

HIPS/OMMT 纳米复合材料的燃烧性能与 其残余物炭层结构特征研究*

白卯娟 刘岩 肖凤艳 张军**

(青岛科技大学教育部橡塑工程重点实验室 青岛 266042)

摘要 采用 SEM、XRD、TGA 等分析方法对高抗冲聚苯乙烯/有机蒙脱土(HIPS/OMMT)纳米复合材料在燃烧过程中形成的炭渣残余物结构特征进行了研究,包括炭层断面形态,片层结构及炭渣热稳定性等.结果表明复合材料在热释放速率峰值之后,形成了具有阻燃作用的炭层结构,其特征是在炭层表面形成了一层比较薄但密实的皮层,皮层之下是较厚的一层蜂窝层,这种“皮-窝”结构赋予炭层良好的阻隔热的作用,减缓了热分解过程.XRD 分析还表明原有插层结构经过燃烧已破坏,在皮-窝炭层中都已消失,结合 SEM 观察结果,蒙脱土片层多以剥离的单片层无规分布,皮层和窝层中聚合物已基本烧蚀,只剩下片状的蒙脱土聚集在一起形成了一种纳米尺寸的网状结构并包含了一定量的分解温度很高的碳质物质,不仅形成了稳定的保护层,而且碳质物质的生成也降低了材料分解挥发速率.窝层含有大量尺寸较大的空穴结构,隔气效果不如皮层,但显著地增大了炭层的体积,整体上能起到较大的隔热作用.二者共同构筑的皮-窝炭层结构在复合材料的燃烧过程中起到了阻燃的作用.

关键词 HIPS, 阻燃, 纳米复合材料, 炭层结构

近年来,聚合物层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料的研究受到了广泛关注,因其与传统阻燃材料相比能以很少的硅酸盐添加量显著降低热释放速率,且无毒、低烟,被认为是一种有发展前途的新型环保型阻燃材料^[1-3].一般认为 PLS 材料的阻燃机理过程与其在燃烧过程中形成的显著炭层有关,炭层的隔热隔气作用,降低了材料的热分解速率,进而降低材料的热释放速率^[4,5].有许多的研究者对 PLS 材料的炭层及其阻燃作用和机理进行了研究^[6-13],但这些研究或者是在氮气气氛下用辐射源将材料进行气化裂解,然后观察不同阶段表面炭渣的变化以及分析炭渣成分的变化^[10,14],或者是对燃烧结束后的炭渣进行研究^[9,11],虽然也取得了一些有用的结果,如认为复合材料的炭渣主要是由蒙脱土和碳质残留物组成的^[14],由流变学研究还推断出高温下形成的硅酸盐残渣网络结构起到了阻燃作用^[13],但气化研究方法不是真实的燃烧环境,因此难以直接证实实际燃烧过程中炭层的结构特点,而仅依靠最终获得的炭渣研究其结构和组成,则得不到炭层在燃烧过程中变化的信息.直到最近 Schartel 等^[15]才对环氧树脂(EP)基 PLS 纳米复合材料炭层形

成的影响因素进行了一些初步的研究,还有 Alberto 等^[16]采用数码相机对 PA6 及 PET 基 PLS 纳米复合材料燃烧过程中形成的炭渣断面结构进行了表观的结构观察与分析.但对 PLS 材料在实际燃烧过程中形成的炭层结构以及成分组成还缺乏深入的研究,因为热释放速率的降低正是发生在燃烧过程之中.本文在锥形量热仪燃烧条件下,将 HIPS/OMMT 纳米复合材料在热释放速率峰值后形成的炭渣残余物淬火取样,对其内部结构和组成进行了比较详细的分析和研究.

1 实验部分

1.1 主要原料和设备

蒙脱土(Na^+ -MMT)采用浙江丰虹黏土化工有限公司的产品,CEC 为 60 ~ 70 mmol/100g; HIPS 型号为 PH-88,镇江奇美化工有限公司生产;有机蒙脱土(OMMT)为实验室自制.十六烷基三甲基溴化铵为分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司生产.主要设备有双滚筒炼塑机,SK-160B 型,上海第一橡胶机械厂;25 吨平板硫化机, XQLB-350 × 350 型,上海第一橡胶机械厂.

* 2011-08-15 收稿,2011-10-31 修稿;国家自然科学基金(基金号 50876048)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:safetyqust@163.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11252

1.2 样品制备与淬火取样方法

样品制备方法为将一定比例的 HIPS 粒料、OMMT 或 MMT 在 155℃ 辊温下混炼,将混炼后的胶料在温度 160℃ 下进行模压,制得尺寸为 100 mm × 100 mm × 4 mm 复合材料样品以进行锥形量热仪燃烧实验. 淬火取样方法是在锥形量热仪燃烧过程中,在设定时刻快速人工熄灭火焰,将样品移出冷却后截取炭渣样品,进行 SEM 分析,并对炭渣分层采集样品进行 XRD 及 TGA 分析.

1.3 测试与表征

采用英国 FTT 公司标准型锥形量热仪按 ISO5660-1993 标准进行燃烧性能测试,热辐射功率为 50 kW/m². 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,加速电压为 60 kV,用 Ultracut E 型超薄切片机切片,切片厚度 70 μm. 采用日本电子 (JEOL) 公司 JEM-2000EX 型扫描电镜 (SEM) 观察炭渣残余物断面的微观形貌. 采用日本 Rigaku 公司 D/MAX-YA 型阳极靶 X 射线衍射仪连续记谱扫描,测试 MMT 改性前后及燃烧前后复合材料中蒙脱土层间距变化. 实验条件为 CuK_α 辐射, Ni 滤波,管电压 40 kV,管电流 100 mA,入射波长 (λ) 0.1542 nm,扫描范围为 1° ~ 10°,扫描速率 2 (°)/min. 采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris 1 型热重分析仪在空气气氛下测量炭渣样品各层的热失重情况,温度范围为室温至 800℃,扫描速度为 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 HIPS/OMMT 纳米复合材料表征

图 1 为 MMT、OMMT 及 HIPS/OMMT 纳米复合材料的 XRD 图. 由图 1 可以看出 MMT 及 OMMT 都存在较强的 (001) 面衍射峰. MMT 的特征衍射峰的衍射角约为 $2\theta = 7.5^\circ$,对应的层间距为 $d_{001} = 1.18$ nm,而 OMMT 的特征峰衍射角约为 $2\theta = 4.49^\circ$,对应的层间距为 $d_{001} = 1.97$ nm,比 MMT 的层间距有所增大,表明有机季铵盐的阳离子通过离子交换进入了 MMT 的晶体片层之间,原有黏土片层之间的水合阳离子已被较大的有机化基团所置换,使其片层间距增大,OMMT 层间距的增大有利于聚合物大分子链的插入. 由图 1 还可以看出, HIPS/OMMT5% 及 HIPS/OMMT10% 复合材料衍射峰的位置分别在 $2\theta = 2.29^\circ$ 及 $2\theta = 2.10^\circ$,相比 OMMT 衍射峰进一步

向小角度偏移,片层间距约为 3.89 nm 及 4.15 nm,说明在复合材料的形成过程中 OMMT 层间距扩大, HIPS 分子链已进入 OMMT 片层之间形成了插层结构. 为了更直观的观察蒙脱土片层与聚合物的插层情况,采用透射电镜 (TEM) 观察了复合材料的微观结构. 图 2 为 HIPS/OMMT5% 及 HIPS/OMMT10% 复合材料的 TEM 图片. 由图 2 可以看出,在 HIPS/OMMT 复合材料中有明暗条纹相间的结构,黑色条纹为蒙脱土片层,长度约为 100 nm,白色部分为 HIPS 聚合物基体. 随着 OMMT 添加份数的增大区域中黑色条纹增多,可以看到纳米分散的 OMMT 基本粒子由几个蒙脱土片层组成,厚度小于 15 nm,内部保持着近程有序结构,说明聚合物 HIPS 分子链已经插层进入蒙脱土层间形成插层结构.

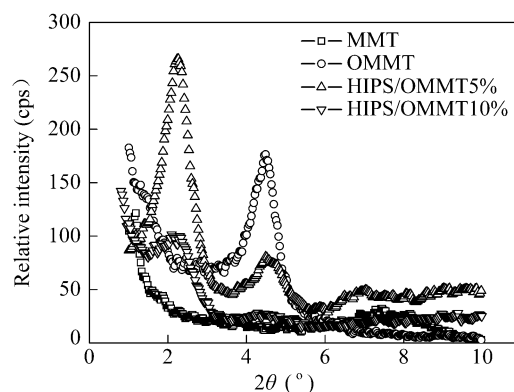


Fig. 1 XRD curves of MMT, OMMT and HIPS/OMMT composites

2.2 HIPS/OMMT 纳米复合材料的阻燃性能特征

图 3 是 OMMT 和 MMT 分别在不同比例的添加量下对 HIPS 热释放速率 (HRR) 影响的比较. 由图 3 可以看出,与纯 HIPS 相比, HIPS/OMMT 复合材料的热释放速率及峰值热释放速率均有显著的降低,且随 OMMT 含量的增加而进一步降低,纯 HIPS 的峰值热释放速率为 997.8 kW/m²,而 HIPS/OMMT 复合材料在 5% 和 10% OMMT 添加量下的峰值热释放速率分别为 507.4 和 419.3 kW/m²,与纯 HIPS 相比,降低比率分别为 49% 和 58%,显然加入少量的 OMMT 后可以显著降低复合材料以热释放速率表征的可燃性. 与此对照,添加同等质量分数的 MMT,复合材料的热释放速率较纯 HIPS 虽有一定程度的降低,但与添加同等质量分数的 OMMT 相比其降低的幅度小得多,降

低比率分别为 20%、34%。显然降低热释放速率是 HIPS/OMMT 复合材料最明显的阻燃性特征。

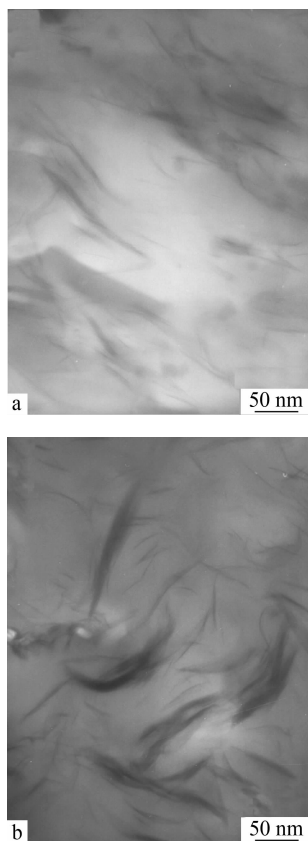


Fig. 2 TEM micrographs of HIPS/OMMT composites (a) HIPS/OMMT5% and b) HIPS/OMMT10%

另一个明显的阻燃性特征是插层复合材料能以很少的无机物添加量在燃烧过程中形成了大量连续的炭层。如图 4 所示,对分别添加 5% 和 10% OMMT 和 MMT 的复合材料在锥形量热仪燃烧后的残渣进行比较,可以看出经有机处理的 OMMT 复合材料燃烧后能够在体积上形成与燃烧之前原样品相近甚至厚度略有膨胀的炭渣残余物,且炭渣结构比较紧密,并且随着 OMMT 添加量的增加炭层愈加致密。与之相反,添加未有机处理的 MMT 只能形成薄薄的一层基本上是粉状散落的炭渣,不能形成有效保护炭层,如图 4 中 (a) 和 (c) 所示。需要特别指出的是图 4 中有机土样品的炭层厚度在 4.0 mm 左右,而无机土样品最厚的炭层部分也只有 1.5 mm 左右。按照炭层固相阻燃的机理模式,显然,复合材料形成的大体积炭层与其热释放速率的大幅度降低之间存在着密切的相关性,值得深入研究。

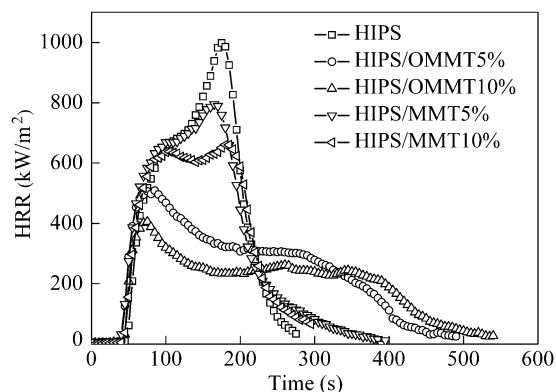


Fig. 3 Heat release rates of HIPS/OMMT and HIPS/MMT composites

2.3 复合材料炭层的皮窝结构特征

由图 3 所示的材料热释放速率的规律可以看出,OMMT 插层复合材料炭层的阻燃作用主要是在峰值 HRR 之后,因此本文采用淬火取样的方法得到峰值后的烧蚀样品并对其进行扫描电镜观察。图 5 为热释放速率平稳阶段即选择 HIPS/OMMT5% 和 HIPS/OMMT10% 在 180 s 时的炭渣样品用 SEM 观察到的断面结构图。由图 5(a) 中可以看出, HIPS/OMMT5% 复合材料此时形成的总炭层已有约 2 mm 厚,其结构主要由顶表面的皮层和之下的蜂窝层结构组成。由图 5(b) 可看出皮层很薄,大约 100 多微米,结构比较致密,应有较高的物理强度和一定的保护作用与阻隔作用。由图 5(a) 还可以看到窝层由大量炭层片松散地堆积在一起,在结构中存在大量直径在几百微米到毫米级的大空穴,形成了蜂窝状的炭层结构,其强度及致密度显然远不及皮层,这样的结构对气体的阻隔作用相对较小,但它可以像泡沫绝热材料一样充当绝热层,从而有效地降低传热过程,更重要的是空穴的存在显著增大了纳米复合材料炭渣的表观体积,这正是 HIPS/OMMT 纳米复合材料在很少 OMMT 添加量下形成大体积炭渣的主要原因。由图 5(c) 可见,OMMT10% 的复合材料炭渣的断面结构与 OMMT5% 非常相似,此时的样品总炭层约为 2 mm 厚,也具有明显的皮层和窝层结构。图中横向的虚线是黑色炭渣层和橙黄色熔融层的分界线。而图 5(d) 表明此时 OMMT10% 样品的表面炭渣皮层大约也有几十到 100 多微米厚。与此相对照,未经处理的 MMT 样品在燃烧过程中没有形成皮窝结构的炭层,如图 6 所示,只是随着燃烧 MMT 颗粒在表面上沉降下来。

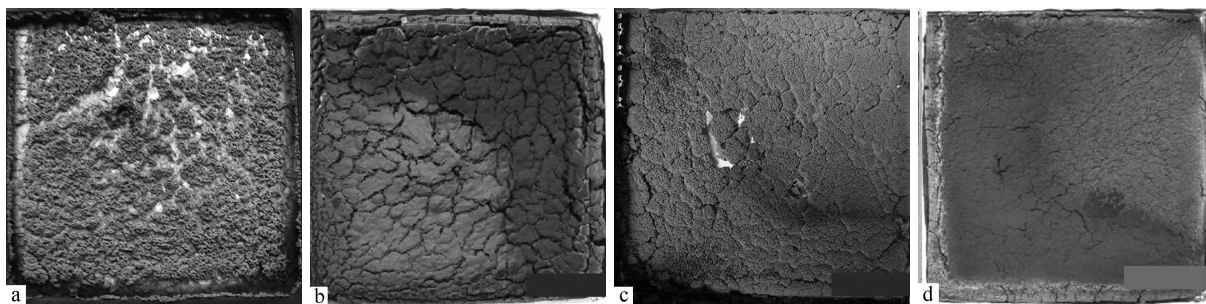


Fig. 4 Digital photographs of fire residues of HIPS/OMMT and HIPS/MMT composites collected at the end of test (a) HIPS/MMT5% , (b) HIPS/OMMT5% , (c) HIPS/MMT10% and (d) HIPS/OMMT10%

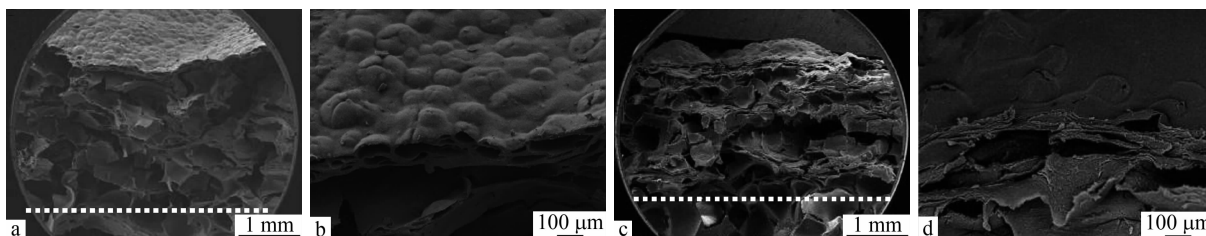


Fig. 5 SEM micrographs of cross-section structure of HIPS/OMMT composites at burning 180 s in cone calorimeter (a) skin-cellular layer of HIPS/OMMT5% , (b) skin layer of HIPS/OMMT5% , (c) skin-cellular layer of HIPS/OMMT10% and (d) skin layer of HIPS/OMMT10%

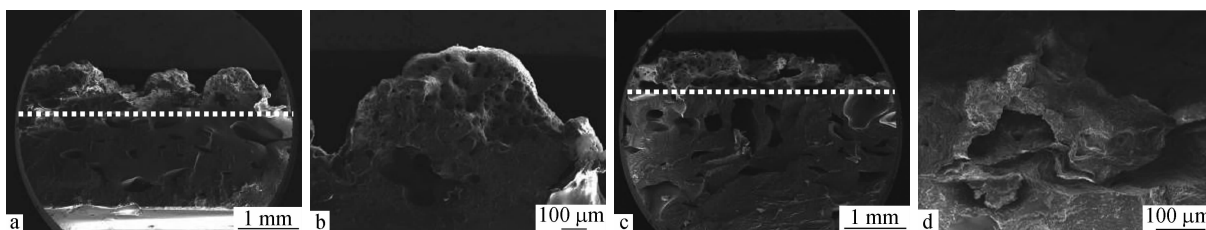


Fig. 6 SEM micrographs of fire residues structure of HIPS/MMT composites in burning process (HIPS/MMT5% at 120 s and HIPS/MMT10% at 80 s): (a) cross-section structure of HIPS/MMT5% , (b) surface structure of HIPS/MMT5% , (c) cross-section structure of HIPS/MMT10% and (d) surface structure of HIPS/MMT10%

2.4 复合材料炭层的硅酸盐组分特征

HIPS/OMMT 复合材料燃烧形成的皮窝炭层结构在材料的表面形成了具有阻燃作用的保护层,这种炭层的组成及其热稳定性会直接影响到其对下层的保护作用,也直接影响材料的燃烧性.本文采用 TGA 分析的方法分别对皮窝炭层进行了热稳定性及热分解研究,图 7 为在 180 s 采集炭渣皮层及窝层的 TG 和 DTG 分析.由图 7(a)可见,HIPS/OMMT5% 复合材料炭渣皮层和窝层在 800℃ 时热解残留物分别为 49% 及 51%,说明在炭层中存在大量不能分解的硅酸盐组分.此外皮层和窝层在热解过程中出现两个分解峰,第一个峰在 380℃,主要是有机碳氢物的分解峰,但峰面积很小,说明燃烧至 180 s 时皮层和窝层中聚合物组分已很少,而第二个分解峰对皮层和窝层分

别出现在 563℃ 及 568℃ 处,根据裂解温度可以判断,这些较难分解物质可能是碳质残留物^[17],它们对阻燃非常有利.由于皮层及窝层中主要是不能分解的硅酸盐组分和少部分难分解的含碳残留物从而使皮层及窝层本身有较高的热稳定性,这有利于其发挥保护和阻燃作用.此外,燃烧过程中形成的碳质残留物越多,挥发燃烧的部分就越少,这显然是降低热释放速率的又一个重要因素.由图 7(b)可见,HIPS/OMMT10% 复合材料炭渣皮层和窝层 800℃ 时的热解残留物分别为 61% 及 62%,DTG 曲线只在 565℃ 左右出现分解峰,说明燃烧至 180 s 时,皮层和窝层的组成与 HIPS/OMMT5% 复合材料类似,也剩下不能分解的硅酸盐组分和少部分难分解的碳质物质.

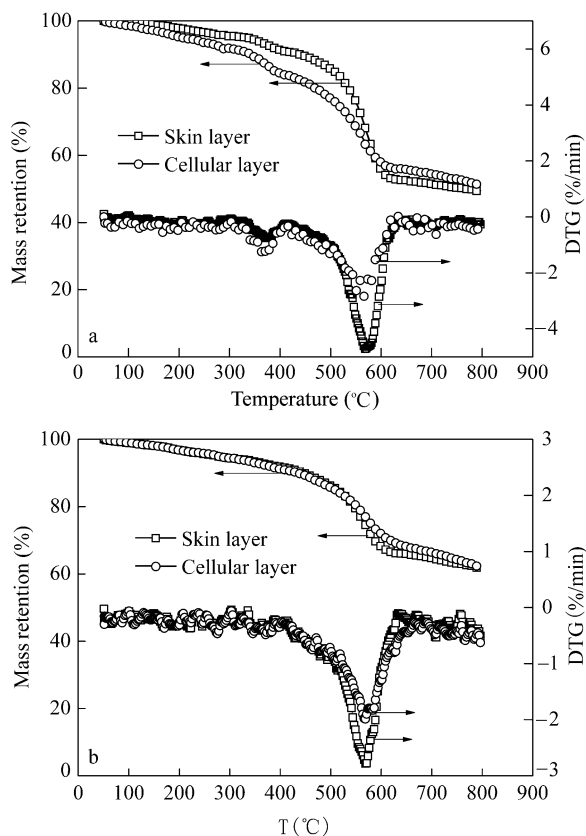


Fig. 7 TG and DTG curves of skin layer and cellular layer residues at burning for 180 s (a) HIPS/OMMT5% and (b) HIPS/OMMT10%

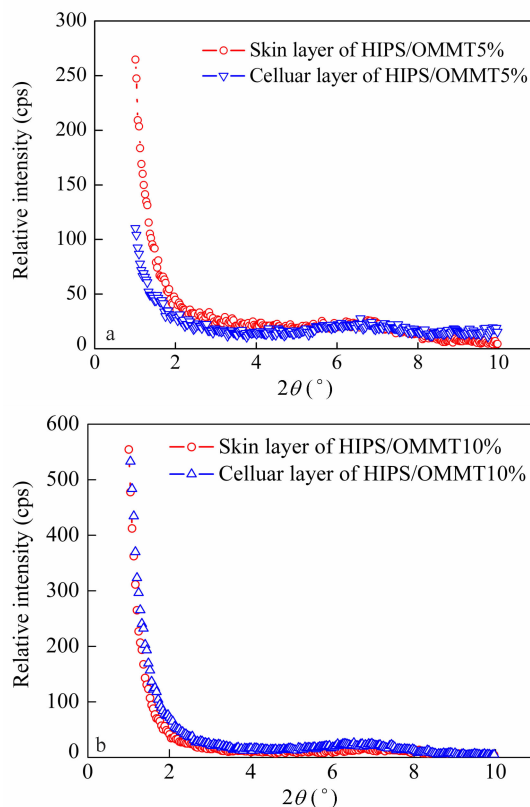


Fig. 8 XRD patterns of original HIPS/OMMT composites and each layer of fire residues at 180 s (a) HIPS/OMMT 5% and (b) HIPS/OMMT10%

2.5 复合材料炭层的硅酸盐纳米粒子网络结构特征

皮窝结构中存在大量硅酸盐组分,它们的微观分布状态必然影响炭层皮窝结构的形成,也影响阻燃的效果.本工作采用 XRD 方法对炭渣皮层和窝层中 MMT 片层的分布状态进行了比较分析.图 8 是复合材料燃烧至 180 s 时炭渣皮层和窝层的 XRD 分析图谱.由图 8 可见,炭渣皮层和窝层中看不到插层结构的特征衍射峰,说明在燃烧过程中插层结构已经破坏,在炭层中蒙脱土片层很可能主要是以剥离型的状态分散,然后聚合物被烧蚀后靠彼此吸附而聚集在一起的.另外,如图 9 所示,采用 SEM 对 HIPS/OMMT5% 复合材料炭渣的皮窝层进行高分辨率观察,可以发现在皮层及窝层中,硅酸盐片层似瓦片样聚集在一起,片层之间有一定的空隙,片层之间吸附聚集在一起形成网络结构.由这些图也可以看出,蒙脱土片层大部分是以单片的片层聚集在一起.由此可见,复合材料的微观结构在燃烧过程中发生了变化,其中原始的插层结构在燃烧过程中由于熔融体的扰

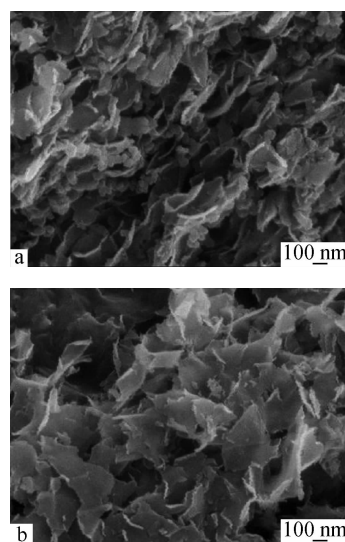


Fig. 9 SEM micrographs of skin and cellular layers of HIPS/OMMT5% composite at burning 180 s (a) skin layer and (b) cellular layer

动力作用而被进一步剥离,而复合物的熔体中聚合物分子遇高温分解挥发而留下硅酸盐片层和少部分碳质残留物,由于剥离的片层均为纳米级尺寸,片层经由自身的吸附聚集作用相互搭接形成

了纳米粒子网络结构. Kashiwagi^[13]等也曾用流变学研究间接证明这种网络炭层结构的存在. 由于这种网络炭层具有较紧密的堆集, 阻隔作用比较大, 应是插层复合材料降低可燃性的根本原因.

3 结论

(1) HIPS/OMMT 纳米复合材料燃烧时热释放速率的降低与其形成的炭渣结构有关, 在热释放速率的峰值以后形成了一种皮窝结构的炭层, 其中皮层比较薄但致密, 而窝层结构由无规聚集的炭层骨架和大量尺寸较大的空穴组成, 这些空穴虽然能降低保护层的阻气作用, 但另一方面显

著增加了炭层的厚度, 总体上增加了隔热作用.

(2) 燃烧过程中形成的皮层和窝层中主要组成成分是难以分解的硅酸盐和一定量较难分解的碳质物质, 在持续燃烧时, 这些较难分解的残渣物质大部分会分解掉, 留下主要是硅酸盐组分的炭渣, 因此形成了比较稳定的炭层, 对下层物质能起到较好的保护作用, 起到了阻燃作用.

(3) 皮层和窝层中硅酸盐组分主要是由剥离状态的硅酸盐片层在燃烧作用下聚集而成的, 它们彼此吸附聚集在一起形成纳米粒子网络结构, 具有较大的阻隔作用, 是此类复合材料阻燃的根本原因.

REFERENCES

- 1 Ray S S, Okamoto M. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(11): 1539 ~ 1641
- 2 Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga R E. *J Comp Mater*, 2006, 40(17): 1511 ~ 1575
- 3 Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B, Harris R, Manias E, Giannelis E P, Wuthenow M, Hilton D, Phillips S H. *Chem Mater*, 2000, 12: 1866 ~ 1873
- 4 Morgan A B. *Polym Adv Technol*, 2006, 17: 206 ~ 217
- 5 Zanetti M, Kashiwagi T, Falqui L, Camino G. *Chem Mater*, 2002, 14: 881 ~ 887
- 6 Morgan A B, Wilkie C A. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2007. 67 ~ 87
- 7 Gilman J W. *Applied Clay Science*, 1999, 15: 31 ~ 49
- 8 Zanetti M, Costa L. *Polymer*, 2004, 45: 4367 ~ 4373
- 9 Morgan A B, Harris R H, Kashiwagi T, Chyall L J, Gilman J W. *Fire Mater*, 2002, 26(6): 247 ~ 253
- 10 Bartholmai M, Scharfel B. *Polym Adv Technol*, 2004, 15: 355 ~ 364
- 11 Kashiwagi T, Mu M F, Winey K, Cipriano B, Raghavan S R, Pack S, Rafailovich M, Yang Y, Grulke E, Shields J. *Polymer*, 2008, 49: 4358 ~ 4368
- 12 Kashiwagi T, Harris R H, Zhang X, Briber R M, Cipriano B H, Raghavan S R, Avad W H, Shields J R. *Polymer*, 2004, 45(3): 881 ~ 891
- 13 Kashiwagi T, Du F M, Douglas J F, Winey K I, Harris R H, Shields J R. *Nature Mater*, 2005, 4: 928 ~ 933
- 14 Gilman J W, Harris R H, Shields J R, Kashiwagi T, Morgan A B. *Polym Adv Technol*, 2006, 17: 263 ~ 271
- 15 Scharfel B, Weiß H, Sturm H, Kleemeier M, Hartwig A, Vogt C, Fischer R X. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(12): 1581 ~ 1592
- 16 Fina A, Camino G. *Polym Adv Technol*, 2011, 22(7): 1083 ~ 1210
- 17 Bourbigot S, Gilman J W, Wilkie C A. *Polym Degrad Stab*, 2004, 84(3): 483 ~ 492

CHARACTERISTICS OF FIRE RESIDUES OF HIPS/OMMT NANOCOMPOSITES FORMED DURING CONE CALORIMETER TESTS

Mao-juan Bai, Yan Liu, Feng-yan Xiao, Jun Zhang

(Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract SEM, XRD and TGA were used to study the characteristics of fire residues of high-impact polystyrene/organic montmorillonite (HIPS/OMMT) nanocomposites formed during cone calorimeter tests, including residue cross-section morphology, montmorillonite platelet distribution, thermal stability and pyrolysis characteristics of the residues. The results show that the residue formed after the peak heat release rate (HRR) is composed of a thin and dense skin layer at the surface of the residue and a cellular layer beneath the skin layer. It is the skin-cellular layer structure that makes the residue layer perform a good insulation effect. XRD data and SEM observations show that the intercalated structure in the original nanocomposite is not found in the skin and cellular layers, while randomly distributed montmorillonite platelets aggregate and form a network-like structure. TGA analysis shows that both the skin layer and the cellular layer formed in the half burnt samples are mainly composed of montmorillonite with a certain amount of carbonaceous char, which not only form a protective layer, but also reduce the volatile due to the formation of carbonaceous components. Although the cellular layer is not as good as that of the skin layer in terms of permeability, the cellular layer considerably augments the thickness of the residue. It is the good combination of the skin and cellular layers that reduces the flammability of the nanocomposites.

Keywords HIPS, Flame retardance, Nanocomposite, Fire residue structure