

金属氧化物对聚丙烯膨胀阻燃体系阻燃性能的影响^{*}

吴 娜 杨荣杰^{**} 郝建薇 刘国胜

(北京理工大学材料科学与工程学院 北京 10081)

摘 要 将 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 添加到聚磷酸铵(APP)和双季戊四醇(DPER)膨胀型阻燃聚丙烯(PP)体系中,采用氧指数(OI)、热分析(TGA)、热红联用(TG-FTIR)和扫描电镜(SEM),考察它们对膨胀阻燃体系的催化协同作用,探讨其作用机理.结果表明,3种金属氧化物在适量的添加下都可以提高体系的氧指数. TG 结果表明, Bi_2O_3 的加入可以提高膨胀炭层在高温时的热稳定性,增加高温时残余物的量;TG-FTIR 结果显示添加 Bi_2O_3 后,膨胀阻燃剂在热分解过程中,气体的释放过程发生了改变.膨胀炭层的 SEM 图表明, Bi_2O_3 可以改善膨胀炭层的形貌,提高炭层的隔热隔质性能. 0.1 wt% 的 Bi_2O_3 和 1 wt% 的纳米黏土复配用于膨胀阻燃体系中,可以在阻燃剂添加 20 份下,样品氧指数达到 28.3. 在阻燃剂添加 25 时,样品(3.2 mm)通过 UL-94 V-0 级. 0.1 wt% 的 Bi_2O_3 和 1 wt% 纳黏粘土的添加,还可以提高体系的力学性能.

关键词 聚丙烯, 膨胀型阻燃剂, 金属氧化物, 催化协同

以聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)复配膨胀阻燃剂阻燃聚丙烯(PP)是无卤阻燃 PP 的一个研究方向. 这个体系存在阻燃剂添加量大、吸湿、易析出的缺点. 添加各种催化协同剂,是提高膨胀阻燃剂阻燃效率、降低添加量的一种有效的手段^[1]. 过渡金属化合物可以提高膨胀阻燃体系的阻燃性能,近年来已经越来越为人们所重视,硼酸锌已经作为膨胀阻燃体系中常用的协同剂. Bourbigot 等采用分子筛作为 APP/PER 膨胀阻燃体系的催化剂,在最佳用量 1 wt% 时,可显著提高阻燃效果^[2]. Lewin 和 Endo^[3-5] 研究了锌、锰、铬、钼及铜等一系列金属化合物对于 APP/PER 体系的催化协同作用,其中 ZnO 在添加 1 wt% 时,氧指数可以从 26.5% 提高到 31.4%, MnO 在添加 2 wt% 时,氧指数最高可以达到 33.8%. Chen^[6] 将甲酸镍添加到 PP/APP/PER 体系中,当添加量在 2 wt% 和 3 wt% 时,样品氧指数提高了 8 个单位. Sb_2O_3 作为卤系阻燃剂协同剂的研究已经很多,但是主族金属化合物在膨胀阻燃剂中的应用却极少被关注.

本文采用双季戊四醇(DPER)作为膨胀阻燃剂的炭源,取代吸水性高的 PER^[7,8],选择第五主族的铋、锑及相邻的锡元素的金属氧化物作为 APP/DPER/PP 膨胀阻燃体系的催化剂,研究了这 3 种主族金属氧化物对膨胀阻燃 PP 体系阻燃性

能的影响规律,并进一步探讨了其作用机理.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP-T30S),大庆石化总公司;聚磷酸铵(APP,结晶 II 型),杭州捷尔思阻燃化工有限公司;双季戊四醇(DPER),栗阳市瑞阳化工有限公司;氧化铋(Bi_2O_3),氧化锑(Sb_2O_3),二氧化锡(SnO_2),分析纯.

1.2 试样制备

粉料在球磨机中磨细、混匀后,与聚丙烯一起通过螺杆挤出,造粒,注塑成所需测试样条.

1.3 测试方法

氧指数按 GB/T2406-93 进行测定,氧指数仪 Rheometric Scientific Ltd 制造. UL-94 垂直燃烧按 GB/T2406-93 进行测定,垂直燃烧测试仪由江宁制造的 CZF-2. 力学性能按照国家标准 GB/T 1040-92 测定,拉伸速率为 50 mm/min,拉力机为上海德杰仪器设备有限公司制造的 DXLL-5000. 热分析采用 NETZSCH 公司的 209 F1 型热分析仪,升温速率为 10 K/min,动态氮气气氛. 红外光谱仪是 Thermofisher 公司的 6700 型号. 采用 Leo14050 VP 扫描电镜对燃烧残炭进行形貌分析.

^{*} 2008-11-10 收稿,2009-03-10 修稿;^{**} 通讯联系人, E-mail: yryj@bit.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 Bi₂O₃、Sb₂O₃、SnO₂ 对膨胀阻燃 PP 氧指数的影响

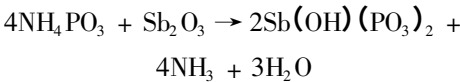
在保持 PP/APP/DPER 质量比(80/15/5)不变的情况下,考察 Bi₂O₃、Sb₂O₃ 和 SnO₂ 含量对体系氧指数的影响.表 1 给出了不同质量分数 Bi₂O₃ 的 PP/APP/DPER 膨胀阻燃体系的氧指数,不含金属氧化物的基本体系氧指数为 23.3%,当 Bi₂O₃ 加入量为 0.1 wt%时,氧指数达到最大 25.2%.在加入量大于 0.3 wt%,氧指数开始呈现下降趋势.表 2 给出了不同质量分数 Sb₂O₃ 的 PP/APP/DPER 膨胀阻燃体系的氧指数,当 Sb₂O₃ 加入量在 0.5 wt%时,氧指数达到最大 26.5%.表 3 给出了不同质量分数 SnO₂ 的 PP/APP/DPER 膨胀阻燃体系的氧指数,随着 SnO₂ 的添加,氧指数开始呈现上升趋势,当 SnO₂ 加入量在 0.3 wt%时,氧指数达到最大 25.3%,继续添加 SnO₂,氧指数呈现下降趋势.

从表 1 到表 3 显示,3 种金属氧化物对氧指数的影响有两个共同的特征,一是都在很低的含量时可以使氧指数提高 2~3 个单位,二是含量提高时氧指数又呈现下降趋势.3 种氧化物的作用的差别是,氧指数达到最大时,各氧化物的所需要的添加量不相同,其中 Sb₂O₃ 可以在相对宽一些的添加量范围使氧指数提高,提高的数值也较大.

Table 1 Oxygen index (OI) of intumescent flame-retardant (IFR) PP composites with different loadings of Bi₂O₃

Samples	PP (wt%)	APP (wt%)	DPER (wt%)	Bi ₂ O ₃ (wt%)	OI (%)
A-0	100	0	0	0	17.0
A-1	80	15	5	0	23.3
A-2	80	15	5	0.05	24.0
A-3	80	15	5	0.1	25.2
A-4	80	15	5	0.3	25.1
A-5	80	15	5	0.5	23.7
A-6	80	15	5	1	23.2

Lewin^[4] 和 Chen^[6] 都提出金属氧化物可以催化 APP 脱氨脱水的交联反应,形成桥键,尽管这些桥键的数量可能很少,但是能增加体系的稳定性,减少磷氧化物在燃烧过程中的挥发,使更多的阻燃元素留在凝塑相.以 Sb₂O₃ 为例,可以用下列反应式示意:



根据此反应金属氧化物的酸性大,有利于此反应.

Table 2 OI of IFR PP composites with different loadings of Sb₂O₃

Samples	PP (wt%)	APP (wt%)	DPER (wt%)	Sb ₂ O ₃ (wt%)	OI (%)
A-0	100	0	0	0	17.0
A-1	80	15	5	0	23.3
C-1	80	15	5	0.1	25.5
C-2	80	15	5	0.3	26.0
C-3	80	15	5	0.5	26.5
C-4	80	15	5	0.7	25.9
C-5	80	15	5	1	25.7

Table 3 OI of IFR PP composites with different loadings of SnO₂

Samples	PP (wt%)	APP (wt%)	DPER (wt%)	SnO ₂ (wt%)	OI (%)
A-0	100	0	0	0	17.0
A-1	80	15	5	0	23.3
B-1	80	15	5	0.1	24.4
B-2	80	15	5	0.3	25.3
B-3	80	15	5	0.5	24.9
B-4	80	15	5	1	24.1

表 4 给出了这 3 种金属氧化物的部分物化性能,可见 Sb₂O₃ 的电负性在三者中最大,即酸性大,利于聚磷酸链间交联.此外,Sb₂O₃ 熔点较低,能够较早以分子形式发挥阻燃协效剂作用,所以 Sb₂O₃ 可以在较宽添加量的范围内,使氧指数保持在比较高的值.

Table 4 Physical and chemical properties of Bi₂O₃、Sb₂O₃ and SnO₂

Metal oxides	Crystal style	Electrophilic power (eV)	Melting point (°C)
Bi ₂ O ₃	Ion crystalloid	2.02	825
Sb ₂ O ₃	Molecule crystalloid	2.05	656
SnO ₂	Not integral ratio, more Sn ion	1.96	1630

* Li H C, Fu B. Data abstracted from Applied Handbook of Chemistry (2006)

3 种主族金属氧化物使氧指数达到最大时的最佳添加量均在 1% 以下,这种差别可能与主族金属与过渡金属氧化物的物理化学性质有关,值得进一步研究.

2.2 Bi₂O₃ 与纳米黏土复配对膨胀阻燃聚丙烯性能的影响

纳米材料可以很大程度的降低体系的热释放

速率,提高体系的力学性能,上述研究表明少量 Bi_2O_3 的加入就可以提高体系氧指数,所以纳米黏土和 Bi_2O_3 复配应用于膨胀阻燃体系中.由表 5 可得,在 20 份阻燃剂下,添加 1 wt% 的纳米黏土和 0.1 wt% 的 Bi_2O_3 ,可以使体系的氧指数达到 28.3%,并且可以提高阻燃体系的力学性能.

表 6 给出了阻燃剂在不同添加量下对体系性能的影响.由表 6 可见,复配 1 wt% 的纳米黏土和 0.1 wt% 的 Bi_2O_3 可以在 25 份的阻燃剂添加量下,使 3.2 mm 厚的样品过 V-0 级,30 份的添加量下,使 1.6 mm 厚的样品过 V-1 级.并且体系的力学性能与纯 PP 相比,下降并不明显.0.1 wt%

Bi_2O_3 和 1 wt% 的纳米黏土的复配体系有很强的实际应用价值.

Table 5 Effect of IFR PP composites with loading of Bi_2O_3 and nanoclay on OI and tensile strength

Samples (%)	OI (%)	Tensile strength (MPa)
PP	17.0	34.3
PP/APP/DPER,80:15:5	23.3	29.7
PP/APP/D-PER/Nanoclay, 80:15:5:1	26.1	32.2
PP/APP/D-PER/Nanoclay/ Bi_2O_3 , 80:15:5:1:0.1	28.3	32.3

Table 6 Effect on IFR PP composites with different loadings of IFR, Bi_2O_3 and nanoclay on flame-retardant properties

Samples	OI(%)	UL-94		Tensile strength (MPa)
		3.2 mm	1.6 mm	
PP	17.0	No Rating	No Rating	34.3
PP/IFR,80:20	23.3	No Rating	No Rating	29.7
PP/IFR,70:30	28.4	V-2	No Rating	27.9
PP/IFR/Nanoclay/ Bi_2O_3 ,80:20:1:0.1	28.3	No Rating	No Rating	32.3
PP/IFR/Nanoclay/ Bi_2O_3 ,75:25:1:0.1	31.5	V-0	No Rating	30.2
PP/IFR/Nanoclay/ Bi_2O_3 ,70:30:1:0.1	34.2	V-0	V-1	28.8

纳米黏土在膨胀阻燃中的应用及机理已有很多文献报道^[9-11],而 Bi_2O_3 的应用机理却鲜有报道,需要进一步的研究.

2.3 Bi_2O_3 膨胀阻燃聚丙烯的热分解及成炭

图 1 为 PP 膨胀阻燃体系 TG 曲线. TG 曲线表明,聚丙烯膨胀阻燃体系的初始分解温度低于纯的聚丙烯,这是因为 APP 与 DPER 的反应温度比聚丙烯的初始分解温度低,并且会降解出有催化作用的磷酸. Bi_2O_3 的加入只是使体系最终的残炭略有增加.添加 1 wt% 的 Bi_2O_3 体系比添加 0.1 wt% 的 Bi_2O_3 体系的残炭要略多一些,但是,添加 1 wt% 的 Bi_2O_3 体系氧指数却有所下降,说明氧指数和成炭量之间并不是关联的.

将 PP/APP/DPER 及含 0.1% 和 1% Bi_2O_3 的 3 种样品切成极薄的小片,压在铝铂片上,放入马弗炉中,400℃加热 5 min,得到极薄的残炭层.

对 PP/APP/DPER 及含 0.1% Bi_2O_3 的样品,炭层的 SEM 照片如图 2 所示;对含 1% Bi_2O_3 的样品,由于炭层脆而易碎,未得到 SEM 照片.由图 2 可见,(a)图的表层膨胀炭孔较小,有些地方甚至没有明显的膨胀,底层的残炭气孔大且不均匀.(b)图的表层膨胀明显,底层的残炭气孔不论尺寸

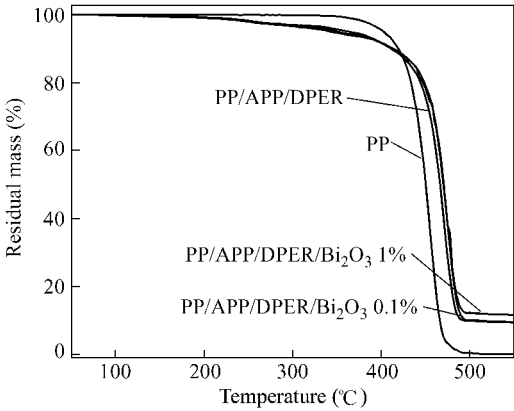


Fig. 1 TG curves for PP/APP/DPER and PP/APP/DPER/ Bi_2O_3

还是均匀性都要优于(a)图.这可能是因为 Bi_2O_3 加入后,可能促进了 APP 与 DPER 反应成炭,增加了炭层形成的速度和强度,可以包裹住更多的可燃气体,同时膨胀的炭层也有比较好的隔热作用.当 Bi_2O_3 添加量达到 1 wt%,炭层形成的速度过快,生成炭层的粒度较大,硬度大,与气体的释放速率不匹配,在气体的冲击下,可能会造成炭层破裂,降低隔质隔热效果,导致阻燃效果下降.

2.4 Bi_2O_3 催化 APP/DPER 阻燃剂的热降解机理分析

图 3 是 APP/DPER 和 APP/DPER/ Bi_2O_3 的热失

重分析曲线.从 TG 图中可以发现, Bi_2O_3 添加使热稳定性略有提高,高温时残炭略有增加. DTG 曲线表明两样品的失重分为三个阶段,其中第一、二阶段曲线很相近.表 7 给出了几个重要的热降解数据.由表 7 可见,添加有 Bi_2O_3 的膨胀阻燃剂的

第三个热失重阶段,也是最大的热失重峰对应温度后移,最大热失重速率降低.高温时的残炭也略有增加.从 TG 的结果来看, Bi_2O_3 似乎只影响体系第三阶段的反应,进而使残炭量有所增加.

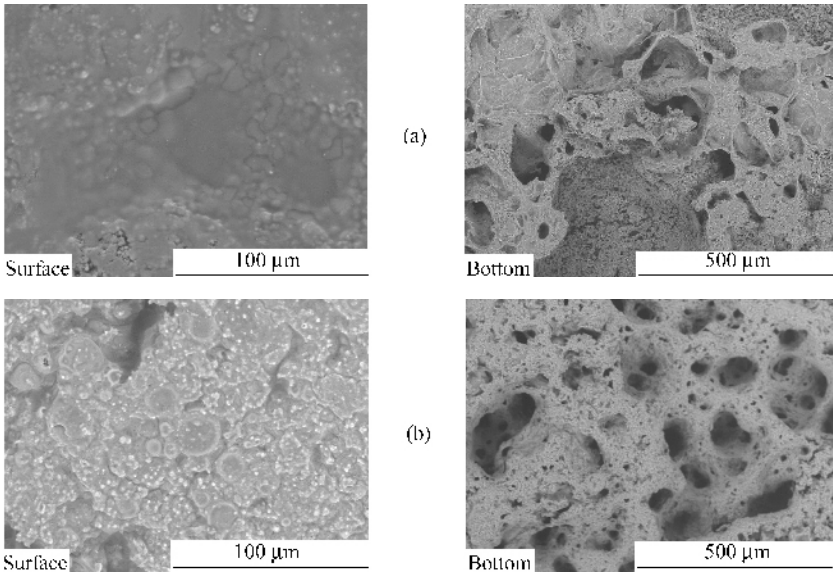


Fig. 2 Morphologies of burned char of intumescent flame-retardant PP with and without Bi_2O_3
a) PP/APP/DPER ; b) PP/APP/DPER/ Bi_2O_3 -0.1%

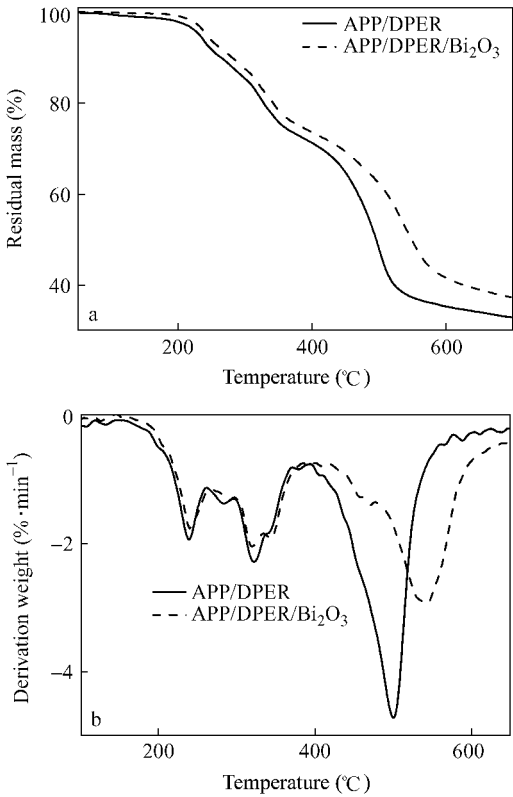


Fig. 3 TG (a) and (b) DTG curves for APP/DPER (3 : 1) and APP/DPER/ Bi_2O_3 -0.5%

图 4 为 APP 和 DPER 在未添加和添加 Bi_2O_3

两种情况下的 TG 曲线.由图 4 可得,添加少量的 Bi_2O_3 可以使 APP 在高温时的残余物量略有增加.而添加 Bi_2O_3 并不影响 DPER 的失重曲线,也没有增加在高温时的残渣.这说明 Bi_2O_3 的作用对象主要是 APP.

Table 7 TG and DTG data of APP/DPER and APP/DPER/ Bi_2O_3

Samples	T_p (°C) (temperature at maximal weight loss rate)	Maximal weight loss rate (%·min ⁻¹)	Residue at 700°C (%)
APP/DPER	500	4.7	32.9
APP/DPER/ Bi_2O_3	540	2.9	37.1

图 5 为阻燃剂 APP/DPER 和 APP/DPER/ Bi_2O_3 在热分析降解过程中,气相产物的红外谱图.相对应的产物列于表 8 中.由图 5 可见,APP/DPER 体系大概在 200℃ 时开始释放氨气,在 300℃ 左右达到最大值,然后迅速减少;但是添加 Bi_2O_3 的体系氨气的释放要比 APP/DPER 体系的迟一些,并且先达到最大值后慢慢减少.在这两个体系中,水的释放量随着温度的升高而缓慢增加.

在更高的温度下,APP/DPER 体系开始释放磷氧化物,而对于 APP/DPER/ Bi_2O_3 体系,磷氧

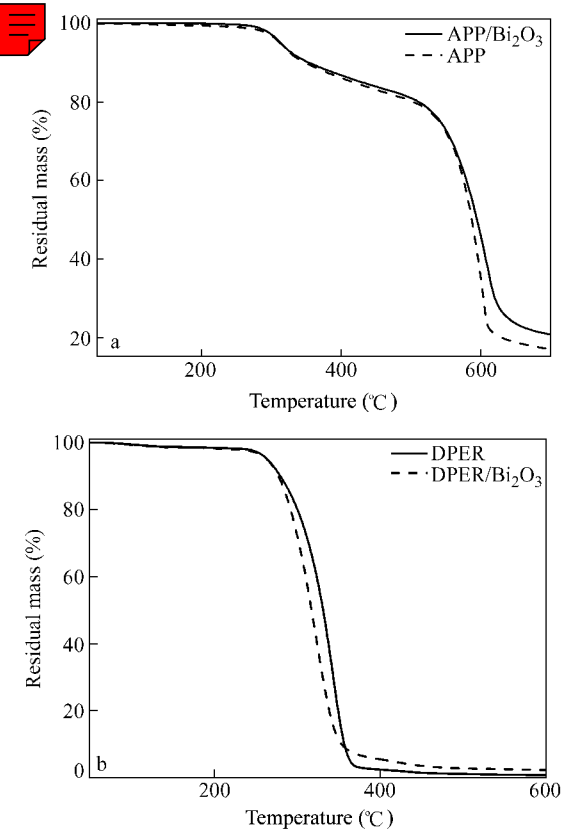
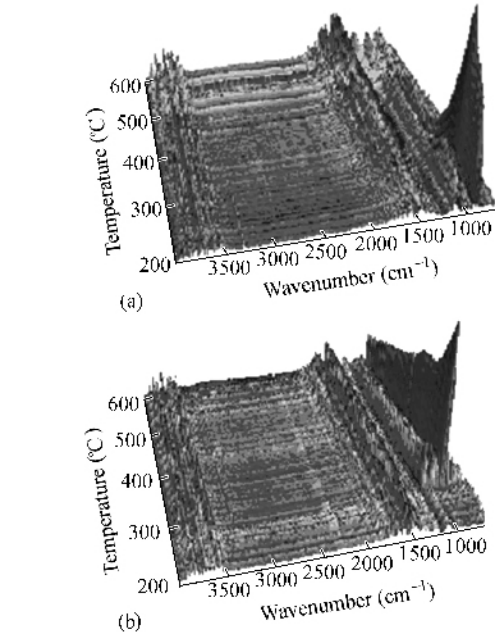


Fig. 4 TG curves for APP with or without Bi_2O_3 -0.7% and DPER with or without Bi_2O_3 -2%

化合物的峰出现的晚,并且强度也相对弱一些.表明 Bi_2O_3 增加了燃烧炭层的热稳定性,降低了其在高温下分解成磷氧化合物的量.



5 FTIR spectra of the gas products during the thermal degradation of APP/DPER with and without Bi_2O_3
a) APP/DPER ; b) APP/DPER/ Bi_2O_3

Table 8 Characteristic infrared absorbance bands and gaseous products by TG-FTIR

Absorbance bands (cm^{-1})	Products
930、960、1610、3320	NH_3
1300 ~ 2000、3500 ~ 4000	H_2O
1200 ~ 1300	Phosphorus oxide compounds

氨的短时快速释放,不利于形成均匀膨胀的炭层,而缓慢持续的释放则可能与熔体的黏度更好的相匹配,使炭层均匀,这也可能是导致图 2 中膨胀炭层形貌不同的主要原因. Bi_2O_3 的作用机理则可能是催化形成聚磷酸链交联结构及氨的吸附.

综上所述,在 PP/APP/DPER 阻燃体系中,阻燃剂在 190 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 的第一个热失重阶段,释放出氨气和水,生成炭层前体,此时聚丙烯已经处在熔融状态,气体的释放同时也提供了炭层前体向表面迁移的动力.在 300 ~ 370 $^{\circ}\text{C}$ 的第二个失重台阶,此时氨气的释放量开始减少,主要气体产物为水,这时炭层前体交联成立体网状的膨胀炭层.当温度进一步升高到 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上,所得到的炭层耐不住高温,开始分解为水和磷氧化合物,同时生成类石墨炭层.聚丙烯在 237 ~ 270 $^{\circ}\text{C}$ 时,分子量开始快速降低,在 380 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 时,迅速分解为气体,膨胀炭层在此时已经形成,可以有效的隔绝热的传递和抑制可燃气体的释放,有效地阻止燃烧的继续. Bi_2O_3 的添加,可以使生成的膨胀炭层更稳定,从而有效地提高体系的阻燃性能.

3 结论

(1)在 PP/APP/DPER 膨胀阻燃体系中,3 种金属氧化物在适量(0.05 wt% ~ 0.5 wt%)的添加都可以不同程度的提高体系的阻燃性能. (2) 0.1 wt% 的 Bi_2O_3 复配 1 wt% 的纳米黏土可以在阻燃剂添加量为 25 wt% 下,使 3.2 mm 厚的样品通过 UL-94 V-0 级. (3) Bi_2O_3 可以改变 APP/DPER 分解气体的释放过程,适量的添加可以改善膨胀炭层的形貌,更好的隔热隔质. (4) 适量 Bi_2O_3 的添加可以促进 APP/DPER 的成炭,增加炭层的热稳定性,减少形成的炭层在高温时的分解,提高残炭量.

REFERENCES

1 Brasm L, Bourbigot S. *Polym Mater Sci Eng*,2000,83 :112 ~ 113
2 Bourbigot S,Lebras M,Delobel R,Breant P,Tremillon J M. *Polym Degrad Stab*,1996,54 :275 ~ 287
3 Menachem L. *Polym Degrad Stab*,2005,88 :13 ~ 19,48 ~ 111
4 Menachem L,Endo M. *Polym Adv Technol*,2003,14 :3 ~ 11
5 Menachem L. *Polym Adv Technol*,2001,12 :215 ~ 222
6 Chen X C,Ding Y P,Tang T. *Polym Int*,2005,54 :904 ~ 908
7 Camino G,Costa L. *Polym Degrad Stab*,1984,7 :25 ~ 31
8 Camino G,Costa L. *Polym Degrad Stab*,1989,23 :359 ~ 376
9 Kozłowski R,Hassan M A. *Polym Plast Technol Eng*,2008,47 :902 ~ 909
10 Hu Y. *Energy Convers Manage*,2007,48 :462 ~ 469
11 Wang Z Y. *J Appl Polym Sci*,2007,103 :1681 ~ 1689

SYNERGISTIC EFFECT OF METAL OXIDES ON
INTUMESCENT FLAME-RETARDANT PP SYSTEMS

WU Na, YANG Rongjie, HAO Jianwei, LIU Guosheng
(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Three metal oxides, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 and SnO_2 , in different amounts were added into the polypropylene (PP)/ammonium polyphosphate (APP)/and di-pentaerythritol (DPER) to study their enhancing effects on the intumescent flame retardance (IFR). The flame retardance of the PP/IFR composites was tested by the oxygen index (OI). TG, TG-FTIR and SEM were used to study the decomposition processes of PP/APP/DPER, APP/DPER and single APP or DPER with Bi_2O_3 . The results showed that Bi_2O_3 , Sb_2O_3 and SnO_2 could increase the OI of PP/APP/DPER, and maximum OI values were found with increasing the amounts of the metal oxides. TG showed that Bi_2O_3 inhibited degradation of the APP/DPER at high temperatures and increased the charring; TG-FTIR indicated that the existence of Bi_2O_3 changed the release of NH_3 and phosphorous oxides in the degradation process. SEM showed that the 0.1 wt% Bi_2O_3 made the char of the PP/APP/DPER homogeneous. Adding 0.1 wt% Bi_2O_3 and 1 wt% nanoclay into the IFR PP, the value of OI could reach 28.3% with 20 wt% retardant; the UL-94 could reach V-0 with 25 wt% retardant. The mechanical properties of the IFR PP system also increased by adding retardant with 0.1 wt% Bi_2O_3 and 1 wt% nanoclay.

Keywords Polypropylene, Intumescent flame retardance, Metal oxides, Catalytic and synergistic effect