <B<C<D<E。 纯 PP 随着燃烧的进行受热裂解而挥发不生成炭层,且完全耗尽。但是当添加的 OMMT 含量为 2%时,有明显的炭渣生成,但结构疏松,有较为严重的断裂。随 着添加量的提高,燃烧过程中形成的炭层致密度提高,裂纹间隙逐渐减小;当添 加量提高到 10%时,形成的炭层表面较为连续、致密。也就是说,随着 OMMT 含量的增加,PP/蒙脱土复合材料的成炭作用加强,形成的炭结构致密,稳定性加 强,这不仅有效延长了高分子裂解产物向燃烧界面挥发的途径,而且起到了隔热 作用。此外,由于蒙脱土片层的物理交联点作用,使得复合材料在燃烧时更容易 保持初始的形状,表现出良好的阻燃性能。

3.10.4 锥形量热仪燃烧测试残留物 SEM 扫描电镜分析

从图 3-21 中可以看出 PP(78wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(7wt%)和 PP(75wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(10wt%)表现出良好的阻燃性能,并且燃烧 残余物很好地保持了试样初始的形状。以 PP(78wt%)/PP-g-MAH (15wt%)/OMMT(7wt%)复合体系为例,对其横断面进行 SEM 观察,在不同放大倍数的 SEM 照片如图 3-22 所示。

从 PP(78wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(7wt%)复合体系的 SEM 图中可以

看出,复合材料在燃烧过程中,由 MMT 和炭形成了有一定规则的层状结构(图 A, 25 倍),在热及分解气体作用下,部分片层结构发生变形而间距变大,形成不规则的孔洞结构。层状结构间距一般在 30~100μm 不等,基本以水平方式堆积,片层 厚度在 10μm 左右(图 B, 500 倍)。从图 C、D 中(5000 倍和 10000 倍)可以看出, 在这种层状结构内部由大量细小的蒙脱土片层构成,MMT 片层分布均匀,有较 为一致的取向结构,且堆积致密。



图 3-22 PP(78wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(7wt%)复合材料燃烧残余物 SEM 照片 Fig3-22 Residuals' SEM photographs of PP(78wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(7wt%) hybrids after cone calorimeter test (flux=50kW/m²)

图 3-22 中 MMT 片层厚度在 10nm 左右,在复合材料中呈插层/剥离状态。由 此可以得出,在 PP(78wt%)/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT(7wt%)复合体系的燃烧过 程中,呈插层/剥离结构存在的 OMMT 形成的片层结构,对于试样在燃烧过程中 的尺寸稳定性,以及良好的对分解产物、氧气、热辐射的阻隔效果,起着不可忽 视的作用,从而使复合材料在锥形量热仪测试过程中表现出良好的阻燃效果。

3.10.5极限氧指数

纯 PP 与四种不同 OMMT 含量的复合体系极限氧指数的测试结果图 3-23 所

示。



图 3-23 不同 OMMT 添加量的 PP/蒙脱土复合材料的 LOI 值

Fig.3-23 LOI of PP/OMMT composites with different OMMT loading

由图 3-23 可知,随着 OMMT 含量的不断增加, PP/蒙脱土复合材料的 LOI 值 有一定的提高,分别为 17.2%、17.9%、17.9%、18.6%、19.2%,但幅度不是很大。 插层复合材料的氧指数测试结果普遍不是很好。这可能同插层复合材料的阻燃机 理不适应氧指数的燃烧模式有关。这方面的机理过程比较复杂,有待深入研究。 3.10.6 UL-94 V级燃烧测试

UL-94 V 级燃烧测试是一种测试材料燃烧性能的小规模实验室方法,适用于 评定材料在实验室条件下材料、产品等的燃烧性能。表 3-2 列出了具有不同 OMMT 含量的 PP/PP-g-MAH(15wt%)/OMMT 复合材料的 UL-94 V 级燃烧测试结果。

从表 3-2 中可以看出,随着 OMMT 含量的提高,试样在第一次点燃后,并没 有熄灭,而是持续燃烧至试样夹具。从而无法判定其规定的级别。这说明, PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料在 UL-94 V 级垂直燃烧测试测试过程中,由于燃 烧模式与锥形量热仪的燃烧模式的不同,OMMT 表现不出良好的阻燃效果。同时 说明了要使复合材料能够同时通过锥形量热仪测试和常规阻燃测试,蒙脱土需与 传统阻燃剂协同使用,如与金属氢氧化物、磷系阻燃体系、膨胀型阻燃体系、溴 -锑阻燃体系等协同使用。

	垂直燃烧测试(UL-94)							
	第一次	第二次						
计 珠 閏 平	点 燃 后	点燃后	是否	是否点 燃棉花	/ 17.476			
	有焰燃	有焰燃			守 纵 刈白			
	烧时间	烧时间	沿阀		刊化			
•	t ₁ (s)	t ₂ (s)						
PPneat	>30		是	是	-			
PP(83wt%)/OMMT(2wt%)/PP-g-MAH(15wt%)	>30	_	是	是	—			
PP(80wt%)/OMMT(5wt%)/PP-g-MAH(15wt%)	>30		是	是	_			
PP(78wt%)/OMMT(7wt%)/PP-g-MAH(15wt%)	>30		是	是	—			
PP(75wt%)/OMMT(10wt%)/PP-g-MAH(15wt%)	>30	—	是	是	_			

表 3-2 不同 OMMT 含量的 PP/OMMT/APP 体系的 LOI 及 UL-94 垂直法燃烧测试结果 Tab.3-2 LOI and UL-94 V results of PP/OMMT/APP hybrids with different OMMT loading

3.11 小结

- (1)XRD 测试表明,经过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)有机化处理的 OMMT 与没有机处理过的 OMMT 相比,层间距扩大,有利于 PP 插层的进行。
- (2)通过反应挤出,成功制备了 PP-g-MAH、PP-g-GMA,FTIR 测试表明 MAH 和 GMA 确已接枝到 PP 的分子链上,并通过酸碱滴定法和 FTIR 分别确定了了其 接枝率。
- (3)TEM 观察说明, 接枝改性 PP(PP-g-MAH)的加入使 PP/蒙脱土复合材料中 OMMT 的分散更为均匀, 粒径变小, 并形成剥离和插层结构。
- (4)PP-g-MAH 与 PP-g-GMA 都在熔融插层过程中起到了良好的效果。含有 PP-g-MAH 的复合体系的阻燃性能要比含有 PP-g-GMA 的复合体系好。
- (5)PP-g-MAH 的接枝率和添加量对复合材料的阻燃性能有一定程度的提高,但提高幅度不大。
- (6)在 PP/OMMT 复合材料中加入接枝改性 PP(PP-g-MAH)能够促进燃烧残留物中 致密炭层的形成,增加了阻隔性能,提高了材料的阻燃性能。
- (7)OMMT 添加量对复合材料的阻燃性能影响较大,随着 OMMT 添加量的提高, PP/OMMT 复合材料的 HRR 显著降低。随 OMMT 含量的增大,LOI 结果有所 提高,但提高幅度不大,OMMT 对 UL-94 V 级燃烧测试结果影响甚微,基本 没有达到 V-2 级。

4 结果与讨论 II

APP 对 PP/PP-g-MAH/OMMT 复合材料阻燃性能

影响的研究

对于聚合物阻燃材料,可以是通过多种阻燃剂复配的方法使复合材料在燃烧 过程中表现出固相阻燃作用以及气相阻燃阻燃作用,从而达到良好的阻燃效果。 从上文中结果可以看出,OMMT 在燃烧过程中主要起到固相阻燃作用。为进一步 提高阻燃性能,可以在复合材料的制备过程中添加具有一定气相阻燃作用的阻燃 剂,两者协同使用,以达到常规阻燃测试级别的要求。如在聚合物/蒙脱土纳米复 合材料中添加 DBE/Sb₂O₃、Mg(OH)₂/RP 阻燃体系等。

本章內容主要讨论聚磷酸铵(APP)加入到聚丙烯/有机蒙脱土(PP/OMMT)复合 材料中,并对其进行了锥形量热仪法、UL94 垂直法、LOI 法测试,探讨了 PP/OMMT/APP 复合材料的阻燃机理及锥形量热仪、LOI、UL-94 这三种不同的燃 烧模式,并对复合材料的力学性能进行了初步的分析。

4.1 PP/OMMT/APP 复合材料锥形量热仪测试结果分析

4.1.1 PP/OMMT/APP 复合材料热释放速率(HRR)结果分析

将自制的 OMMT 与 PP-g-MAH 制成母料,不仅有利于 OMMT 片层在 PP 基体中得到均匀的分散,而且使 OMMT 与 PP-g-MAH 形成插层型或剥离型结构在 PP 基体中含量较高; APP 以母料的形式加入到 PP 基体中,同样很好地解决了 APP 在 PP 基体中的分散问题,从而有效地提高 PP 复合材料的阻燃性能。在 PP(95wt%)/OMMT(5wt%)体系中分别加入 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%的 APP,制成具有不同 APP 含量的 PP/OMMT/APP 复合材料,经锥形量热仪测试后的的热释放速率如图 4-1 所示。

由图 4-1 中可以看出, APP 的加入, 使 PP/OMMT 复合材料的燃烧行为发生 显著地变化。当 APP 含量为 5wt%时, 复合材料分别在 80s(PHRR: 510.6kW/m²) 和 290s(PHRR: 740.1kW/m²)出现两个峰值(见表 4-1)。PP(95wt%)/OMMT(5wt%) 体系相比,表现出以下特点:第一 PHRR 出现时间缩短,PHRR 值降低;第二 PHRR 出现时间延长, PHRR 值增高。

其原因可能在于 APP 在复合材料燃烧初期由于分解出氨气,起到的一定的气相阻燃作用。并且 APP 受热形成了不挥发性的多聚磷酸熔体,附着在 OMMT 片

层表面,填补了 OMMT 片层堆积成的网状结构的间隙,起到固相阻燃作用,故 在燃烧前期很快形成第一 PHRR。在燃烧后期同样由于层下积存的分解产物和外 部热量的作用下,形成的阻隔层结构不稳定,层下分解产物迅速释放,从而形成 了第二 PHRR,但出现时间明显延长。



(1)PPneat(2) PP(95wf%)/OMMT(5wf%)(3) PP(90wf%)/OMMT(5wf%)/APP(5wf%) (4) PP(85wf%)/OMMT(5wf%)/APP(10wf%)(5) PP(80wf%)/OMMT(5wf%)/APP(15wf%) (6) PP(75wf%)/OMMT(5wf%)/APP(20wf%)

图 4-1 不同 PP/OMMT/APP 复合体系的 HRR 曲线

Fig.4-1 HRR curves of PP/OMMT/APP systems with different APP loading

表 4-1 不同 PP/OMMT/APP 复	〔合体系的锥形量热仪测试结果
------------------------	----------------

1 ab.4-1 Results of different PP/OWINT/APP hybrids after Cone Calorimete
--

	第一	出现	第二	出现	第三	出现
各 体 系 配 比	PHRR	时间	PHRR	时间	PHRR	时间
	(kW/m ²)	(s)	(kW/m²)	(s)	(kW/m ²)	(s)
PPneat	1326.2	195				
PP(95wt%)/OMMT(5wt%)	640.5	120	663.0	230	_	_
PP(90wt%)/OMMT(5wt%)/ APP(5wt%)	510.6	80	740.1	290	—	_
PP(85wt%)/OMMT(5wt%)/APP(10wt%)	566.5	85	465.5	200	471.7	325
PP(80wt%)/OMMT(5wt%)/APP(15wt%)	564.3	110	423.8	205	634.5	300
PP(75wt%)/OMMT(5wt%)/APP(20wt%)	547.9	100	493.0	230	_	_

当 APP 的含量分别为 10wt%和 15wt%时, HRR 表现出三峰曲线(见表 4-1), 这说明随着 APP 含量的增大,复合材料的燃烧行为趋于复杂。其原因可能有以下 几个方面: (1)在燃烧初期 OMMT 起主要作用,随着 PP 分子链的降解,OMMT 形成良好的阻隔层,使 HRR 出现明显降低,形成第一 PHRR。(2)在燃烧中期 APP 起主要作用,APP 分解出氨气并且生成不挥发性的多聚磷酸,多聚磷酸填补了 OMMT 片层形成的空隙,阻隔作用增强,导致 HRR 在小幅度升高后,出现明显 降低,形成第二 PHRR。(3)出现第三 PHRR 与前述 APP 为 5wt%时形成的第二 PHRR 原因相同。这与 APP 的含量有关,例如当 APP 含量为 20wt%时,则没出 现第三 PHRR。表明这时的阻隔层强度已足够高,层下积存的分解气体只能缓慢 的释放,从而难以形成第三 PHRR。

4.1.2 复合材料锥形量热仪测试的质量变化

由锥形量热仪测试得出的质量变化是指试样在剧烈燃烧条件下的材料质量 变化情况,与传统的 TGA 测试有明显不同。图 4-2 指的是 PP/OMMT/APP 复合 体系锥形量热仪测试结果。





图 4-2 不同 PP/OMMT/APP 复合体系的质量保持率曲线

Fig.4-2 Mass conservation rate curves of PP/OMMT/APP systems with different APP loading

从图 4-2 中可以看出, 纯 PP 燃烧过程中表现出质量损失较快的现象, 在较短的时间内(240s 以内)迅速燃尽, 说明了纯 PP 在锥形量热仪测试条件下的热裂解特性。对于 PP/OMMT/APP 复合体系则表现出质量损失较为缓慢的情况, 因为该体系中不仅有 PP 基体的热裂解, 还有 APP 在材料燃烧情况下的分解, 以及以纳米级分散的 OMMT 的阻隔作用的综合结果。当 APP 含量为 5wt%时复合材料较纯

PP 的质量变化明显变缓。当 APP 含量为 10~20wt%时,复合材料的质量变化表现较为一致,基本很难区分。

从质量保持率来看,随着 APP 含量的增加,复合体系的燃烧残余百分含量逐 新增加,其中可能原因有以下三个方面: (1)APP 在锥形量热仪燃烧测试条件下, APP 热分解后的难燃难挥发产物含量随 APP 含量的增加而增加。(2)APP 在高温 下生成的大量不挥发性液体与 OMMT 片层共同作用,促进了燃烧过程中炭的形 成。(3)AAP 热分解产物——氨气随 APP 含量的增加而增加,有效的在燃烧相起 到气相阻燃作用,从而减缓了气相中燃烧反应的进行。

4.1.3 PP/OMMT/APP 复合材料总释放热分析

由锥形量热仪测试得到的总释放热(THR)指的是燃烧热释放速率从燃烧始末 对时间的积分结果。图 4-3 指的是 PP/OMMT/APP 复合材料在 APP 不同含量的情况下的 THR 曲线。



⁽¹⁾⁼F16at(2)=F(59778)/OMINT(5978)/OMINT(5978)/OMINT(5978)/OMINT(5978)/OMINT(5978)/OMINT(5978)/APP(15978) (6) PP(75978)/OMINT(5978)/APP(20978)

图 4-3 不同 PP/OMMT/APP 复合体系的 THR 曲线

Fig.4-3 THR curves of PP/OMMT/APP systems with different APP loading

由图 4-3 可以看出,在同一时间情况下,PP 的 THR 最高,随着 APP 含量的 提高,复合材料的 THR 呈现逐渐降低的趋势。THR 的降低说明了 PP/OMMT/APP 复合材料在燃烧过程中释热性降低,火灾危险性减小。这充分说明了 APP 在复合 材料燃烧过程中的阻燃作用。同时也可以看出,在试样点燃后约 170s 以内的时间 段内,纯 PP 的 THR 要低于复合体系的 THR,表现出在燃烧初期复合体系的释热 量较大的特点,其原因有可能是前述 3.10.1 节中 OMMT 的物理、化学方面起作 用的缘故。

4.1.4 PP/OMMT/APP 复合材料燃烧残余物宏观形态观察

PP/OMMT/APP 复合体系的锥形量热仪燃烧残余物的数码照片如图 4-4 所示。



(A)PPneat,(B)PP(95wt%)/OMMT(5wt%),(C)PP(90wt%)/OMMT(5wt%)/APP(5wt%) (D)PP(85wt%)/OMMT(5wt%)/APP(10wt%),(E)PP(80wt%)/OMMT(5wt%)/APP(15wt%) (F)PP(75wt%)/OMMT(5wt%)/APP(20wt%).

图 4-4 不同 PP/OMMT/APP 复合材料维形量热仪测试的燃烧残余物数码照片 Fig.4-4 Residuals of different PP/OMMT/APP Hybrids after Cone Calorimeter test

纯 PP 完全燃尽至铝箔容器(图 4-4A)。图 4-4B 是 PP(95wt%)/OMMT(5wt%) 复合体系的燃烧残余物,其形成具有大量的裂纹,整体由形状不规则的碎块组成。 这在一定程度上起到了阻隔作用。图 4-4C 是 APP 含量为 5wt%的燃烧残余物,其 底层是由松散的灰烬构成,表层较为坚硬,也具有一定的阻隔性。图 4-4D、E、 F 分别是 APP 含量为 10wt%、15wt%、20wt%的复合体系燃烧残余物外观图,可 以看出, PP/OMMT 复合体系 APP 含量逐渐增加时,燃烧残余物表面裂纹减少, 逐渐形成连续的整体,说明在燃烧过程中形成的阻隔层的致密性随 APP 含量的增 加而逐渐增强。具有一定强度的燃烧残余层可使层下的热分解产物不至于迅速的 释放出来,参与到燃烧反应中;并且可使试样在燃烧过程中能够保持原有的初始 形状,从而降低火灾危害性。由于残余层极易破碎,这也是复合体系在锥形量热 仪燃烧测试过程中的 HRR 出现多个峰值的可能原因之一。

4.2 PP/OMMT/APP 复合材料 LOI 及 UL-94 测试

在锥形量热仪测试过程中 APP 表现出与 OMMT 较好的协同阻燃作用。在复合材料的应用性方面,还需进行常规燃烧测试(如 UL-94 V 级可燃性测试及 LOI 测试)。PP/OMMT/APP 复合材料 LOI 及 UL-94 测试结果如表 4-1 所示。

表 4-1 不同 APP 含量的 PP/OMMT/APP 体系的 LOI 及 UL-94 垂直法燃烧测试结果 Tab.4-1 LOI and UL-94 V results of PP/OMMT/APP hybrids with different APP loading

		UL-94 垂直燃烧测试					
试样配比	(%)	第一次点燃后有	是否	是否点	等级		
·		焰燃烧时间(t1)	熔滴	燃棉花	判定		
PPneat	17.5	>30	是	是	-		
PP(95wt%)/OMMT(5wt%)	18.1	>30	是	是	-		
PP(90wt%)/OMMT(5wt%)/APP(5wt%)	20.2	>30	是	是	-		
PP(85wt%)/OMMT(5wt%)/APP(10wt%)	20.8	>30	是	是	-		
PP(80wt%)/OMMT(5wt%)/APP(15wt%)	21.8	>30	是	是			
PP(75wt%)/OMMT(5wt%)/APP(20wt%)	22.7	>30	是	是	-		

从表 4-1 中可以看出,LOI 随着 APP 含量的增加而提到,但提高幅度不大, 仅从 18.1%提高到 22.7%,达不到难燃级别。UL-94 垂直燃烧测试结果说明,在 APP 含量达到 20wt%时,复合材料没有出现第一次点燃后离火自熄的现象,并有 大量的熔滴出现,达不到 UL94 V 级判定标准。

这可能与锥形量热仪、LOI、UL-94 V 级燃烧测试方法均不相同有关。LOI 测试表现出阻燃材料在外部火源作用下对周围环境中氧气浓度的敏感性,试样在 点燃后立即除去外部火源,它是一种小型的燃烧实验;UL-94 V 级燃烧测试,表 现出材料在正常氧气浓度下对外部火源的可燃性和蔓延性,在实验中通过计时工 具来确定火焰自熄时的时间,以及试样在燃烧过程中的熔体滴落情况来判定不同 的燃烧级别,这与材料的自身性质有很大的关联。对于锥形量热仪测试,其主要 是利用耗氧燃烧热原理来模拟材料在真实火灾过程中燃烧行为,试样在点燃前及 燃烧始终都有热辐射作用于试样表面,燃烧过程中的通风情况相当好,并且试样 一般是水平放置于容器中,忽略了试样在燃烧过程中的熔滴行为。而 UL-94 V 级 燃烧测试过程中没有引风或送风,是否有熔滴是判定不同级别的标准之一。

可以认为,锥形量热仪测试对应于材料表面在持续的大型或中型火灾作用 下,阻燃材料在不同时刻燃烧行为的变化;而 UL-94 V 级垂直燃烧实验表现出阻 燃材料局部在点燃后,立即移去外部热辐射(外部火源),火焰随时间的延长是否

能够熄灭的行为。锥形量热仪实验和 UL-94 垂直燃烧实验二者之间的关联性是今后需要探索的工作之一。

4.3 PP/OMMT/APP 复合材料力学性能分析

4.3.1 拉伸性能测试

PP/OMMT/APP 复合材料拉伸性能测试结果如表 4-2 所示。

表4-2	PP/OMMT/APP	复合材料拉伸性能测试结果
------	-------------	--------------

Гаb.4-2 '	Tensile pro	operties results	s of PP/ON	MMT/A	PP hy	ybrids
-----------	-------------	------------------	------------	-------	-------	--------

	计长夕	<i>k</i> 7	,	拉伸强度	屈服强度	断裂强度	断裂伸长率	
试 件 名		λi	<i>የ</i> ታ	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	
PPneat					24.07	24.07	13.82	162.8
PP(90wt%)/OMMT(5wt%)/APP(5wt%)		25.96	25.96	12.47	120.1			
PP(90wt%)/OMMT(5wt%)/APP(10wt%)		26.14	26.14	11.48	150.7			
PP(90wt%)/OI	мм	T(5	wt%)/APP(15wt%)	25.11	25.11	12.15	139.0
PP(90wt%)/OI	мм	T(5	wt%)/APP(20wt%)	24.69	24.69	11.73	138.7

从表 4-2 中可以看出,相对于纯 PP(EPS30R), PP/OMMT/APP 复合体系的拉 伸强度随着 APP 含量的增加而出现先提高后降低的趋势,但变化幅度较小,拉伸 强度基本保持不变。对于屈服强度、断裂强度的变化幅度也较小,随 APP 含量的 增加基本保持原有大小。但对于断裂伸长率来讲, PP/OMMT/APP 各复合体系较 PP 出现不同程度的降低。这有可能是因为 APP 的加入(APP 分子量为 1000),使 得复合材料在拉伸后期由于小分子量 APP 的存在而产生大量的缺陷点。正是由于 这些缺陷点的存在,使得复合材料在拉伸后期很容易发生断裂,表现出断裂强度 和断裂伸长率有小幅度的降低。

4.3.2 弯曲性能和冲击性能测试

对于聚丙烯复合材料来讲,其弯曲性能和冲击性能在一定程度上具有矛盾性。也就是说材料刚性的提高在一定程度上会导致其韧性的降低,反之亦然。APP 是一种分子量相对较小的极性低聚物,与非极性且分子量相对较大的 PP 分子在 微观上是不相容的。APP 含量的提高, PP/OMMT/APP 复合材料弯曲性能和冲击 性能会发生一系列的变化,测试结果如图 4-5 所示。

由图 4-5 中弯曲模量和冲击强度的变化趋势可以看出,随着 APP 含量的提高, 复合材料的弯曲模量由纯 PP 的 940.3MPa 逐渐提高。当 APP 含量约为 7wt%时, 复合材料的弯曲模量达到约 1170Mpa 左右。APP 含量继续增加时,弯曲模量有所 下降,但下降幅度不大。复合材料的冲击强度表现出相反的趋势,随着 APP 含量 的提高,复合材料的冲击强度相对于纯 PP 出现大幅度下降,在 APP 含量为 10~15wt%范围内冲击强度基本保持不变。当 APP 含量达到 20wt%时,复合材料冲击强度继续出现下降的现象。这充分说明了聚丙烯复合材料刚—-韧的矛盾性。所以对于该复合材料来讲,在一定的阻燃要求条件下,若应用于韧性要求较高的场合, 对其还需增韧处理,当然这样会在一定程度上引起复合材料刚性的下降。



图 4-5 APP 的含量对 PP/OMMT/ APP 复合材料弯曲模量和冲击强度的影响 Fig.4-5 Flexural modulus and impact strength test results of PP/OMMT/ APP hybrids with different APP loading

4.4小结

- (1)PP/OMMT/APP 复合体系经锥形量热仪测试, APP 表现出较好的阻燃作用。复合体系的 HRR、THR 现对于纯 PP 有明显下降。残余百分含量随 APP 含量的提高而提高。残余物外观随 APP 含量的提高而趋于致密、连续。
- (2)PP/OMMT/APP 复合体系在 LOI 及 UL-94V 级燃烧测试中仍难以得到良好的试验结果。
- (3)随着 APP 含量的提高,复合材料的相对于纯 PP 拉伸性能略有下降,弯曲模量 提高明显,而冲击性能有大幅度下降。

5 结果与讨论 III

Mg (0H) 2/AI (0H) 3 复配阻燃体系对 PP/0MMT 复合材料阻燃性能

影响的研究

在无卤阻燃剂种类中,金属氢氧化物是聚烯烃的常用阻燃剂,这类阻燃剂的特点在于在聚烯烃复合材料的燃烧过程中,同时会在气相和固相起到阻燃作用。 本章主要讨论 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂在 PP/OMMT 复合材料燃烧过程中的 阻燃作用,并分析了复合材料的力学性能。

5.1 聚丙烯复合材料中各组分的配比

聚丙烯/蒙脱土/金属氢氧化物复合材料中各组分的配比如表 5-1 所示。 表 5-1 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合体系各组分配比

-				
试样编号	PP	OMMT	金属氢氧化物	Mg(OH) ₂ /Al(OH) ₃ 的比例(3:2)
1	100	0	0	0
2	60	0	40	24/16
3	40	0	60	36/24
4	65	5	30	18/12
5	55	5	40	24/16
6	45	5	50	30/20

Tab.5-1 Formulation of PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ composites

对于金属氢氧化物阻燃剂,其添加量一般较大。Mg(OH)₂和 Al(OH)₃的阻燃 机理比较相似,但两者有一定的差别。首先,Mg(OH)₂和 Al(OH)₃的的分解温度 不同,Al(OH)₃的一般在 220℃开始分解;Mg(OH)₂的分解温度接近 330℃。所以 在复合材料的燃烧过程中,使用不同分解温度的阻燃剂能够产生阻燃协同效应。 其次,两者分解产生的吸热量不同,1mol Mg(OH)₂分解的吸热量为 1.4MJ,而 Al(OH)₃的吸热量为 1.2MJ,在复配体系中 Mg(OH)₂的比例可以高一些。第三, Al(OH)₃的分解产物 Al₂O₃,在一定程度上具有催化成炭的作用。由于 Al(OH)₃的 分解温度偏低,所以加工温度应设定在 200℃以内,以减少 Al(OH)₃ 在加工过程 中的分解而降低复合材料的阻燃性能。 5.2 PP/ Mg (OH) ₂/AI (OH) ₃复合体系锥形量热仪测试分析

5.2.1 热释放速率

Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂在 PP 中的含量分别为 0、40wt%、60wt%的情况下对 HRR 的影响如图 5-1 所示。



图 5-1 Mg(OH)2/Al(OH)3复配阻燃剂含量对复合体系 HRR 的影响

Fig.5-1 HRR curves of PP/Mg(OH)2/Al(OH)3 systems with different Mg(OH)2/Al(OH)3 loading

由图 5-1 可以看出,相对于纯 PP (试样 1),试样 2 (PP(60wt%)/金属氢氧化 物(40wt%)) 和试样 3 (PP(60wt%)/金属氢氧化物(60wt%)) PHRR 显著地降低, 山纯 PP 的 1494.54kW/m²降低到 226.01 kW/m²(试样 2)和 185.04 kW/m²(试样 3)。

由此可以认为, Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入使 PP 在燃烧过程中表现 出火焰小、燃烧慢的特点,发生火灾的危险性大大降低。其原因主要有以下几个 方面: (1) Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 受热分解,吸收了大量的热量,有效延缓了 PP 热裂 解以及燃烧反应的进行: (2) Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 受热分解释放出大量水蒸汽,对燃 烧相中的氧气和可燃小分子物质具有稀释作用: (3) Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 的分解固体 产物 MgO 和 Al₂O₃,属于不易挥发、难燃物质,在燃烧过程中覆盖在试样表面, 起到一定的阻隔作用: (4)Al₂O₃ 在一定程度上具有催化成炭的作用。从而表现出 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入,使得复合材料的 PHRR 出现显著地降低, 燃烧时间明显延长的现象。同时也可以看出,对于 OMMT 和 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂,在锥形量热仪测试过程中后者起着主要的阻燃作用。 5.2.2 点燃时间

在锥形量热仪实验中,点燃时间是指样品从开始受辐射加热起,到其暴露面 上方在电火花作用下出现持续火焰(4s 内不熄灭)时所经历的时间^[53]。一般说来 TTI 越长,说明材料越不易点燃,TTI 是评价材料阻燃性能的一项重要指标之一。 对于纯聚合物来讲,TTI 与聚合物的裂解特性及裂解产物的可燃性有密切关联。 对于 PP/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复合体系,TTI 不仅与 PP 的热裂解特性相关,同时也 与 Mg(OH)₂ 的 Al(OH)₃ 添加量有关。

纯 PP 和 PP/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复合体系的 TTI 图如图 5-2 所示。



图 5-2 PP/Mg(OH)2/Al(OH)3复合体系的 TTI 图

Fig.5-2 TTI of pure PP and different PP/Mg(OH)₂/Al(OH)₃ hybrids

由图 5-2 可以看出,纯 PP(试样 1)的 TTI 为 28s,当加入 40wt%的 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂后,复合体系的 TTI 变化不大,达到 29s。当加入 60wt%的 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂时,复合体系的 TTI 延长至 33s。这说明 在 PP 含量较高时(试样 2),复合体系的可点燃性与纯 PP 相差较小,这时 PP 的热 裂解行为对 TTI 影响较大。当 PP 含量较低时(试样 3), Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻 燃剂对复合体系的 TTI 影响占主导作用。Mg(OH)₂ 和 Al(OH)₃ 受热分解,吸收大量的热量且生成的水蒸气对燃烧相可燃物浓度的稀释作用,有效地延缓了试样 3 的点燃时间。

5.2.3 质量变化

Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂对 PP 在燃烧过程中质量变化的影响如图 5-3





图 5-3 Mg(OH)₂/Al(OH)₃复配阻燃剂复合体系质量保持率的影响 Fig.5-3 Effect of Mg(OH)₂/Al(OH)₃ flame retardants on the mass conservation rate of

PP/Mg(OH)₂/Al(OH)₃ systems

由图 5-3 可以看出, Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入明显使 PP 在燃烧过 程中的质量变化情况变缓,燃烧残余物的含量明显增加。

同时可以看出,随着 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂含量的提高,试样的质量保持 率明显减缓,表现出 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂在试样燃烧过程中减缓了燃烧 反应以及试样中聚合物的热裂解,这与 Mg(OH)₂、Al(OH)₃ 阻燃机理密切相关(前 文已述)。

5.2.4 总释放热

纯 PP、PP(60wt%)/金属氢氧化物(40wt%)、PP(60wt%)/金属氢氧化物(40wt%) 复合体系经锥形量热仪测试后的总释放热(THR)结果如图 5-4 所示。

由图 5-4 可以看出,随着 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的增加,复合体系表现出,在相同时刻处 THR 大小的顺序依次为: PP>PP(60wt%)/金属氢氧化物(40wt%)复合体系。说明 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入有效的降低了复合体系的总释放热。Mg(OH)₂、 Al(OH)₃ 复合材料燃烧过程中吸热明显,很好地降低了火灾危险性。





5.3 PP/OMMT/Mg(OH)2/AI(OH)3复合体系锥形量热仪测试分析

5.3.1 PP/OMMT/Mg(OH)₂/AI(OH)₃复合体系的热释放速率

PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合体系的热释放速率入图 5-5 所示。

由图 5-5 中可以看出,相对于复合材料中只含有 40wt%的 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂而言(曲线 2, PHRR=226.01kW/m²),当在此基础上继续加入 5wt%的 OMMT 时(曲线 5),复合材料的 PHRR 在整个燃烧过程中略有提升,达到 250.90kW/m²。说明复合材料中以纳米尺度均匀分散的片状 OMMT,形成的阻隔 层在有效延缓了燃烧的进行,但同时也阻碍了 Mg(OH)₂/Al(OH)₃复配阻燃剂受热 分解产生的水蒸汽的渗出,从而使得 HRR 在整个燃烧过程中略有提高。

从另一角度来讲,在 PP(95wt%)/OMMT(5wt%)复合体系中加入 30wt%的 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 阻燃剂时(曲线 4),复合体系的 HRR 出现两个峰值,分别在 75s(PHRR=266.27kW/m²)和 545s(PHRR=203.06kW/m²)。随着 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 阻燃剂含量的继续增大,当达到 40wt%时(曲线 5),HRR 曲线上的第二峰值消失, PHRR 为 250.90kW/m²(70s);当达到 50wt%时(曲线 6),PHRR 达到 206.02kW/m²。 PHRR 随着 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 阻燃剂的含量的增加相对于纯 PP 有大幅度的降低。

同时,复合材料的燃烧时间也随着 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 阻燃剂含量的增加而延长。 这说明了金属氢氧化物阻燃剂相对于 OMMT 来讲,前者起着主要的阻燃作用。





PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合体系在燃烧过程中的质量变化图 5-6 所示。

由图 5-6 可以看出,试样 2 和试样 5 相比,在 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂 含量相同的情况下(40wt%),当试样 5 中含有 5wt%的 OMMT 时,由于片状 OMMT 以一维纳米级均匀分散在复合材料中,其阻隔作用相当明显,表现出在同样的时 刻试样 5 的残余百分数要比试样 2 的高。试样 4、5、6 相互比较可知,在相同 OMMT 含量(5wt%)情况下,随着 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂含量的提高 (30wt%、40wt%、50wt%),出现在同样时刻燃烧残余百分数逐渐提高的趋势。但 在的含量的情况下(试样 4 和 5 相比),在同样时刻燃烧残留百分数比较相近,说 明在较低 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂含量的情况下,对复合材料阻燃性能的影 响相对变化不大,而 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂含量较高时,其阻燃效果较为 明显。



图 5-6 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合体系在燃烧过程中的质量变化, Fig.5-6 Mass curves of PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ systems 5.3.3 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合材料燃烧残余物外观分析

PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合材料锥形量热仪测试后的燃烧残余物数码 照片如图 5-7 所示。

由图 5-7 可以看出,对于试样 2(PP(60wt%)/金属氢氧化物(40wt%)),经锥形量 热仪燃烧测试后的残余物,其结构疏松,很容易破坏,难以维持试样的初始形状 (如照片 2 中右下角燃烧灰烬破坏情况所示)。当试样中含有 5wt%的 OMMT 时(照 片 4、5、6),可以看出:OMMT 的存在试样在燃烧过程中形成的残余物基本保持 了试样的初始形状,且表面坚固、结构致密。这正是由于 OMMT 处于剥离/插层 结构,并以纳米级均匀分布在复合材料中,在试样燃烧过程中,蒙脱土彼此相互 搭建成具有一定稳定性的网状结构,起到了对残余物结构的加固作用。

从照片 4、5、6 中还可看出,随着 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 含量的提高,燃烧残余 物外观结构逐渐疏松,表面裂纹逐渐减少,试样 6 的残余物外观趋向于试样 2 残 余物外观。说明在低金属氢氧化物含量情况下,OMMT 的加固作用明显;随着金 属氢氧化物含量的提高,OMMT 的作用逐渐减弱,这与 OMMT 的含量相对减少 有关。



(2)PP (60wt%)/金属氢氧化物(40wt%) (4)PP (65wt%)/0MMT (5wt%)/金属氢氧化物(35wt%)
 (4)PP (55wt%)/0MMT (5wt%)/金属氢氧化物(40wt%) (5)PP (45wt%)/0MMT (5wt%)/金属氢氧化物(50wt%)
 图 5-7 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复合材料的燃烧残余物数码照片
 Fig.5-7 Residual photographs of PP/OMMT/Mg(OH)₂/Al(OH)₃ hybrids after Cone Calorimeter

5.4 PP/OMMT/Mg(OH)₂/AI(OH)₃复合材料燃烧残余物 SEM 微观形态观察

以试样 6 为例,图 5-8 指的是试样 6 — PP(45wt%)/OMMT(5wt%) /Mg(OH)₂/Al(OH)₃(50wt%)复合体系燃烧残余物层横断面在不同放大倍数下的 SEM 照片。

由 SEM 图 5-8A(放大 35 倍)中可以看出,在复合材料燃烧残留物横断面上,存在着大小不一的封闭型孔洞,孔径在 10~100μm 之间不等。这些封闭型孔洞可能有助于提高阻隔作用。

形成这些孔洞的原因可能在于: Mg(OH)₂和 Al(OH)₃ 复配阻燃体系在受热分 解中,生成的大量水蒸气以及外部热源的共同对复合材料熔体的作用所致。在图 3-22 PP(95wt%)/OMMT(5wt%)复合材料的 SEM 照片中,在没有 Mg(OH)₂和 Al(OH)₃ 复配阻燃体系存在的情况下,残余物层是以蒙脱土为骨架形成的具有一 定规则的层状结构存在,而由于 Mg(OH)₂和 Al(OH)₃产生的大量水蒸气使得这种 具有一定取向的层状结构产生变形,形成了大小不一的封闭型孔洞。



图 5-8 PP(45wt%)/OMMT(5wt%)/金属氢氧化物(50wt%)复合材料 SEM 照片 Fig.5-8 SEM of combustion residuals from PP/OMMT/Mg(OH)₂/Al(OH)₃ hybrids after cone calorimeter test

图 5-8B(500 倍)是燃烧残余物中的孔洞外壁 SEM 图。由图中可以看出,其表面粗糙不平,结构致密,仅有少量 Mg(OH)₂、Al(OH)₃分解产物 MgO、Al₂O₃的存在。在放大 5000 倍情况下进一步观察(图 5-8C),可以看出孔洞的外壁是由大量的 MMT 片层堆砌而成。MgO 和 Al₂O₃应该存在于孔壁内部,图 5-8D(孔壁断面放大 250 倍的 SEM 照片)说明了这一点,进一步放大到 1000 倍(图 5-8E)可以更清楚地看到大量的块状 MgO 和 Al₂O₃,大小在 1~10µm 之间。MgO 和 Al₂O₃与 Mg(OH)₂、Al(OH)₃ 相比,前者有较高的热容^[54],所以温度升高速率较小;同时比 Al₂O₃与 Mg(OH)₂有较大的比表面积,因此具有较高的活性和吸附力。有助于

催化成炭作用,并保护其底层 PP 免于分解。图 5-8F(5000 倍)表明,在这些 MgO 和 Al₂O₃ 块状颗粒堆砌较为紧密,并在其缝隙中也存在着少量的片状 MMT。

通过 SEM 照片可以看出,整个孔壁是由大量的 MMT 片层和炭形成的孔壁外 层和由大量的 MgO、Al₂O₃、炭、少量的片状 MMT 形成的松散的孔壁内层构成, 而结构致密的外层使得试样在燃烧过程中始终保持其尺寸稳定性。这再次说明了 蒙脱土对燃烧残留物的结构起到加固作用,Mg(OH)₂、Al(OH)₃起到主要阻燃作用, 并且蒙脱土对金属氢氧化物具有协同阻燃效应。

5.5 PP/0MMT/金属氢氧化物复合材料 L01 及 UL-94 测试

对 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复合材料进行 LOI、UL-94 测试结果如表 5-2 所示。

			·		垂直燃烧测试(UL-94)			
序号	试样	牟 配	比	LOI(%)	第一次点燃后 有焰燃烧时间	是否熔	是否	等 级 判
					(t ₁)	滴	棉花	定
试样 2	PP(60wt%)/金	属氢氧化	物(40wt%)	24.0	>30	有	是	_
试样 4	PP(65wt%)/O 氧化	MMT(5 w 物(30wt%	t%)/金属氢)	24.6	>30	有	否	
试样 5	PP(55wt%)/ 氢氧(OMMT(5, と物(40wt%	wt%)/金属 %)	25.3	>30	有	否	_
试样6	PP(45wt%)/(氢氧化	OMMT(5 v と物(50wt9	wt%)/金属 %)	26.6	>30	无	否	-

表 5-2 PP/OMMT/金属氢氧化物体系的 LOI 法、垂直法燃烧测试结果 Tab.5-2 LOI and UL-94 results of PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ hybrids

从表 5-2 中可以看出,对于 LOI 测试结果:当复合体系中仅含有 40wt%的金 属氢氧化物阻燃剂时(试样 2),LOI 达到 24.0%,若在此基础上加入 5wt%的 OMMT (试样 5),LOI 则提高到 25.3%。在 LOI 有所提高的情况下,OMMT 的加入明 显降低了 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的用量,如试样 2 (PP(60wt%)/金属氢氧 化物阻燃剂(40wt%))的 LOI 为 24.0,试样 4(PP(65wt%)/OMMT(5wt%)/复配阻燃 剂 (30wt%))的 LOI 为 24.6,复配阻燃剂的用量下降了 10wt%。同时可以看出, Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂对 LOI 具有显著的影响。

对于 UL-94 V 级燃烧测试结果可以看出: 5wt%OMMT 的加入有效地降低了 试样在点燃以后的熔滴性,由于熔滴而导致的火情危险会得到一定程度的降低, 这充分说明 OMMT 在复合体系燃烧测试过程中的能有效维持试样的尺寸稳定性。 然而起到主要作用的是 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂,当 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配
阻燃剂含量达到 50wt%时(试样 6),试样的熔滴行为已经消除。UL-94 测试结果 随 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂含量的增大而有所改善,但还没有达到该标准规 定的判定等级。

对于 UL-94 V 级燃烧实验,试样在点然后能否自熄是该测试的一项重要判定 依据。从表 5-2 中可以看出即使当 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的含量达到 50wt% 时(试样 6),试样在第一次本生灯火焰作用时,就出现燃烧至夹具的情况,没有出 现自熄现象,试样在 UL-94 测试中达不到 V-2 级。这可能与 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复 配阻燃剂、OMMT 在燃烧相中起到的作用较弱有关。

5.6 PP/OMMT/金属氢氧化物复合体系力学性能测试分析

5.6.1 拉伸性能

PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合体系配比与拉伸性能测试结果如表 5-3 所示。

表 5-3 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合体系拉伸性能测试结果

			<u> </u>		,	. , .	
试样	PP	OMMT	金属氢氧	拉伸强度	屈服强度	断裂强度	断裂伸长率
编号	(wt%)	(wt%)	化物(wt%)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)
1	100	0	0	24.07	24.07	13.82	162.7
2	60	0	40	29.09	29.81	27.83	6.7
3	40	0	60	32.20	32.2	30.78	4.9
4	65	5	30	27.24	27.24	21.15	16.5
5	55	5	40	29.78	28.73	26.15	29.5
6	45	5	50	28.83	30.09	27.50	5.1

Tab.5-3 Tensile properties of PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ hybrids

由表 5-3 数据中可以看出, Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入明显提高了 复合体系的拉伸强度、屈服强度、断裂强度,但断裂伸长率明显降低。OMMT 的 加入,使复合体系在拉伸强度变化不大的情况下,断裂伸长率出现明显的提高。 如试样 2 的断裂伸长率为 6.7%,在此基础上加入 OMMT(5wt%)后(试样 5),复合 体系的断裂伸长率提高到 29.5%。这说明以一维纳米级均匀分散在体系中的 OMMT 对断裂伸长率的提高具有良好的效果。其原因可能在于聚丙烯分子链与 OMMT 形成的插层/剥离结果在一定程度上增强了聚丙烯分子链间的相互缠绕, 这使得试样在拉伸过程中出现断裂的时间有所延长,从而提高了试样的断裂伸长 率。

同时大量 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入,虽然可以明显的提高复合体

系的阻燃性能,但使复合体系的拉伸过程中的断裂伸长率出现明显的降低,不利于复合材料的实际应用。

5.6.2 弯曲性能和冲击性能

前文已述,复合材料的弯曲性能和冲击性能两者在一定范围内具有矛盾性。 复合材料在加入大量的 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 无机刚性粒子后,PP 分子链运动受限, 同时 刚性 粒子 也 对 复 合 材 料 的 刚 性起 到 显 著 的 提 高 效 果 。 然 而 ,大量 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 无机刚性粒子的加入,明显降低了 PP 分子链间的相互作用、分 子链的柔顺性,具有极性的 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 无机刚性粒子与非极性的 PP 分子 链间的界面结合力较弱,从而产生大量的缺陷点,使得复合材料的冲击性能出现 大幅度的下降。实验结果也表现出这一点,如表 5-4 所示。

表 5-4 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复合材料的弯曲模量与冲击强度测试结果 Tab.5-4 Flexural modulus and impact strength of PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃ hybrids

计样纪县	PP	OMMT	Mg(OH) ₂ /Al(OH) ₃	弯曲模量	冲击强度
M1+9曲 ·5	(wt%)	(wt%)	复配阻燃剂 (wt%)	(MPa)	(kJ/m ²)
1	100	0	0	940.3	32.16
2	60	0	40	2132.1	4.42
3	40	0	60	2783.5	3.46
4	65	5	30	1771.6	6.29
5	55	5	40	2182.0	6.01
6	45	5	50	2813.8	3.99

试样 1、2、3 相互比较可知, Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入, 复合材料的弯曲模量从 940.3Mpa 提高到 2783.5Mpa, 而冲击强度从 32.16kJ/m² 迅速下降 到 3.46 kJ/m²。试样 4、5、6 相互比较也出现相同的规律。但是 OMMT 的加入明 显对复合材料的冲击性能有一定程度的提高,有助于提高其应用价值,如试样 2 与试样 5 比较。

5.7小结

(1)Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂在锥形量热仪测试过程中表现出优异的阻燃性 能,复合体系的 HRR、THR 出现明显的下降,起主要阻燃作用。

- (2)锥形量热仪测试及 SEM 观察证明 OMMT 与 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂具有 一定的协同阻燃作用。
- (3)复合体系的 LOI 测试结果表明, Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂对复合体系 LOI 的提高作用明显。

71

- (4)UL-94 V 级测试表明, Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入对 UL-94 V 级测试 结果有一定程度的改善,但没有达到该标准规定的判定等级。
- (5)Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入使复合体系的拉伸强度有一定程度的提高,断裂伸长率出现明显的降低。
- (6)Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的加入使复合体系的刚性明显提高,韧性显著下降,不利于复合材料的实际应用。

6 结果与讨论 IV

 $Mg(OH)_2/RP$ 体系对 PP/OMMT 复合材料阻燃性能影响的研究

本章主要是 Mg(OH)₂/RP 阻燃体系的作用,采用锥形量热仪法、氧指数法和 UL-94 V 级燃烧测试法,对 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 复合体系进行了测试,对其 阻燃机理进行了探讨,并对其力学性能进行了分析。

6.1 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/RP 复合体系的配比

由于 Al(OH)₃ 的分解温度在 PP 的加工温度范围内,实验采用的金属氢氧化 物全部采用 Mg(OH)₂。Mg(OH)₂是聚丙烯无卤阻燃研究过程中用量较大的品种, 单独使用做阻燃剂,一般添加量较大。本研究采用红磷(RP)作为阻燃协效剂。 Mg(OH)₂ 与 RP 并用,不仅降低了 Mg(OH)₂ 的用量,而且阻燃性能明显提高。 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 体系复合体系的配比如表 6-1 所示。

试样编号	PP	OMMT	Mg(OH) ₂	RP
1	55	5	40	0
2	· 60	5	30	5
3	55	5	30	10
4	55	10	30	5
5	60	10	20	10

表 6-1 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 体系复合体系的配比(wt%) Tab.6-1 Formulation of PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP hybrids(wt%)

6.2 OMMT 与 Mg (OH) 2/RP 体系协同阻燃分析

6.2.1 锥形量热仪测试

6.2.1.1 热释放速率(HRR)

PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 复合体系经锥形量热仪测试后的 HRR 曲线如图 6-1 所示。

由图 6-1 可以看出,对于 PP(55wt%)/OMMT(5wt%)/Mg(OH)₂(40wt%)复合体 系(试样 1),峰值热释放速率最高(PHRR=266.27kW/m²),并在 535s 出现第二 PHRR (202.97 kW/m²)。试样燃烧时间较短。当复合体系体系中的含量减少到 30wt%, 而 RP 含量达到 5 wt%时(试样 2),第一 PHRR 基本保持不变(PHRR=267.42

kW/m²),而第二 PHRR 消失。表现出少量 RP 的加入,可减少 Mg(OH)₂ 的含量。 虽燃烧初期 PHRR 变化甚少,但在燃烧过程中燃烧反应进行趋于平稳。说明了 RP 对 Mg(OH)₂ 的协同作用。

产生协同效应的原因可能是由于 Mg(OH)₂ 在高温下脱水,使 RP 充分转化为 磷酸和聚偏磷酸,而聚偏磷酸的强烈脱水作用又促使 Mg(OH)₂ 的脱水反应进行的 更彻底,通过相互促进,使两者的阻燃性能充分发挥,从而增强脱水吸热作用, 体现出协同作用。



图 6-1 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 复合体系的 HRR 曲线 Fig.6-1 HRR curves of PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP hybrids

试样 3、4 比较可以得出,OMMT 和 RP 含量的增大都在一定程度上降低了 复合体系的第一 PHRR。由于两者在同一复合体系中没有同时提高含量,可能导 致了第二 PHRR 的出现。试样 3 的第二 PHRR 为 172.56 kW/m²(650s),试样 4 的第二 PHRR 为 170.30 kW/m²(575s)。这说明了 OMMT 和 RP 在复合体系中的 协同效应,两者在试样燃烧过程中的物理化学变化彼此相互作用,影响着试样的 燃烧行为。

试样 5 的第二 PHRR 消失,燃烧时间延长至 900s 左右。说明以片状分散的 OMMT 对试样在燃烧过程中形成的残余物层起到增强作用,使得试样在燃烧后期 HRR 没有出现峰值,直至燃烧结束。同时也表现出 OMMT 和 RP 对 Mg(OH)₂ 的 共同协同效应。试样5的PHRR为184.95 kW/m²,略高于试样4,可能是由于OMMT 含量的提高(从试样4的5wt%提高到试样5的10wt%),减缓了Mg(OH)₂在试 样燃烧过程中的物理化学反应的结果,但这种影响甚微。其主要原因在于Mg(OH)₂ 含量的降低(由试样4的30wt%减少到试样5的20wt%)。

从另一方面来讲,OMMT 和 RP 含量的提高,使得复合体系在进一步提高其 阻燃性能的同时,其中主要阻燃剂的用量可以显著地减少。与试样 1 相比,试样 5 中 PP 基体的含量提高到 60wt%,在有效的提高了阻燃性能的同时,也在一定程 度上使得复合体系的力学性能得到保持或改善,有利于提高其应用价值。

6.2.1.2 质量变化

PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 复合体系锥形量热仪测试的质量保持率结果如图 6-2 所示。



图 6-2 PP/OMMT/Mg(OH)2/RP 复合体系的质量保持率曲线

Fig.6-2 Mass conservation rate curves of PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP hybrids

由图 6-2 中可以看出,试样 1(PP(55wt%)/OMMT(5wt%)/ Mg(OH)₂(40 wt%)) 在燃烧过程中的质量损失最快,燃烧残余物含量最低。说明由大量的 PP 基体分 解产物很快参与了燃烧反应。当复合体系中含有 5wt%的 RP 时(试样 2),复合体 系的质量损失减缓,燃烧残余物含量有所提高。试样 3、4 相互比较可以得出, 当 PP 基体含量同为 55 wt%时,试样 4 的残余物含量要高于试样 3,说明 OMMT 含量的变化对残余物百分含量的影响要高于 RP。OMMT 在促进炭的形成以及保持燃烧残余物物理结构稳定性方面要优于 RP。

试样 5 表现出该复合体系的质量变化在燃烧过程中最为缓慢,而残余物含量 最高。这说明 RP、OMMT 含量的共同提高(同时为 10wt%),有利于减缓 PP 基体的裂解、降低可燃小分子挥发速率,使得气相燃烧反应得以缓慢进行,并且 使 PP 分解产物更多的参与了炭的形成。

6.2.1.3 点燃时间(TTI)

在 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 复合体系,TTI 不仅与聚丙烯的裂解特性相关,同时与体系中的 OMMT、Mg(OH)₂、RP 在受热时的物理化学变化密切的联系。

由图 6-3 试样1与试样2曲线比较可以得出,当复合体系中 RP 的含量为5wt%时, Mg(OH)2含量相对减少到 30wt%, 复合体系的 TTI 稍有延长,由 27s 达到 29s。表现出 RP 的加入可以在一定程度上减缓 PP 基体的裂解,并且阻隔作用增强。其原因可能在于 RP 与 Mg(OH)2 的物理化学变化彼此相互促进,各自的阻燃作用明显提高的结果。





试样 3、4 相互比较说明了 OMMT 和 RP 共同对 Mg(OH)₂产生协同作用。但 OMMT 含量的变化对于 PP 基体的影响要高于 RP,表现出试样 3(PP(55wt%)/OMMT(5wt%)/ Mg(OH)₂(30wt%)/RP(10wt%))的 TTI 为 33s 试样 4 (PP(55wt%)/OMMT(10wt%)/ Mg(OH)₂(30wt%)/RP(5wt%))的 TTI 为 38s。

试样 5 的 TTI 为 46s,说明 Mg(OH)₂ 含量虽有所降低,但由于 OMMT 和 RP 含量的提高,复合体系的耐点燃特性明显增强,复合材料进行有焰燃烧的能力显 著降低。

6.2.1.4 总释放热(THR)

图 6-4 指的是 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/RP 复合体系在锥形量热仪测试过程中的 总释放热(THR)图。



图 6-4 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 复合体系的 THR 曲线 Fig.6-4 THR curves of PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP hybrids

从图 6-4 中可以看出,试样 1(PP(55wt%)/OMMT(5wt%)/Mg(OH)₂(40wt%))与 试样 2(PP(60wt%)/OMMT(5wt%)/Mg(OH)₂(30wt%)/RP(5wt%))的 THR 相近。而试 样 2 中的 Mg(OH)₂含量降低了 10 wt%, PP 基体含量提高了 5wt%,说明含量降 低了含量的降低,同时 RP 的加入对复合体系的 THR 影响明显,从另一方面表现 出 RP 对 Mg(OH)₂ 的良好的协同阻燃效应。试样 3(PP(55wt%)/OMMT(5wt%)/ Mg(OH)₂(30wt%)/RP(10wt%))与试样 1、2 相比,更为明显地说明了这一点。 试样 5(PP(60wt%)/OMMT(10wt%)/ Mg(OH)₂(20wt%)/RP(10wt%)),表现出在 低 Mg(OH)₂ 含量、OMMT 和 RP 含量相应提高的情况下,可有效的降低复合体系 的 THR。同时也可以看出,OMMT 含量对复合体系 THR 的影响要比 RP 显著。

总而言之,试样 4、5 的 THR 相对于其他复合体系在同一时间段内最低,试 样 5 的效果最好。THR 的降低减少了点燃临近可燃材料的可能性。

6.2.1.5 燃烧残余物宏观形态观察

从图 6-5 数码照片中可以看出, 5 个不同配比的试样在燃烧过程中形成的残 余物均保持了试样的原有尺寸,燃烧残余物具有尺寸稳定性,这主要是以一维纳 米级分散的 OMMT 在试样燃烧过程中对其起到了明显的加固作用的结果。但各 自的燃烧残余物表面结构呈现明显的不同。当复合体系中不含有 RP 时(试样 1), 其表面主要是由大量的 Mg(OH)2 分解产物 MgO 和少量炭构成,表层结构较为疏 松,有裂纹存在。这种疏松的表层以及裂纹的存在使得复合体系在燃烧过程中呈 现出较高的 PHRR,并且炭含量较少。



(1)PP(55wt%)/OMMT(5wt%)/Mg(OH)₂(40wt%)
(2) PP(60wt%)/OMMT(5wt%)/Mg(OH)₂(30wt%)/RP(5wt%)
(3)PP(55wt%)/OMMT(5wt%)/Mg(OH)₂(30wt%)/RP(10wt%)
(4)PP(55wt%)/OMMT(10wt%)/Mg(OH)₂(30wt%)/RP(5wt%)
(5)PP(60wt%)/OMMT(10wt%)/Mg(OH)₂(20wt%)/RP(10wt%)

图 6-5 PP/OMMT/ Mg(OH)2/RP 燃烧残余物表面数码照片

Fig.6-5 Residuals photographs of PP/OMMT/ Mg(OH)₂/RP composites after Cone Calorimeter 当复合体系中含有少量的 RP 时(5wt%,试样 2),燃烧残余物外观出现显著地 变化,其表面结构趋于致密,硬度有所提高,但没有形成连续的整体,由裂纹存

在,其裂纹间隙较大。一方面说明了 RP 的加入,有效的改善了残余物表面的结构的致密性;另一方面说明 OMMT 含量的不足,使得残留物表层整体结构并不紧密,导致具有较大间隙裂纹的形成。试样 2 相对于试样 1 表现出 PHRR、MASS 等燃烧指标有所降低的现象。

试样 2 与试样 3 比较可以得出, RP 含量的提高有助于燃烧残余物的结构稳定性。试样 3 与试样 4 比较说明 OMMT 含量的提高同样改善了燃烧残余物的结构稳定性。这都有助于在燃烧过程中残余物阻隔作用的增强,固相阻燃作用的得到相应地提高。

试样 5 与其他试样相比,燃烧残余物表层结构最为致密,裂纹数最少,表面 形成密实、连续的整体,在燃烧过程中很好地起到对可燃气体的挥发、氧气向层 下 PP 基体的渗透、热量的穿透的阻隔作用。表现出 HRR 降低最为明显、质量损 失最为缓慢、THR 值在同一时间段内最低的结果。从另一方面说明了 RP、OMMT 的阻燃作用主要属于固相阻燃机理。虽然 Mg(OH)2 含量的减少会降低阻燃体系的 气相阻燃作用,但整个复合体系的阻燃性能并没有因 Mg(OH)2 含量的减少而有所 降低,反而有所提高,这更充分地说明了 OMMT 和 RP 共同对 Mg(OH)2 的协同阻 燃作用,OMMT 和 RP 共同增强了对 PP 基体的保护作用。

6.2.1.6 燃烧残余物微观形态观察

由于试样 6 表现出良好的阻燃性能,图 6-6 中试样 6 的燃烧残余物外观最为 致密、连续,其横断面的微观形态结构分析显得尤为重要。试样 6 的 SEM 图如 图 6-6 所示。

图 6-6A 是试样 6 燃烧残余物横断面在放大 33 倍下的 SEM 照片,由图中可 以看出,整个燃烧残余层由 3 层不同结构的残余层构成。在残余物表层结构最为 致密,具有很好的硬度,厚度一般在 50~300µm 之间。图 6-6B 是该层在放大 200 倍时的 SEM 图,可以看出,该层中很少有气体挥发形成的气孔,裂纹较少,质 地较为均匀。有效地起到了阻隔作用,并且有利于试样在燃烧过程中保持其尺寸 稳定性。进一步放大观察(图 6-6C 1000 倍),可以观察到该层由大小不一的 MgO 颗粒、微球形 RP 燃烧产物以及少量的 MMT 片层构成。

这种细小的微球可能是由于 RP 在高温且有氧存在的情况下生成的 P₂O₅ 具有 较高的活性,极易团聚而形成微球状。另一种可能在于: P₂O₅ 的熔点在 580-585 ℃之间,其在锥形量热仪测试过程中先熔化成液体后又冷却,可能在冷却过程中 形成液滴状或微球状,而附着与 MMT 和 MgO 表面。第三种可能是 RP 在高温氧 化过程中在水的参与下生成不挥发性的多聚偏磷酸液体,这种液体在常温下凝固 而形成微球。这些粒径大小不一的微球均匀的附着在 MgO 和少量 MMT 片层表 面,共同构成了结构致密坚固的表层。



图 6-6 PP(60wt%)/OMMT(10wt%)/ Mg(OH)2(20wt%)/RP(10 wt%)复合体系 燃烧残余物的 SEM 图

Fig.6-6 Residuals SEM photographs of PP(60wt%)/OMMT(10wt%)/Mg(OH)₂(20wt%)

/RP(10 wt%) system

燃烧残余物中层明显呈现出不同的结构(图 6-6A),其是由诸多孔径不一的孔 洞构成,外观呈蜂窝状,中层厚度是表层厚度的 3~5倍。孔径大小一般在 100µm~ 1mm 之间,这种蜂窝状结构的形成的主要原因应为 Mg(OH)₂ 受热时产生的大量 的水蒸气在挥发过程中,作用于成为熔体的试样部分而形成,与第 5 部分—结果 与讨论Ш中图 5-8 的 SEM 图有相同之处,但图 6-6A 中的孔洞更为规整、孔径趋 于均一且排列更为有序。图 6-6D 指的是中层孔洞连接处的 SEM 照片(1000 倍), 可以看出在 MgO 和 MMT 表面附着有大量的微球。进一步观察(图 6-6E 1000 倍) 可以看出 P₂O₅ 微球几乎包裹了 MgO 颗粒和 MMT 片层表面,MMT 片层边缘与 第 3 部分—结果与讨论 I 图 3-12 中 MMT 片层外观明显不同。 图 6-6E 表明该残余物中层中蒙脱土的含量要比表层的高,说明蒙脱土在该层 中起到明显的加固稳定该层的作用。同时微球很好地填补了蒙脱土片层翘曲而形 成的间隙,而附带着微球的蒙脱土又很好地填补了大小不一的 MgO 颗粒堆砌而 形成的间隙。并且在 MgO 颗粒表面附着的微球也很好地对孔壁中的间隙起到填 补作用,使得整个中层在燃烧过程中不易破坏。并且中层厚度随着气体的挥发而 增大,有效的延缓了可燃气体的挥发、热量的穿透和氧气的渗透,固相阻燃作用 明显。同时 RP 与 OMMT 之间、RP 与 Mg(OH)₂之间、MMT 与 Mg(OH)₂之间的 协同阻燃作用很好的体现出来。图 6.2.1.6E(1000 倍)是中层孔洞内壁的 SEM 照片, 其内壁较为坚固,有效地对整个孔洞起到支撑作用。

残余物底层没有形成明显的孔洞结构,但也是挥发性的气体作用与试样熔体 所致,结构较为松散,易破碎。可能是由较为松散的 MgO 颗粒、少量的炭渣、 少量的 MMT 和 P₂O₅构成,但难以支撑孔洞长期存在,而导致燃烧后期出现崩塌, 可以看出该层对复合体系阻燃作用的影响较小。

纵观这三层结构可以总结出,试样 5 之所以表现出良好的阻燃性能,其主要 原因在于 Mg(OH)₂存在,同时也因为在燃烧过程中生成的残余物层阻隔作用的结 果。三种阻燃剂 Mg(OH)₂、OMMT、RP 具有在不同方面起到阻燃作用: Mg(OH)₂ 主要起吸热、稀释可燃气体、其分解产物 MgO 耐热的等作用; OMMT 主要起阻 隔、加固残余物结构作用; RP 主要起阻隔、加速脱水炭化的作用; 三者之间也 有协同效应。这三种阻燃剂共同促进了复合体系阻燃性能的提高。

6.2.2 氧指数(LOI)测定及 UL-94 V 级燃烧测试

PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 不同含量体系的极限氧指数测试结果如表 6-2 所示。 表 6-2 不同 PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 体系的极限氧指数和 UL-94 垂直燃烧测试结果

お株		UL-94 垂直燃烧测试(UL-94)						
似什	LOI(%)	第一次点燃后有	第二次点燃后有	是否	是否点	等级判定		
姍丂		焰燃烧时间 t ₁ (s)	焰燃烧时间 t ₂ (s)	熔滴	燃棉花			
1	24.6	>30	-	是	是	-		
2	22.8	>30	-	是	是	-		
3	24.0	>30	-	是	是	-		
4	25.6	13	20	否	否	V-1		
5	26.8	4	10	否	否	V-0		

Tab.6-2 LOI and UL-94 testing results of different PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP systems

从表 6-2 中可以看出,当 RP 的含量由 0 提高到 5wt%和 10wt%时(试样 4、 5、6),复合材料的 LOI 从 22.8%提高到 24.0%和 25.6%,垂直燃烧的等级达到 V-1 级。这说明 RP 的加入,在一定程度上提高了复合材料的阻燃性能,抗熔滴 性增强,它不仅具与 Mg(OH)₂ 有明显的协同作用,同时 RP 也可能与 OMMT 在 一定温度下反应生成 P-C 结构,有利于形成炭层形成^[55],因此 RP 的加入有助于 提高复合材料的阻燃性能。

同时也可以看出,当 OMMT 的含量由 5wt%增加到 10wt%时(试样 4、5), LOI 提高到 26.8%,而 UL-94 垂直燃烧测试结果由 V-1 级达到 V-0 级,并且在 RP 协同作用下,Mg(OH)₂的含量下降到 20wt%。而这充分说明了 OMMT 及 RP 在燃烧过程中与 Mg(OH)₂ 的协同作用。

6.3 力学性能测试

6.3.1 拉伸性能

由表 6-3 可以看出,具有不同配比的 PP/OMMT/ RP 复合体系的拉伸强度、 屈服强度、断裂强度彼此相差较小,拉伸强度基本在 28~31MPa 之间,断裂强度 基本在 25~28MPa 之间。但各自的复合体系中 Mg(OH)2 含量、OMMT 含量、RP 含量发生较大的变化。同时由于上述阻燃剂含量的变化,复合体系的断裂伸长率 出现降低。如试样 2、3 相比,试样 2 的断裂伸长率为 23.8%,试样 3 由于 RP 含 量的提高而下降到 16.4%,说明 RP 的加入不利于断裂伸长率的提高,这可能是 由于 RP 与 PP 基体、Mg(OH)2、OMMT 之间的界面相容性不佳所致。试样 4 与 试样 5 比较可以得出,阻燃复合体系中起主要阻燃作用的 Mg(OH)2 含量的降低, 有助于复合体系断裂伸长率的提高,试样 4 的断裂伸长率为 13.6%,当 Mg(OH)2 的含量降低到 20wt%时,试样 5 的断裂伸长率达到 19.1%。

试样	PP	OMMT	Mg(OH) ₂	RP	拉伸强度	屈服强	断裂强度	断裂伸
编号	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(MPa)	度(MPa)	(MPa)	长率(%)
1	55	5	40	0	29.8	28.7	26.2	29.4
2	60	5	30	5	30.7	30.7	25.3	23.8
3	55	5	30	10	29.2	29.0	26.5	16.4
4	55	10	30	5	29.1	29.0	27.3	13.6
5	60	10	20	10	28.7	28.7	26.6	19.1

表 6-3 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/RP 复合体系拉伸性能测试结果 Tab6-3 Tensile properties test results of PP/OMMT/ Mg(OH)₂/RP hybrids

总得来看,由于大量无机阻燃填料的加入,复合体系在拉伸过程中拉伸性能 变化不大,但其中的断裂伸长率下降明显。各阻燃填料之间、填料与 PP 基体之 间的界面相容性较差是其中的主要原因。解决此不足可以通过对无机填料进行表 面处理、加入适量的高分子相容剂以及无机填料粒径细微化来降低其含量的方法 来改进拉伸性能。

6.3.2 弯曲性能与冲击性能

PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合材料的弯曲模量与冲击强度测试结果如表 6-4 所示。

表 6-4 PP/OMMT/ Mg(OH)₂/Al(OH)₃复合材料的弯曲模量与冲击强度测试结果

Tab.6-4 Flexural modulus and impact strength test results of PP/OMMT/ Mg(OH)2

试样编号	PP	OMMT	Mg(OH) ₂	RP	弯曲模量(MPa)	冲击强度(kJ/m ²)		
1	55	5	40	0	2182	6.0		
2	60	5	30	5	2530	5.2		
3	55	5	30	10	2401	4.7		
4	55	10	30	5	2441	3.7		
5	60	10	20	10	2684	5.3		

/Al(OH), hybrids

弯曲模量是复合材料刚性的一项重要指标,从表 6-4 可以看出,在试样 1 的基础上, RP、OMMT 含量的提高有助于复合材料刚性的提高,以试样 6 最为明显,弯曲模量达到 2684MPa。冲击强度是复合材料韧性的一项重要指标,由于大量无机阻燃填料的加入,阻燃性能提高的同时,不可避免的会导致复合体系冲击强度的降低,但其中不同无机填料对冲击强度的影响程度大小不一,以 Mg(OH)2 最为明显。OMMT 和 RP 对冲击强度的影响可通过试样 2、3 对比以及试样 2、5 对比得出,OMMT 对复合体系冲击强度影响较大,而对复合体系的冲击强度影响较小。

所以,该复合体系在韧性需求较高的场合,还需进行在各个方面对复合材料进行改进。如 PP 基体可采用韧性较高的牌号(乙烯含量较高的共聚聚丙烯)。 对于 Mg(OH)₂、RP 在不影响阻燃性能的前提下进行适当的表面处理或细微化等 方法。

6.4小结

- (1)OMMT 及 RP 与 Mg(OH)₂都有不同程度不同方面的协同阻燃作用,降低了 Mg(OH)₂在体系中的用量。OMMT 与 RP 相比,OMMT 所起到的阻燃作用较 大。三者之间也有协同效应。
- (2) Mg(OH)₂ 对 PP/OMMT/RP 复合体系的阻燃性能影响最大, Mg(OH)₂ 的加入有 效的提高了在不同燃烧测试方法情况下的结果和级别。Mg(OH)₂ 主要起吸热、

稀释可燃气体、其分解产物 MgO 耐热的等作用。OMMT 主要起阻隔、加固 残余物结构作用; RP 主要起阻隔、加速脱水炭化的作用。

- (3) OMMT 及 RP 的加入,在减少了 Mg(OH)₂ 用量的同时,很好的维持了复合体 系的力学性能。
- (4) PP(60wt%)/OMMT(10wt%)/Mg(OH)₂(20wt%)/RP(10 wt%)复合体系具有良好的 阻燃性能和力学性能。

结 论

- (1)采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对 MMT 进行了有机化处理,制备出有 机蒙脱土(OMMT),XRD 测试表明蒙脱土有机化处理前后的层间距由 1.27nm 增大到 1.93nm。说明 CTAB 成功进入到蒙脱土晶体片层中间,导致层间距扩大, 有利于 PP 插层的进行。
- (2)通过反应挤出法成功制备了 PP-g-MAH 和 PP-g-GMA, FTIR 谱图表明 MAH 和 GMA 确已接枝到 PP 分子链上。PP-g-MAH 通过酸碱滴定法确定出具有不同接 枝率的 PP-g-MAH。
- (3)采用熔融插层法制备出含有不同接枝改性 PP 的 PP/OMMT 复合材料,锥形量 热仪测试结果表明, PP-g-MAH 对复合体系阻燃性能的提高要好于 PP-g-GMA。 进而考察了 PP-g-MAH 的添加量和接枝率对复合体系阻燃性能的影响,测试结 果表明 PP-g-MAH 对阻燃性能的影响不大。
- (4)通过对复合体系进行 XRD 和 TEM 分析,结果表明枝改性 PP(PP-g-MAH)的加入使 PP/蒙脱土复合材料中 OMMT 的分散更为均匀,粒径变小,径厚比增大,并与 PP 分子链形成了剥离或插层结构,这是复合体系相对于纯 PP 阻燃性能明显提高的根本原因。
- (5)OMMT 添加量对复合材料的阻燃性能影响较大,随着 OMMT 添加量的提高, PP/OMMT 复合材料的 HRR 显著降低。SEM 表明燃烧残余物层是由诸多细小 的蒙脱土片层在一定方向上取向堆砌而成,以一维纳米分散的蒙脱土片层在燃 烧测试过程中起着不可忽视的作用。常规燃烧测试结果表明,OMMT 含量对提 高 LOI 和 UL-94 试验结果没有帮助。
- (6)PP/OMMT/APP 复合体系经锥形量热仪测试说明, APP 的加入仍然不能改善常规测试结果, 难以提高 LOI 和 UL-<u>94 V 级</u>燃烧测试的等级。力学性能测试结果 表明,随着 APP 含量的提高,复合材料的相对于纯 PP 拉伸性能略有下降,弯曲提高明显,而冲击性能有大幅度下降。
- (7)含有 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂的 PP/OMMT 复合体系在锥形量热仪、LOI 测试中表现出良好的阻燃性能, Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂起主要阻燃作用。 而 UL-94V 级燃烧测试结果说明 Mg(OH)₂/Al(OH)₃ 复配阻燃剂对其结果有一定 程度的提高,但达不到 V-2 级。力学性能结果表明复合体系的拉伸强度有一定 程度的提高,但断裂伸长率出现明显的降低。复合体系的刚性明显提高但韧性

显著下降,不利于复合材料的实际应用。

(8)PP/OMMT/Mg(OH)₂/RP 复合体系在锥形量热仪、LOI、UL-94 测试中表现出优 异的阻燃性能。测试结果表明,Mg(OH)₂ 对复合体系的阻燃性能提高最大。 Mg(OH)₂ 主要起吸热、稀释可燃气体、其分解产物 MgO 耐热的等作用。OMMT 主要起阻隔、加固残余物物理结构的作用;RP 主要起阻隔、加速脱水炭化的 作用。研究表明三者之间有协同效应。OMMT 及 RP 的存在,大大减少了 Mg(OH)₂ 用量的同时,复合体系的力学性能得到较好的保持。本研究最佳的配 方组合为: PP(60wt%)/OMMT(10wt%)/ Mg(OH)₂(20wt%)/RP(10wt%),该复合 体系既具有良好的阻燃性能,也有较好的力学性能,具有较大的实用价值。

参考文献

- [1] 胡友良 乔金良 吕立.聚烯烃功能化及改性—科学与技术[M].北京:化学工业出版 社,2006.246-247.
- [2] 漆宗能,尚文宇.聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M].北京:化学工业出版 社,2002.25-26.
- [3]洪浩群 何慧 丁超 贾德民.聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料的结构与性能[J].材料研究学报 2006,20(4)197-202.
- [4]张军 纪奎江 夏延致.聚合物燃烧与阻燃技术[M].北京:化学工业出版社 2005.370-371.
- [5]Kurokawa Y,Yasuda H,Oya A. Preparation of a nanocomposite of polypropylene and smectite[J]. J Mater Sci Lett,1996, 15(17): 1481-1483.
- [6]Usuki A,Kato M,Okada A. Polymeric nanocomposites comprising epoxy-functionalized graft polymer[J].J Appl Polym Sci,1997,63:137.
- [7]马继盛 漆宗能. 插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料及其结构性能表征[J].高等学 校化学学报.2001,22(10) 1767-1770.
- [8]刘晓辉 范家起.聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料 I.制备,表征及动态力学性能[J].高分子学 报,2000,(5):563-567.
- [9]Sun T,Garces J M.High-performance polypropylene-clay nanocomposites by in-situ polymerization with metallocene/clay catalysts [J].Adv Mater,2002,14(2) :128-130.
- [10]Zhao H C,Zhang X Q. Synthesis and characterization of polypropylene/montmorillonite nanocomposites via an in-situ polymerization approach [J].Chinese J Polym. Sci.,2003,21(4):413-418.
- [11]赵海超杨风张学全等.原位聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料及其结构性能表征[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(2):185-187.
- [12]Vaia A,Hope I,Giannelis E P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates[J].Chem Mater,1993,5:1695.
- [13] Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites[J]. Adv Mater, 1996, 8:29.
- [14] 郜君鹏 李阳 栾广贵 王依民.有机蒙脱土的制备及表征[J].合成技术及应、 用.2005,(1):15-18.
- [15] 蒋涛 王玉花 姚丽.蒙脱土的有机化改性[J]. 胶体与聚合物.2003,21(3)28-30.
- [16] 李忠 于少明 伍广.有机蒙脱土的制备研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学 版).2005,25(2)25-29.
- [17] 王毅 冯辉霞 雒和明等.新型有机蒙脱土的制备、结构表征及其分散性[J]. 河南化 工.2006,23(7):8-12.
- [18]王柯,张琴,江璐霞,傅强,闵志刚.聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材的制备及性能研究[J].绝缘 材料,2002.3:3-5.
- [19]Kato M,Usuki A,Okada A. Preparation and thermal properties of resole-type phenol resin-clay nanocomposites [J].Appl Polym Sci,1997,66:1791.
- [20]Manias E,Touny A,Wu L,Lu B,Strawhecker K,Gilman J W,Chung T C, Polypropylene/silicate nanocomposites, synthetic routes and materials properties[J]. Polym Mater Sci Eng,2000. 82:282-283
- [21]刘晓辉 范家起.聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料 I 制备,表征及动态力学性能[J].高分子学 报,2000,(5) 563-567.
- [22]Kawasumi M,Hasegawa N,Kato M,Chung T C.Prepraration and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids[J].Macromol,1997,36:6333-6338.
- [23]谢少波 张世民.聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备、结构和性能[J]. 高分子通报, 2003, (1) 34-42.
- [24]Usuki A,Kato M,Okada A. Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids [J]. J Appl Polym Sci,1999,74(14):3359-3364.

- [25]Cater H,Hu G H.Styrene-assisted melt free ridical grafting of ghycidyl methacrylate onto polypropylene[J],J.Polym Sci,Part A.1998,36:1053
- [26]马继盛.插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土、聚氨脂/蒙脱土纳米复合材料的结构与性能[D].北京: 中国科学院化学研究所,2001.56-57
- [27]刘晓辉,范家起,李强,朱晓光,漆宗能.聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料 I.制备,表征及动态力 学性能[J].高分子学报,2000,(5):563-566.
- [28]谢少波 张世民.聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备、结构和性能.高分子通报,2003, (1): 34-42.
- [29] 胡友良,乔金良,吕立新.聚烯烃功能化及改性——科学与技术[M].北京:化学工业出版社, 2006.260-261.
- [30]Ginzburg V V,Balazs A C. Calculating phase diagrams of polymer-platelet mixtures using density functional theory: Implications for polymer/clay composites[J] Macromol, 1999, 32:5681-5688.
- [31]Solomon M J,Almusallam A S,Seefeldt K F. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials[J]. Macromol, 2001,34:1864-1872.
- [32]Tidjani A, Wilkie C A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations[J].Polym Degrad Stab,2001,74:33-37.
- [33]Mailhot B,Morlat S,Gardette J L,Boucard S.Photodegradation of polypropylene nanocomposites[J].Polym Degrad Stab,2003,82: 163-167.
- [34]Qin H L,Zhao C G,Zhang S M. The influence of interlayer cations on the photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites[J]. Polym Degrad Stab, 2003,81:497-500.
- [35]秦怀礼 张世民 阳明书.聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的环境稳定性[J].化学通报 [J].2005,(8):569-575.
- [36]Zanetti M,Camino G,Reichert P. Thermal behavior of poly(propylene) layered silicate nanocomposites [J]. Macromol Rapid Commun,2001,22:176.
- [37]Lee J W,Lim Y T,Park O O, Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites [J].Polymer Bulletin,2000,45:191-198
- [38]Bharadwaj R K.Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites[J]. Macromolecules,2001,34:9180-9192
- [39]何淑琴,胡源,宋磊等.阻燃聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的燃烧性能[J].中国科学技术大学 学报,2006,36(4):408-502.
- [40]秦怀礼 张世民 阳明书.聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的环境稳定性[J].化学通报,2005,(8):569-575.
- [41]Kashiwagi T.Flammability of nanocomposite-effects of the shape of nanoparticles[EB/OL].National Institute of Standards and Technology(NIST). http://www.fire.nist.gov/bfrlpubs/fire05/PDF/f05143.pdf .2006-03-07.
- [42]Morgan A B.Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites:a review of commercial and open literature systems[J].Polym Adv Technol,2006,17:206-217.
- [43]Gilman J W,Kashiwagi T,Morgan A B.Flamemability of polymer clay nanocomposites comsortium:year one annual report[R]. National Institute of Standards Technology Internal Report(NISTIR) 6531.2000,6,1-55.

- [44]Zanetti M,Canino G,Canavese D,Morgan A B.Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites[J].Chem Mater,002,14:189-193.
- [45]T Lan,G Qian. application of plastics nanocomposites[C].Fire ratardant chemicals association spring conference,2002.115.
- [46]Marosi G,Marton A,Szep A.Fire retardancy effect of migration in polypropylene nanocomposites induced by modified interlayer[J]. Polym Degrad Stab,2003,82:379-385.
- [47]Harutun G K.Handbook of polypropylene and polypropylene composites 2nd ed[M].Michigan:Rhe Tech,Inc.,2003,707.
- [48]Porter D,Metalfe E,Thomas M J K.Nanocomposite fire reatardants-a review[J].Fire Mater,2000,24,45-52.
- [49]Gilman J W,Catheryn L J, Morgan A B.Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites.polypropylene and polystyrene nanocomposites [J]. Chem Mater, 2000,12,1886-1873
- [50]张军 纪奎江 夏延致.聚合物燃烧与阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,2005.426.
- [51]贾修伟.纳米阻燃材料[M].北京:化学工业出版社,2005.112-426.
- [52]Morgan A B,Harris H Richard,Kashiwagi T.Flammability of polystyrene layered silicate(clay)nanocomposites: carbonaceous char formation[J]. Fire Mater,2002,26: 247-253.
- [53]舒中俊,何嘉松.一种 PVC 复合板燃烧性能的锥形量热计实验研究[J].化学建材,2003,6:24.
- [54]Goodboy K P,Downing J C.Production process, properties and applications for activated and catalytic alumiunas. In. Hart L.Dect. Alumiuna Chemicals: Science and Technology Handbook. Westerville, OH, The American Ceramic Society. 1990, 93-98.
- [55]]贾修伟.纳米阻燃材料[M].北京:化学工业出版社 2005.240~249.

致 谢

本论文是在导师张军教授的精心指导下完成的。期间克服的每一个困难都得 益于张军老师智慧的启迪,他渊博的知识、严谨的治学态度、认真忘我的科研精 神和高尚的师德将使我终身受益。在此,谨向张军老师致以最衷心的感谢和最崇 高的敬意!

在攻读硕士期间,于健老师、王勇老师等在实验工作中给予了作者热情帮助。 实验室研究生杨蕾、谷慧敏、郑艳、管西龙、张颖异、刘艳红等同学在实验中给 予的大量帮助,借此机会,一并向他们表示诚挚的感谢。

最后,感谢我的妻子李素洁女士,是她多年来一直给予我鼓励和支持,使我 顺利完成课题实验和论文撰写工作。

攻读学位期间发表的学术论文清单

- [1]李欣 张军 刘艳红.PP/OMMT/PP-g-MAH 复合材料的阻燃性能.现代塑料加工 应用, 2008, 20 (1): 51~54.
- [2]李欣 管西龙 杨蕾 张军.Mg(OH)₂/RP 对 PP/OMMT 复合材料阻燃新能的影响. 塑料科技, 2008, 36 (3): 80~83.

• ·