

高抗冲聚苯乙烯/蒙脱土复合材料的阻燃性研究*

刘向峰¹ 张 军^{1**} 张和平²

(¹青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

(²中国科技大学火灾科学国家重点实验室 合肥 230026)

摘 要 用经十六烷基三甲基溴化铵有机化改性的蒙脱土(OMMT)与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)通过熔融插层法制备了 HIPS/OMMT 复合材料,用 X-ray 衍射技术对材料结构进行了表征,发现钠基蒙脱土(Na^+ -MMT)和有机蒙脱土的层间距分别为 1.51 nm 和 2.18 nm, HIPS/OMMT(5phr)复合材料中蒙脱土的层间距因聚合物大分子的插入扩大为 3.44 nm;而 HIPS 与 Na^+ -MMT 形成的复合材料的层间距与 Na^+ -MMT 的层间距相比却没有变化,表明未有机化处理土没有形成插层结构.锥形量热仪的研究结果表明 HIPS/OMMT 复合材料的热释放速率、质量损失速率以及生烟速率等燃烧特性参数均显著降低,具有较明显的阻燃性和抑烟性,而 HIPS/ Na^+ -MMT 非插层型复合材料只有在 Na^+ -MMT 很高填充量下(> 20 phr)才有一定阻燃效果.比较了铵盐对 HIPS 阻燃性的影响,结果表明铵盐自身的阻燃作用很小,主要是插层复合结构起阻燃作用.

关键词 高抗冲聚苯乙烯,有机蒙脱土,熔融插层,锥形量热仪,阻燃性

传统的高抗冲聚苯乙烯阻燃体系中往往含有卤素或其它有毒组分^[1],燃烧过程中会释放有毒气体,对人体、环境极为不利,而普通无机阻燃填料(如氢氧化铝)尽管没有卤化氢气体危害,却往往需要很高的填充量才能满足阻燃要求,对材料的加工性能、使用性能有负面影响.因此,开发阻燃效能高又不会过多牺牲材料其它性能且对环境友好的聚合物新型阻燃体系极为重要.聚合物层状硅酸盐插层复合阻燃材料与传统阻燃方法相比具有许多优点^[2,3].(1)添加量少、易加工成型、阻燃成本低;(2)不含卤素、磷等有害元素,不会对人体和环境造成危害;(3)不会增加燃烧生烟量和一氧化碳生成量;(4)阻燃性提高的同时对基体的负面作用较小,甚至还可能改善材料某些物理力学性能.聚合物插层复合主要有单体插层聚合、聚合物熔融插层以及聚合物溶液插层 3 种方法^[4],并已经开发出多种聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料^[5-7],近些年,其潜在的阻燃性研究也受到很大关注^[8-11].

本研究用十六烷基三甲基溴化铵作插层剂预先对蒙脱土进行有机化处理,然后通过熔融插层法制备了 HIPS/OMMT 复合材料,用 X-ray 衍射技术对插层结构进行了分析,采用基于耗氧原理的

锥形量热仪^[12]研究了 HIPS/OMMT 复合材料的阻燃性,并且结合燃烧残余物形貌分析探讨了蒙脱土插层对阻燃作用的影响.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

原材料包括钠基蒙脱土(Na^+ -MMT),浙江临安化工有限公司,阳离子交换容量(CEC)为 60~70 meq/100 g;十六烷基三甲基溴化铵,分析纯,上海埃彼化学试剂公司;高抗冲聚苯乙烯,PH-88,镇江奇美.

1.2 有机蒙脱土(OMMT)的制备

将 50 g Na^+ -MMT 悬浮于 1000 mL 水中,将其倒入 2 L 的烧瓶中,常温搅拌 1 h 后,置于 80℃ 的恒温水浴中搅拌,然后滴加过量的十六烷基三甲基溴化铵溶液,3 h 后抽滤、洗涤,并水洗至无 Br^- (用 AgNO_3 溶液检测无浅黄色沉淀),60℃ 下真空干燥 72 h,并研磨成 300 目的粉末,制成有机改性蒙脱土.

1.3 高抗冲聚苯乙烯/有机蒙脱土(HIPS/OMMT)复合材料的制备

将粒状的 HIPS 树脂在双辊塑炼机上塑化,温度控制在 $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$,然后按配方要求分别混入

* 2003-08-04 收稿,2003-09-25 修改稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50176021),国家重点基础研究专项经费资助项目(项目号 2001CB409600);** 通讯联系人

不同比例的有机蒙脱土,薄通 8 次,塑炼时间大约为 5 min.压片采用平板硫化机,模具的样品尺寸为 100 mm × 100 mm × 4 mm,在 160℃ 下模压 10 min,然后冷压 5 min.

1.4 表征与测试

1.4.1 X-ray 衍射(XRD) 为研究有机插层剂或聚合物插层前后蒙脱土层间距所发生的变化,用 D/MAX-YA 型阳极转靶 X 射线衍射仪记录扫描. CuK α . 辐射源(波长 $\lambda = 0.1542$ nm),石墨单色器,扫描范围 $2\theta = 1.5^{\circ} \sim 10^{\circ}$.

1.4.2 燃烧性能测试 用英国 FTT 公司的标准型锥形量热仪(Cone calorimeter)进行燃烧性能测试,主要研究材料的热释放速率(HRR)、质量损失速率(MLR)、生烟速率(SPR)以及质量变化,热辐射功率为 50 kWm $^{-2}$.

2 结果与讨论

2.1 样品结构表征

用 X-ray 衍射仪分别测试钠基蒙脱土(Na $^{+}$ -MMT)、有机蒙脱土(OMMT)、HIPS/OMMT 复合材料以及 HIPS/Na $^{+}$ -MMT 复合材料的 d_{001} 面衍射峰,如图 1 所示. 图 1 中曲线上的数字表示 X-ray 衍射峰对应的层间距,Na $^{+}$ -MMT 或 OMMT 后的数字表示相对于 100 g 树脂的质量份数. 应用 Bragg 定律—— $\sin\theta = \frac{\lambda}{2d}$ (式中 d 是硅酸盐之间的片层间距, θ 是半衍射角, λ 是入射 X 射线的波长)来计算相应的层间距,由图 1 可以看出,(1)Na $^{+}$ -MMT 在 5.85° 左右有明显的衍射峰,其相应的层间距为 1.51 nm,而 OMMT 的衍射峰向小角度偏移,在 4.05° 左右有非常强的衍射峰,层间距约为

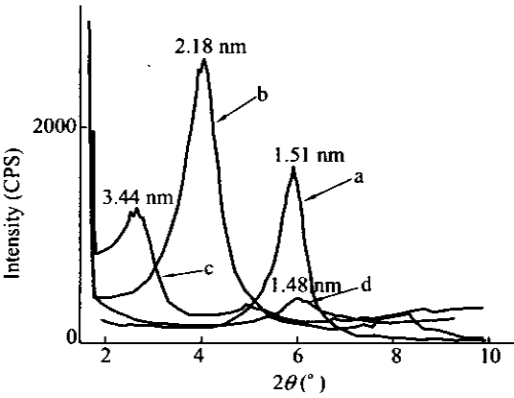


Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of Na $^{+}$ -MMT, OMMT, HIPS/OMMT and HIPS/Na $^{+}$ -MMT composites
a) Na $^{+}$ -MMT; b) OMMT; c) HIPS/OMMT5; d) HIPS/Na $^{+}$ -MMT5

2.18 nm,OMMT 层间距增大表明 Na $^{+}$ -MMT 经过有机化处理后,有机插层剂分子进入蒙脱土层间,使层间距变大.(2)与有机蒙脱土层间距(2.18 nm)相比,HIPS/OMMT5 复合材料的层间距扩大为 3.44 nm,说明聚合物大分子链插入了蒙脱土片层之间,因此层间距进一步增大.另一方面,在 1.5° ~ 10° 范围内出现明显的衍射峰,这一点也说明聚合物熔融插层过程中尽管大分子插入有机蒙脱土层间使层间距变大,但蒙脱土片层仍然保持着近程有序,大部分蒙脱土片层并没有被剥离分散在聚合物基体中而是形成插层型复合材料.(3) HIPS/Na $^{+}$ -MMT 复合材料的衍射峰出现的位置与 Na $^{+}$ -MMT 相比基本没有变化,层间距为 1.48 nm,说明聚合物大分子没有插入无机蒙脱土层间.这些结果可以由电镜观察结果进一步证实,图 2 是 HIPS/OMMT 复合物(a)与 HIPS/Na $^{+}$ -MMT 复合物

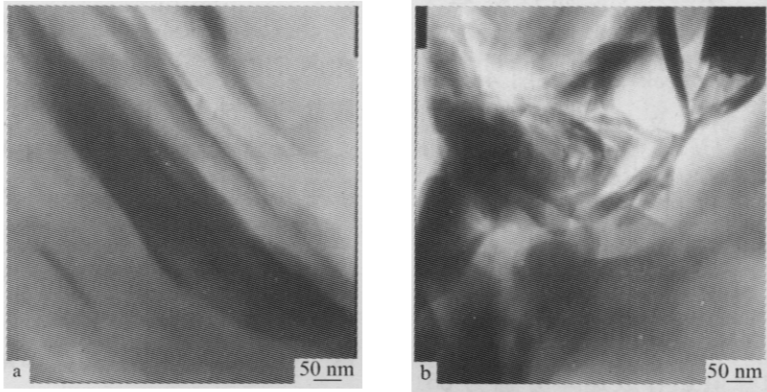


Fig. 2 Transmission electron microscope photographs of HIPS/OMMT composite (a) and HIPS/Na $^{+}$ -MMT composite (b)
a) HIPS/OMMT; b) HIPS/Na $^{+}$ -MMT

(b)的透射电镜照片,可见前者有清晰的明暗条纹,表明形成插层结构;后者呈现团曲状结构,表明未形成插层结构。

图 3 是 HIPS/OMMT 复合物中添加 3 phr、5 phr、10 phr OMMT 时的 XRD 测试结果,随着有机蒙脱土含量的增加,HIPS/OMMT 纳米复合材料的衍射角有所增大,蒙脱土层间距略有降低,并会在高衍射角区出现小的衍射峰,如 HIPS/OMMT3、HIPS/OMMT5、HIPS/OMMT10 纳米复合材料的衍射峰对应的层间距分别为 3.65 nm、3.44 nm、3.37 nm,这可能是随着 OMMT 含量增加,分散性有所下降影响插层效果的缘故。

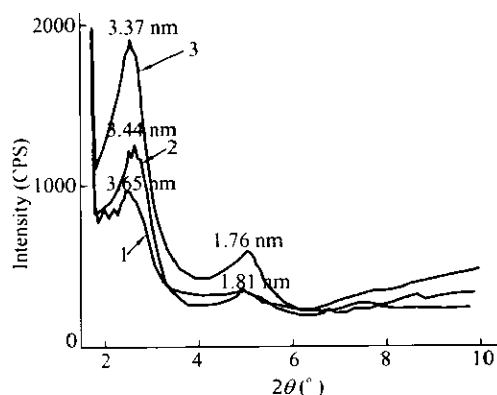


Fig. 3 The X-ray diffraction patterns of HIPS/OMMT nanocomposite containing 3 phr, 5 phr and 10 phr OMMT, respectively

1) HIPS/OMMT3; 2) HIPS/OMMT5; 3) HIPS/OMMT10

2.2 燃烧性能测试

采用锥形量热仪测试样品的燃烧性能,重点讨论热释放速率、质量损失速率以及生烟速率等燃烧特性参数的变化规律。

2.2.1 热释放速率 (HRR) 热释放速率 (HRR)被认为是火灾研究中最重要参数,其最大值为峰值热释放速率 (Peak HRR)。图 4 是纯 HIPS、HIPS/OMMT 复合材料及 HIPS/ Na^+ -MMT 复合材料的热释放速率曲线。从图 4 中可以看出, (1) HIPS/OMMT 复合材料与 HIPS 相比 HRR 或 Peak HRR 均有显著降低,并随 OMMT 含量的增加而不断降低,HIPS 的 Peak HRR 为 937 kWm^{-2} ,而 HIPS/OMMT3、HIPS/OMMT5、HIPS/OMMT10、HIPS/OMMT20 复合材料的峰值热释放速率分别为 661 kWm^{-2} 、 517 kWm^{-2} 、 448 kWm^{-2} 、 377 kWm^{-2} ,分别降低了 29.5%、44.8%、52.1%、59.8%,同时可以看出添加量超过 5 phr 后,下降幅度趋缓。(2)

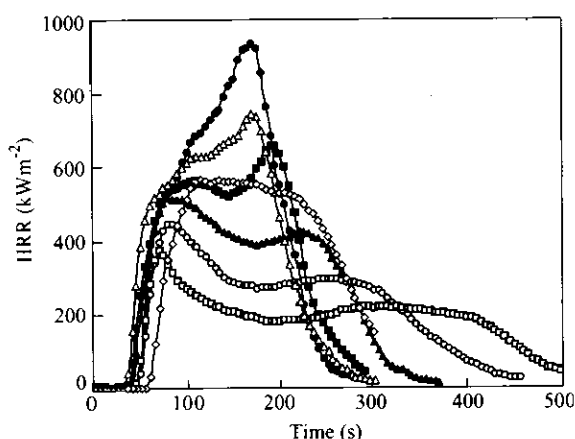


Fig. 4 Heat release rates of HIPS, HIPS/OMMT and HIPS/ Na^+ -MMT composites

● HIPS; ■ HIPS/OMMT3; ▲ HIPS/OMMT5; ○ HIPS/OMMT10;
□ HIPS/OMMT20; △ HIPS/ Na^+ -MMT5; ◇ HIPS/ Na^+ -MMT20

HIPS/ Na^+ -MMT 复合材料的热释放速率下降不明显,当 Na^+ -MMT 添加量高达 20 phr 时,Peak HRR 才有较明显的降低,但仍未达到仅添加 5 phr OMMT 时的阻燃效果,由此可知 Na^+ -MMT 本身起到的阻燃作用很小,在添加 5 phr 时大约可降低 Peak HRR10%。而在 HIPS/OMMT 复合材料中,由于插层的结果,聚合物大分子进入有机改性的蒙脱土片层之间,一方面,蒙脱土片层本身能阻隔层间聚合物分子的受热、分解、扩散直至燃烧,起到阻燃作用,另一方面,聚合物大分子的插层使有机蒙脱土能在纳米尺度上均匀分散在聚合物基体中,并且使聚合物与蒙脱土之间的结合作用增强。因此,这种材料燃烧时,表面易结成致密炭层,形成的碳层能阻隔燃烧热向未燃部分的反馈以及分解产物向火焰区的扩散燃烧,起到隔热、隔质作用,能够有效地降低材料的热释放速率,延缓材料的燃烧。为了检验胺盐本身对 HIPS 阻燃性的影响,将纯 HIPS、HIPS 与 5 phr OMMT 复合物(其中折合净含胺盐约 1 phr,蒙脱土 4 phr),HIPS 与 1 phr 十六烷基三甲基溴化铵混合物,HIPS 与 1 phr 十六烷基三甲基溴化铵和 4 phr Na^+ -MMT 混合物的热释放速率进行了比较,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,HIPS 中加 1 phr 胺盐时峰值热释放速率降低约 8%,说明胺盐对阻燃的贡献不大;不过 HIPS + 胺盐 + Na^+ -MMT 的体系的热释放速率有较明显降低,但降低程度仍小于 HIPS/OMMT 复合体系,表明 HIPS/OMMT 复合体系具有较明显阻燃性。就其原因还是插层结构起到了阻

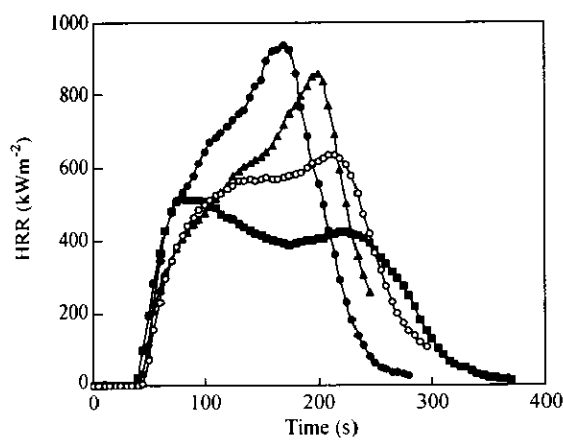


Fig. 5 Comparisons of heat release rates between the intercalated and non- intercalated composites
● HIPS; ■ HIPS/OMMT5; ▲ HIPS + ammonium salt(1phr); ○ HIPS + ammonium salt(1phr) + Na⁺-MMT (4 phr)

隔作用及促进燃烧过程中结炭造成的,而铵盐或蒙脱土自身对阻燃性的影响不大.HIPS + 铵盐 + Na⁺-MMT 型复合体系表现出一定的阻燃性,除铵盐和 MMT 各自的少量贡献加和外,可能同加工过程中会产生少量大分子插层有关.

2.2.2 质量损失速率(MLR) 质量损失速率(MLR)反映了聚合物材料在一定辐射强度下的热解速度和热解行为,也是反映材料阻燃性好坏的一个重要指标.图 6 是纯 HIPS、HIPS/OMMT 复合材料及 HIPS/Na⁺-MMT 复合材料的质量损失速率曲线.由图 6 可以看出,MLR 的变化规律与 HRR 的规律很相近,与 HIPS 相比,HIPS/OMMT 复合材料的质量损失速率明显降低,并且 OMMT 含量越大,质量损失速率降低越多;而 HIPS/Na⁺-MMT 复合材料的质量损失速率与 HIPS 相比仅略有下降,变化不甚明显.这表明聚合物大分子插层形成的 HIPS/OMMT 复合材料能使质量损失速率显著降低,也与蒙脱土片层的阻隔性及燃烧形成的炭层的隔热、隔质作用有关.

2.2.3 生烟速率(SPR) 锥形量热仪测定的纯 HIPS、HIPS/OMMT 复合材料及 HIPS/Na⁺-MMT 混合体系的生烟速率(SPR)结果如图 7 所示.可知,HIPS/OMMT 复合材料与 HIPS 相比生烟速率明显降低,并且随着 OMMT 添加量的增加,SPR 降低越明显,说明 HIPS/OMMT 复合材料不仅具有阻燃性,还具有抑烟作用.此外,HIPS/Na⁺-MMT 复合物的生烟速率曲线与 HIPS 相比几乎没有变化.

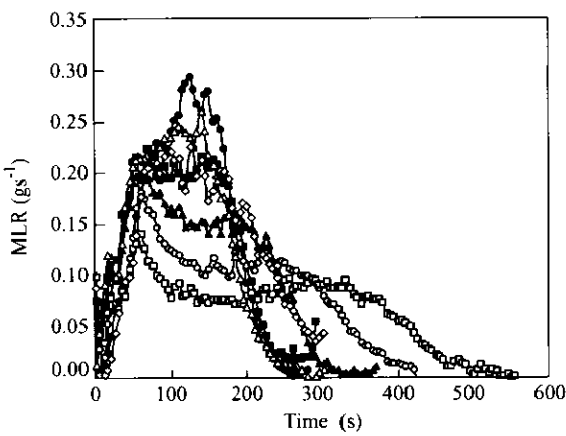


Fig. 6 Mass loss rates of HIPS, HIPS/OMMT and HIPS/Na⁺-MMT composites
● HIPS; ■ HIPS/OMMT3; ▲ HIPS/OMMT5; ○ HIPS/OMMT10; □ HIPS/OMMT20; △ HIPS/Na⁺-MMT5; ◇ HIPS/Na⁺-MMT20

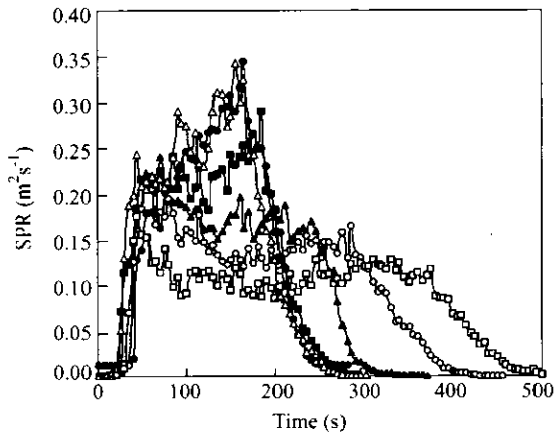


Fig. 7 Smoke production rates of HIPS, HIPS/OMMT and HIPS/Na⁺-MMT composites
● HIPS; ■ HIPS/OMMT3; ▲ HIPS/OMMT5; ○ HIPS/OMMT10; □ HIPS/OMMT20; △ HIPS/Na⁺-MMT5

2.3 燃烧残余物形貌分析

样品燃烧后残余物的形貌差别也很大.图 8 是 OMMT 不同添加量的 HIPS/OMMT 复合材料燃烧后残余物照片,标号 1 ~ 5 分别表示 HIPS 及 HIPS/OMMT3、HIPS/OMMT5、HIPS/OMMT10、HIPS/OMMT20 复合材料燃烧后的残余物,从照片中可以看出,HIPS 样品燃烧后在锡箔上没有任何残留,HIPS/OMMT 复合材料燃烧后却基本能保持其原本形状,结成厚且连续的炭层,并随着 OMMT 含量的增加,炭层愈致密.图 9 是插层型复合材料与非插层型复合材料燃烧后残余物形貌的比较,标号 1 ~ 3 分别表示纯 HIPS、HIPS/Na⁺-MMT5 混合物、HIPS/OMMT5 复合物样品燃烧后的残余

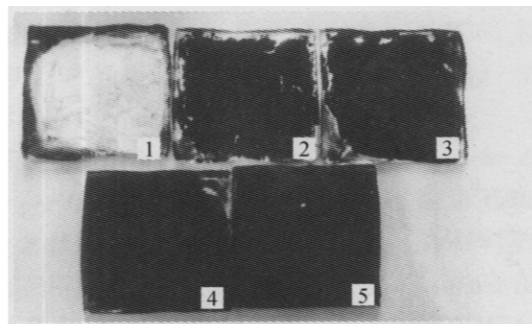


Fig. 8 Char residues of HIPS alone and HIPS/OMMT composites filled with different loading levels of OMMT

1) HIPS alone, 2) 3 phr, 3) 5 phr, 4) 10 phr, 5) 20 phr

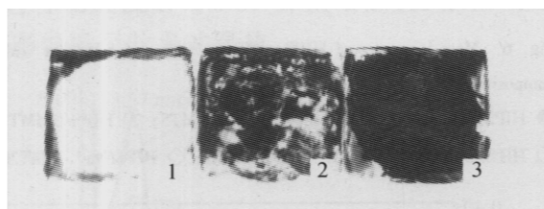


Fig. 9 Comparisons of char residues between the intercalated and the non-intercalated composites

1) HIPS alone, 2) 5 phr Na^+ -MMT, 3) 5 phr OMMT

物,可以看出 HIPS/ Na^+ -MMT 复合物燃烧后仅形

成以颗粒状分散的细小炭渣,而 HIPS/OMMT 插层复合材料燃烧后却生成了连续炭层,这也反映出插层结构促进成炭而导致阻燃性增加的原因。

2.4 阻燃机理探讨

通过以上对材料结构分析、燃烧性能的讨论以及燃烧残余物形貌的比较,可以认为有机蒙脱土填充的聚合物复合材料的阻燃机理是 Na^+ -MMT 经过插层剂(如本实验用十六烷基三甲基溴化铵)处理后,不仅使 Na^+ -MMT 层间原先的无机环境变为有机环境而且使蒙脱土的层间距扩大,有利于聚合物大分子的插入以及蒙脱土片层在聚合物基体中的分散。因此,大分子插层后,一方面蒙脱土会对层间大分子产生一定的阻隔作用,另一方面能够促使 HIPS/OMMT 复合材料燃烧表面形成炭层,炭层能够减少燃烧热向未燃部分的热反馈作用以及分解产物向火焰区的扩散,抑制了挥发物产生的速率,起到了良好的隔热、隔质作用和隔氧作用,从而能显著降低燃烧过程中的热释放速率、质量损失速率以及生烟速率,赋予材料较好的阻燃性和抑烟性。

REFERENCES

- 1 Ou Yuxiang(欧育湘). Application Flame Retardant Technology (实用阻燃技术). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002. 294 ~ 297
- 2 Gilman J W, Kashiwagi T, Lichtenhan J D. SAMPE Journal, 1997, 33(4): 40 ~ 46
- 3 Porter D, Metcalfe E, Thomas M J K. Fire Mater, 2000, 24: 45 ~ 52
- 4 Wang Xinyu(王新宇), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong(王佛松). Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 1999, 27(2): 1 ~ 5
- 5 Liu Limin(刘立敏), Qiao Fang(乔放), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能), Chen Guoqing(陈国庆). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (3): 304 ~ 310
- 6 Kawasumi M, Okada A. Macromolecules, 1997, (30): 6333 ~ 6338
- 7 Hasegawa N, Okamoto H, Kawasumi M, Usuki A. J Appl Polym Sci, 1999, 74: 3359 ~ 3364
- 8 Holly A, Stretz H K, Vanessa M D, Zhang Y. Polym Intern, 2001, 42(1): 50 ~ 51
- 9 Zhu Jin, Wilkie C A. Polym Intern, 2000, 49: 1158 ~ 1163
- 10 Gilman J W, Giannelis E P, Hilton D. Chem Mater, 2000, 12: 1866 ~ 1873
- 11 Liu Xiangfeng(刘向峰), Zhang Jun(张军), Lu Xiaodong(陆晓东), Wu Guobin(吴国斌). China Plastics (中国塑料), 2002, 12: 23 ~ 26
- 12 Babrauskas V. Fire Mater, 1984, 8: 81 ~ 94

STUDIES ON FLAME RETARDANCY OF HIPS/MONTMORILLONITE COMPOSITES

LIU Xiangfeng¹, ZHANG Jun¹, ZHANG Heping²

(¹ School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(² State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Sodium-montmorillonite (Na^+ -MMT) was organically modified by cetyltrimethyl-ammonium bromide. Using the organically modified montmorillonite (OMMT), a high impact polystyrene (HIPS)/OMMT composite was prepared by a melt intercalation method. X-ray diffraction patterns revealed that the spacing distances between the layers of the MMT were 1.51 nm for Na^+ -MMT, 2.18 nm for OMMT and 3.44 nm for HIPS/OMMT (at 5 phr) composite respectively while for the HIPS/ Na^+ -MMT (at 5 phr) composite the spacing was 1.48 nm, showing that the HIPS chains were intercalated into OMMT by the melt intercalation process. The cone calorimeter was used to assess the flammability of the HIPS/OMMT and the HIPS/ Na^+ -MMT composites. The results demonstrated that comparing to the pure HIPS the heat release rates (HRR), the mass loss rates (MLR) and the smoke production rates (SPR) for the HIPS/OMMT composites are all reduced dramatically, *e. g.* peak HRR of the HIPS/OMMT composite with only 5 phr OMMT decreases by 44.8%. In contrast, the properties of HIPS/ Na^+ -MMT composites changed only slightly except in cases of high loadings. Meanwhile, the HRR of the mixture of HIPS and cetyltrimethyl-ammonium bromide, and the HRR of the mixture of HIPS, cetyltrimethyl-ammonium bromide and Na^+ -MMT were also measured and compared. It was found that the ammonium salt alone did not reduce flammability of HIPS significantly. The flame retardant mechanism of the HIPS/OMMT composite was discussed based on the analyses of the cone calorimeter data and the burnt residues. It was concluded that the resulted flame retardancy of the composite was mainly due to the char layer which acted as both a barrier to mass transport of the degraded products and a thermal barrier to the feedback of the combustion heat. The study shows that the HIPS/OMMT composite is a promising environmental friendly flame retardant material.

Key words HIPS, Organic montmorillonite, Melt intercalation, Cone calorimeter, Flame retardancy