

SDS-LDH 与 CTAB-MMT 协同 APP 阻燃 P(BA-VAc) 的 对比分析*

赵春霞^{1, 2, 3} 彭 钢³ 刘白玲^{3**}

(¹ 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610500)

(² 西南石油大学新能源研究中心 成都 610500) (³ 中国科学院成都有机化学有限公司 成都 610041)

摘 要 通过极限氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL-94),对比分析了十二烷基硫酸钠改性双羟基氧化物(SDS-LDH)和十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱土(CTAB-MMT)协同聚磷酸铵(APP)对聚(丙烯酸丁酯-醋酸乙烯酯)(P(BA-VAc))胶膜阻燃效果的异同.当APP添加量为14.5 wt%,层状无机粒子引入量为0.5 wt%时,P(BA-VAc)/APP/SDS-LDH和P(BA-VAc)/APP/CTAB-MMT的最佳LOI值分别为30.5和30.1.通过热分析法(TGA)探讨了阻燃型复合材料的热降解行为.700℃时,P(BA-VAc)/14.5%APP/0.5%SDS-LDH比P(BA-VAc)/14.5%APP/0.5%CTAB-MMT的残留量高2.7%.采用扫描电镜(SEM)观察复合材料LOI测试后炭层微观形貌.与P(BA-VAc)/15%APP复合材料相比,P(BA-VAc)/14.5%APP/0.5%SDS-LDH和P(BA-VAc)/14.5%APP/0.5%CTAB-MMT燃烧后炭层的外表面更加致密,并且连续性更好.通过傅里叶变化红外(FTIR)和X-射线光电子能谱(XPS)对阻燃材料500℃热氧化炭层进行了分析.SDS-LDH和CTAB-MMT均可促进更多酯化反应和脱水反应发生;相比而言,SDS-LDH具有较好的催化协同成炭效果.

关键词 聚磷酸铵,醋酸乙烯酯,丙烯酸丁酯,阻燃,层状无机粒子

无机粒子与含磷或磷氮化合物协同对高分子材料具有良好的阻燃效果,已成为重要的阻燃剂体系.具有协同阻燃作用的无机粒子有金属氧化物^[1]、金属盐^[2,3]、金属氢氧化物^[4,5]、可膨胀石墨^[6,7]、碳纳米管^[8]以及层状无机化合物^[9,10].层状无机化合物以其特殊的结构成为重要研究对象.双羟基氧化物(layered double hydroxide, LDH)和蒙脱土(montmorillonite, MMT)是2种具有不同层板结构的层状无机粒子.LDH,即水滑石类化合物,是一种重要的新型无机功能材料,属于阴离子型黏土,层间有可交换的阴离子,本身带有微弱的碱性,煅烧后碱性增强.MMT又称微晶高岭土,为天然矿物质,层板结构形成过程复杂,层间具有可交换阳离子.之前的研究工作发现,LDH和MMT均可有效协同磷氮化合物阻燃高分子材料^[11,12].LDH和MMT层板组成不同,并且层间可交换离子所带电荷相反,有关这2种层状无机粒子与磷氮化合物协同后对同一高分子材料阻燃效

果以及机理的报道较少.这一问题的探讨对高分子材料的阻燃性能优化,具有一定的指导作用,值得探讨.

本文通过LOI和UL-94对比分析十二烷基硫酸钠改性双羟基氧化物(SDS-LDH)和十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱土(CTAB-MMT)协同聚磷酸铵(APP),对聚(醋酸乙烯酯-丙烯酸丁酯)(P(BA-VAc))阻燃效果的影响.通过SEM、FTIR以及XPS对P(BA-VAc)/APP/SDS-LDH和P(BA-VAc)/APP/CTAB-MMT两种阻燃材料燃烧炭层微观形貌以及高温热氧化炭层的主要成分进行了分析,以此为基础,对比分析SDS-LDH和CTAB-MMT在促进成炭过程的影响.

1 实验部分

1.1 原料

醋酸乙烯酯(VAc),工业级,四川维尼纶厂;丙烯酸丁酯(BA),工业级,四川维尼纶厂;壬基酚

* 2012-12-25 收稿,2013-04-27 修稿;中石化四川维尼纶厂研发项目(项目号CWKJC200811018)资助.

** 通讯联系人,E-mail:bluichem@hotmail.com

聚氧乙醚(TX-30),工业级,北京化学试剂有限公司;碳酸氢钠,分析纯,天津福晨化学试剂厂;过硫酸钾(KPS),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;聚磷酸铵(APP)工业级,四川同力试剂有限公司;十二烷基硫酸钠改性双羟基氧化物(SDS-LDH),实验室自制^[11];十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱土(CTAB-MMT),实验室自制^[12]。

1.2 原位共聚乳液制备

在四口烧瓶中加入 40 mL 蒸馏水、1.6 g TX-30 及 0.1 g 碳酸氢钠,边搅拌边升温至 70℃,待 TX-30 和碳酸氢钠溶解完全后加入 8 g BA-VAc 混合单体(共 40 g, $w(\text{BA}):w(\text{VAc})=25:75$)和 0.047 g SDS-LDH。单体预乳化 0.5 h 后,10 min 内加入 7 mL KPS-H₂O 溶液(0.01 g/mL, 20 mL)。当没有单体冷凝回流时,继续滴加剩余的单体和引发剂。投料完毕后,保温恒速反应 0.5 h 时缓慢升温至 80℃,反应 2 h 降温至室温,出料即得非离子型 P(BA-VAc)/SDS-LDH 共聚乳液。非离子型 P(BA-VAc)/CTAB-MMT 共聚乳液的制备过程与之相同,不再赘述。改变原位聚合时层状无机粒子用量,可以制备系列 P(BA-VAc)/无机粒子原位共聚乳液。不引入层状无机粒子制备的乳液为 P(BA-VAc)空白样。

1.3 阻燃乳液及胶膜制备

向 P(BA-VAc)共聚乳液、P(BA-VAc)/CTAB-MMT 以及 P(BA-VAc)/SDS-LDH 乳液中分别引入计算量 APP,得到 P(BA-VAc)/APP、P(BA-VAc)/APP/CTAB-MMT 和 P(BA-VAc)/APP/SDS-LDH 非离子型阻燃乳液。P(BA-VAc)共聚乳液、阻燃乳液、P(BA-VAc)/CTAB-MMT 以及 P(BA-VAc)/SDS-LDH 原位共聚乳液分别倒入模具中进行流延成膜。样品于室温下干燥 3~5 天后得到胶膜。真空干燥后用于性能测试。

1.4 表征与测试

采用 299-F1 型热分析仪(NATZSCH,德国)在空气和氮气氛围分别测试胶膜热性能,温度范围为室温约 700℃,升温速率 20 K/min,气体流速为 60 mL/min,样品用量约为 3 mg;用 HC-2C 型氧指数测定仪(上元分析仪器有限公司,中国南京)按照 GB/T2406-93 测试程序对样品进行燃烧性能测试,样品规格为(140 mm×52 mm×0.5(±0.02))mm,测试时先用 140 mm×38 mm 的 U 型试验夹固定好样品;用 CZF-2 型垂直燃烧仪

(上元分析仪器有限公司,中国南京)按 ASTM D3801 测试样条垂直燃烧等级,样品规格为(130 mm×13 mm×0.5(±0.02))mm;将燃烧炭层在真空镀膜仪上镀金 30 min 后,在 JEOL JSM-5900LV 型扫描电镜仪(SEM,日本)上观察、摄像,得到炭层微观形貌,测试电压 20 kV;将热氧化炭层研磨成细粉,KBr 压片,用 Nicolet 6700 型红外光谱仪(FTIR,美国)测试;XPS 使用英国 Kratos 公司的 XSAM800 多功能表面分析系统,AlK α (1486.6 eV)X 光枪,功率为 12 kV×15 mA,谱仪用 Au(BE Au_{4f}=84.0 eV)和 Ag(BE Ag_{3d}=386.3 eV)标样校正,数据采集、加工和处理系统采用 DS300 数据系统。

2 结果与讨论

2.1 燃烧性能分析

从表 1 中可以看到,非离子乳液聚合制备的 P(BA-VAc)材料 LOI 值为 19.6 属于可燃性材料,并且垂直燃烧没有级别。当只添加 APP 时,材料的 LOI 值由 19.6 提高到 27.2,燃烧性能改善明显,但是阻燃材料无法通过 UL-94 测试。P(BA-VAc)/APP/CTAB-MMT 的 LOI 值随 CTAB-MMT 引入量的增大呈先增大又逐渐减小的趋势,说明在 APP/CTAB-MMT 总量不变的情况下 CTAB-MMT 与 APP 有一最佳协同配比组成。在 0.1 wt%~0.7 wt% 用量范围内,P(BA-VAc)/APP/CTAB-MMT 均可通过 UL-94 的 V-0 级别。APP/SDS-LDH 和 APP/CTAB-MMT 协同体系的阻燃效果变化趋势相同。阻燃性能均随无机粒子引入量的增大呈先增大后逐渐减小的趋势。当 APP 和层状无机粒子含量分别为 14.5% 和 0.5% 时,P(BA-VAc)/APP/SDS-LDH 的 LOI 值为 30.5,而 P(BA-VAc)/APP/CTAB-MMT 的 LOI 值为 30.1。从表 1 可知,P(BA-VAc)/15.0% SDS-LDH 和 P(BA-VAc)/15.0% CTAB-MMT 的 LOI 值分别为 22.3 和 22.7。只添加改性无机粒子时,CTAB-MMT 的阻燃效果优于 SDS-LDH。与只添加 15.0% 层状无机粒子相比,P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 的 LOI 值分别提高了 36.8% 和 32.6%,可以推断层状无机粒子的阻燃协同效果与改性无机粒子本身结构有一定关系。相比而言,SDS-LDH 具有较好的协同阻燃效果。

Table 1 LOI and UL-94 test results of samples

Sample No.	Component ^a (wt%)		P (BA-VAc)/APP/SDS-LDH		P (BA-VAc)/APP/CTAB-MMT	
	APP	Layered particles	Flame retardancy		Flame retardancy	
			LOI (%)	UL-94	LOI (%)	UL-94
1	0	0	19.6	N. R.	19.6	N. R.
2	15.0	0	27.2	N. R.	27.2	N. R.
3	14.9	0.1	28.1	V-0	28.0	V-0
4	14.7	0.3	29.0	V-0	28.9	V-0
5	14.5	0.5	30.5	V-0	30.1	V-0
6	14.3	0.7	29.3	V-0	29.1	V-0
7	14.0	1.0	28.4	V-1	28.2	V-1
8	0	15.0 (SDS-LDH)	22.3	N. R	—	—
9	0	15.0 (CTAB-MMT)	—	—	22.7	N. R

^a APP (wt%) = APP/(P (BA-VAc) + APP + layered particles) × 100% , by mass; P (BA-VAc) is 85 wt% in each sample.

2.2 热降解行为

论文中对 P (BA-VAc) , P (BA-VAc)/15% APP, P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 和 P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 4 个样品的热降解行为进行了测试分析. 图 1(A) 为氮气氛围 TG 曲线. P (BA-VAc) 在氮气中的热降解主要集中在 300 ~ 500 ℃ 之间, 并且只有一个热分解阶段. 单独采用 APP 对 P (BA-VAc) 进行阻燃后, 材料的热分解分为明显的两段. 低于 408 ℃ 时, P (BA-VAc)/15% APP 的热降解速率大于纯 P (BA-VAc). 高于 408 ℃ 后, P (BA-VAc)/15% APP 经历一缓慢降解后趋于稳定, 并且残留量远高于 P (BA-VAc). 从表 2 可以发现, P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 和 P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 的初始分解温度 ($T_{initial}$) 均比 P (BA-VAc)/15% APP 降低约 6 ℃ , 最大热失重速率对应温度 (T_{max}) 分别降低 3.2 ℃

和 4.5 ℃ . 高温残留量有不同程度的增多, 500 ℃ 时 P (BA-VAc)/15% APP 的残留量为 22.6 wt% , 而 P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 和 P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 的残留量分别为 23.3 wt% 和 23.1 wt% . 这些结果说明, 改性无机粒子的引入促使阻燃材料中各成份的提前降解并发生化学反应, 利于高温阶段炭层的生成. 对比分析 SDS-LDH 和 CTAB-MMT 在基体中的作用效果可以发现, 在氮气氛围中二者对 $T_{initial}$ 和 T_{max} 的影响程度相近, 促进高温成碳的效果也相近. 500, 600 和 700 ℃ 时, P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 的残留量分别为 23.3 wt% , 21.7 wt% 和 21.1 wt% , 而 P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 的为 23.1 wt% , 21.7 wt% 和 21.2 wt% . 2 种改性无机粒子在氮气氛围中的催化协同成炭作用基本相同.

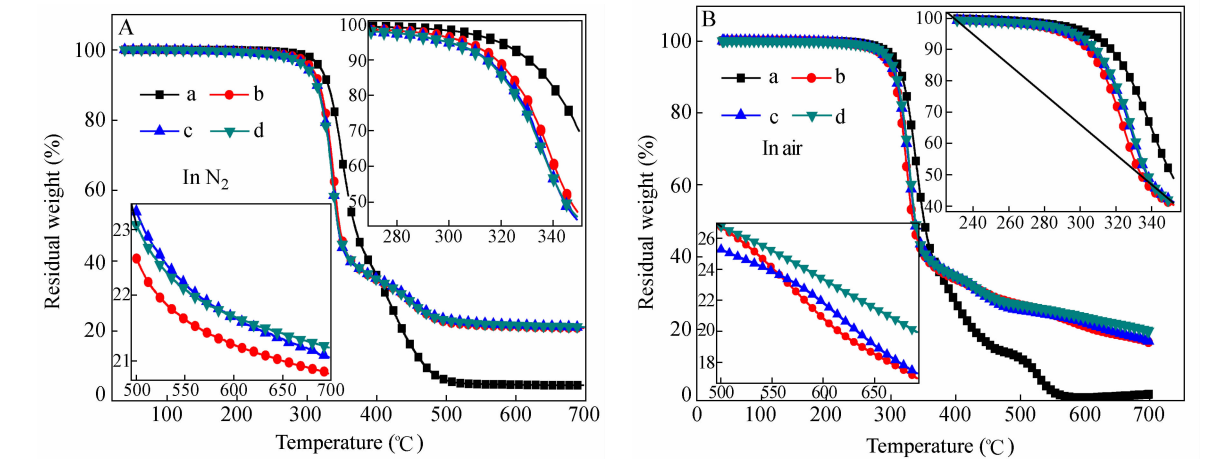


Fig. 1 TGA thermograms of samples in N₂ (A) and in air (B): (a) P (BA-VAc) , (b) P (BA-VAc)/15% APP, (c) P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT and (d) P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH

Table 2 Thermo-gravimetric analysis data of various samples^a

Sample	$T_{\text{initial}}^{\text{b}}$ (°C)		$T_{\text{max}}^{\text{c}}$ (°C)		Char residue (%)			
					600 °C		700 °C	
	N ₂	Air	N ₂	Air	N ₂	Air	N ₂	Air
P (BA-VAc)	319.0	305.4	349.4	340.4	4.8	1.0	4.6	1.0
P (BA-VAc)/15% APP	305.3	291.9	339.6	325.1	21.3	20.8	20.8	16.1
P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT	299.1	294.4	336.4	330.1	21.7	21.8	21.1	16.5
P (BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH	299.2	297.3	335.1	330.7	21.7	23.4	21.2	19.2

^a Heating rate: 20 K/min. ^b T_{initial} is the initial degradation temperature (temperature at 5% weight loss)^[13]. ^c T_{max} is the maximum-rate degradation temperature.

图 1(B)为空气氛围中样品的 TG 曲线. 在空气氛围中 P(BA-VAc)的热降解温度范围约为 300 ~ 560 °C,包括 1 个主要分解阶段和 2 个界线不明显的连续高温分解区域. 空气氛围与氮气氛围中的分解历程明显不同,说明氧气参与并影响了 P(BA-VAc)的热降解. 采用 APP 对 P(BA-VAc)进行阻燃后材料的 T_{initial} 降低了 13.5 °C, T_{max} 降低 15.3 °C. 500 °C 时 P(BA-VAc)和 P(BA-VAc)/15% APP 的高温残留量分别为 11.9 wt% 和 26.8 wt%, 并且热分解历程几乎为一段式. P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 的 T_{initial} 和 T_{max} 均比 P(BA-VAc)/15% APP 有一定程度的提高,其中 APP/SDS-LDH 协同体系提高程度较大. 但是,三元复合材料的 T_{initial} 和 T_{max} 远比纯 P(BA-VAc)的小. 层状无机粒子可以对空气中的氧气起到一定的阻隔效果,并且基体中的氢键作用力也可以在一定程度上延缓材料的初步热氧化. 但 APP 作为主体阻燃剂,开始热降解的酸性物质可以在较大程度上降低材料的 T_{initial} 和 T_{max} , 导致 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 的 T_{initial} 和 T_{max} 介于 P(BA-VAc)/15% APP 和 P(BA-VAc)之间. 空气氛围中 SDS-LDH 对阻燃材料热降解行为影响相对较大,尤其是对高温残留量的影响,600 和 700 °C 时, P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 的残留量分别为 23.4 wt%, 19.2 wt% 和 21.8 wt%, 16.5 wt%. 联系 LOI 测试结果可知, P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 具有相对较好的阻燃效果.

2.3 燃烧炭层微观形态

图 2 为 P(BA-VAc)/15% APP, P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 和 P(BA-VAc)/

14.5% APP/0.5% SDS-LDH 复合材料 LOI 测试后炭层 SEM 图. P(BA-VAc)/15% APP 阻燃材料燃烧后炭层外表面有许多被聚合物燃烧所产生气体或气流冲破的孔洞,并且从孔洞断面处可以看到,外表面较薄. P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 燃烧炭层外表面均为致密连续性结构. 与 P(BA-VAc)/15% APP 相比, P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 2 种材料燃烧后炭层内部结构膨胀程度更为明显. 联系 LOI 和 TG 测试结果可以推断, APP/CTAB-MMT 和 APP/SDS-LDH 阻燃剂体系对 P(BA-VAc)具有良好的协同阻燃效果. 这主要是由于主体阻燃剂 APP 作为酸源,可以有效降低聚合物的初始分解温度,加速其低温分解速率^[14]. 侧基脱除的小分子成为形成膨胀炭层的气源,聚合物初步热分解后的熔融体则为良好的碳源. 酸源、气源以及炭源是形成膨胀炭层的基础. 层状无机粒子可以参与膨胀炭层形成过程中的交联反应,从而提高炭层强度,增加炭层外表面致密性^[15]. 具有一定强度的炭层不仅无法被气体冲破,还可以最大程度上阻隔热质传递和氧气向材料内部的渗透,从而提高材料的阻燃性能.

2.4 热氧化炭层 FTIR 分析

图 3 为 P(BA-VAc)/15% APP, P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 材料 500 °C 热氧化炭层的红外谱图. P(BA-VAc)/15% APP 热氧化后, 3420 cm⁻¹处较宽的吸收峰对应氢键缔合作用下—O—H 的特征吸收. 甲基和亚甲基中 C—H 在 2980 cm⁻¹和 1450 cm⁻¹处的吸收峰几乎消失,说明聚合物基本完全分解. 从 1774, 1231, 1008 以及 746 cm⁻¹等处的特征吸收峰可以推断 P(BA-

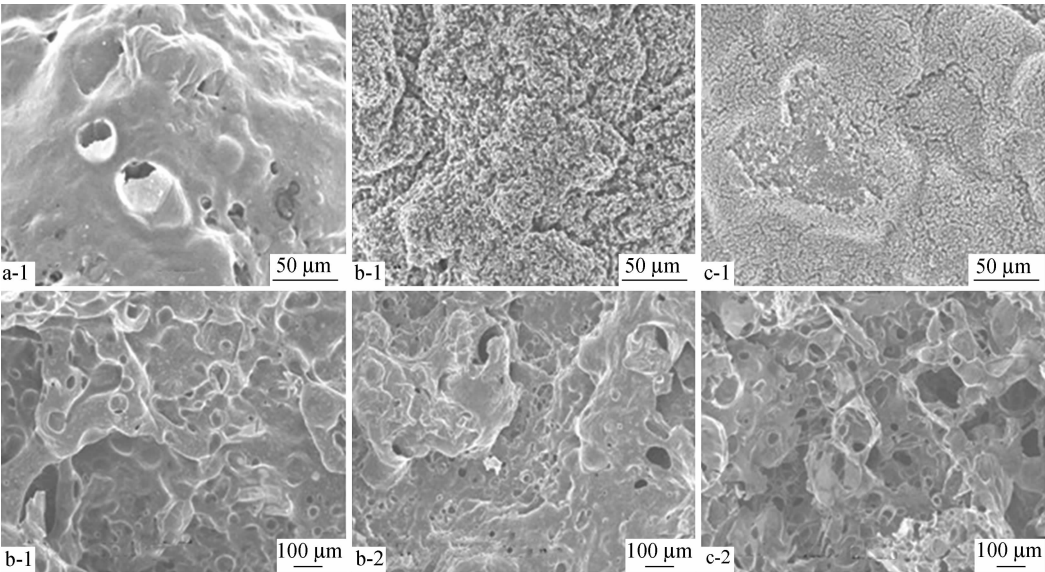


Fig. 2 SEM images of char residues after LOI test: (a-1), (b-1) and (c-1) out surface of P(BA-VAc)/15% APP, P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT and P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH; (a-2), (b-2) and (c-2) inner structure of P(BA-VAc)/15% APP, P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT and P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH

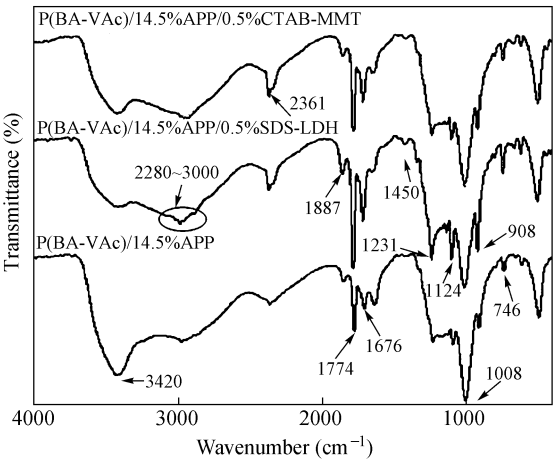


Fig. 3 FTIR spectra of residues from composites treated for 5 min at 500 °C

VAc)/15% APP 样品热氧化后,炭层中含有芳香化合物,脂肪类磷酸酯以及芳香磷酸酯等。采用层状无机粒子协同阻燃后,在红外谱图中仍可以观察到甲基和亚甲基中 C—H 在 2980 和 1450 cm⁻¹ 处的特征吸收。同时,在 2362 cm⁻¹ 处存在 CO₂ 中 C=O 较强的吸收峰。在层状无机粒子的协同作用下炭层在 1231,1089 以及 908 cm⁻¹ 等处得特征吸收峰强度均强于 P(BA-VAc)/15% APP。上述分析结果说明,层状无机粒子可以促进阻燃材料各成分交联反应,在炭层中形成较大稳定含磷芳香交联物。对比 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5%

SDS-LDH 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 阻燃材料炭层红外谱图可以知道,P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 热氧化炭层在 1774,1676 和 1231 cm⁻¹ 等处的特征吸收峰强度明显强于 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT,这说明经 SDS-LDH 催化协同后炭层中羰基以及含磷结构较多,从而可以推断 SDS-LDH 催化协同效果优于 CTAB-MMT。

2.5 热氧化炭层 XPS 分析

表 3 给出了热氧化下炭层中各元素的百分含量。经 CTAB-MMT 和 SDS-LDH 协同阻燃后,材料 400 °C 热氧化炭层中 O 元素的百分含量比明显降低,由 53.72% 分别降低到 52.41% 和 46.48%,说明层状无机粒子可以明显提高材料的抗氧化能力,其中 SDS-LDH 的作用效果远强于 CTAB-MMT。P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 炭层中 C 的含量分别比 P(BA-VAc)/15% APP 提高了 5.0% 和 15.7%。一般认为炭层中碳占的百分数越大,单位炭层中碳的含量越高并且交联程度越好,炭层的强度就越大。P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 磷含量最低,可能是材料在这一温度氧化过程中形成相对较多的 PO·和 PO₂·,这种含磷自由基随气流逸入空气中损失掉了。测试结果中 N 元素含量的不同,可能是由于 MMT 经过铵盐改性。

500 ℃热氧化炭层中 O 和 C 的变化趋势与 400℃相似,说明在继续热氧化过程中 SDS-LDH 对材料仍有较好的抗氧化能力,并且所形成的炭层强度较大.对同一样品的不同热氧化温度炭层对比分析后可以发现,随着热氧化温度的提高,P(BA-VAc)/15% APP炭层结构中 C 和 P 的相对含量降低. P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT 和 P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH 协同阻燃体系炭层中 C 的相对含量降低,而 P 的

相对含量有较大幅度的提高.这说明在较高温度下,层状无机粒子可以有效促进较多 APP 参与成炭过程.500 ℃3 种样品热氧化炭层中 N 的含量相近,说明材料中大部分含氮基团以气体形式逸入空气中.上述结果说明,SDS-LDH 和 CTAB-MMT 在协同催化成炭时,交联成炭过程中发生的反应基本相同,只是存在反应程度上的差异,从而引起炭层中各元素含量以及化学环境的不同.

Table 3 Several element contents in different charred layers

Sample	400 ℃				500 ℃			
	O (%)	C (%)	P (%)	N (%)	O (%)	C (%)	P (%)	N (%)
P(BA-VAc)/15% APP	53.72	32.86	12.83	0.59	53.91	33.32	12.26	0.51
P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT	52.41	34.50	11.91	1.19	50.16	34.15	15.07	0.62
P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH	46.48	38.02	14.51	1.00	46.38	37.95	15.10	0.57

3 结 论

采用 TX-30 为乳化剂,制备了 P(BA-VAc), P(BA-VAc)/CTAB-MMT 和 P(BA-VAc)/SDS-LDH 非离子乳液. APP/CTAB-MMT 和 APP/SDS-LDH 催化协同阻燃剂体系均能有效提高 P(BA-VAc)的阻燃性能.层状无机粒子不仅催化协同 APP 与 P(BA-VAc)之间的交联反应提高生产炭层重量,还可以有效增加炭层强度和外表面的致

密性. SDS-LDH 和 CTAB-MMT 的加入可以促进 P(BA-VAc)碳链与 APP 的交联反应,提高磷元素在阻燃 P(BA-VAc)热降解残留物中的含量,在材料脱水炭化过程中提高体系的成炭率并使高温阶段炭层增多.同时,层状无机粒子的存在使炭层结构更加稳定.相比而言,SDS-LDH 具有更好的催化协同成炭效果.综合材料热性能和燃烧性能可推断,层状无机粒子和 APP 对 P(BA-VAc)的阻燃机理主要是固相协同成炭阻燃机理.

REFERENCES

1 Li Y T, Li B, Dai J F, Jia H, Gao S L. Polym Degrad Stab, 2008, 93: 9 ~ 16

2 Costa L, Luda M P, Trossarelli L. Polym Degrad Stab, 2000, 68: 67 ~ 74

3 Zhang P, Song L, Lu H D, Hua Y, Xing W Y, Ni J X, Wang J. Polym Degrad Stab, 2009, 94: 201 ~ 207

4 Chang Z H, Guo F, Chen J F, Yu J H, Wang G Q. Polym Degrad Stab, 2007, 92: 1204 ~ 212

5 Fei G X, Liu Y, Wang Q. Polym Degrad Stab, 2008, 93: 1351 ~ 1356

6 Zhang P, Hua Y, Song L, Ni J X, Xing W Y, Wang J. Sol Energ Mat Sol C, 2010, 94: 360 ~ 365

7 Ye L, Meng X Y, Ji X, Li Z M, Tang J H. Polym Degrad Stab, 2009, 94: 971 ~ 979

8 Gu X J, Huang X B, Wei H, Tang X Z. Eur Polym J, 2011, 47: 903 ~ 910

9 Ye L, Qu B J. Polym Degrad Stab, 2008, 93: 918 ~ 924

10 Zhao C X, Liu Y, Wang D Y, Wang D L, Wang Y Z. Polym Degrad Stab, 2008, 93, 7: 1323 ~ 1331

11 Zhao C X, Peng G, Liu B L, Jiang Z W. J Polym Res, 2011, 18: 1971 ~ 1981

12 Zhao C X, Sun Z, Liu B L, Peng G, Niu J L. J Macromol Sci B, 2012, 51: 1089 ~ 1099

13 Guo Deming(郭德明), Jing Xinke(敬新科), Wu Jianing(吴嘉宁), Ou Yingqing(欧影轻), Zhai Feiyu(翟飞玉), Chen Li(陈力), Wang Yuzhong(王玉忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (9): 1042 ~ 1046

14 Zhang Yankui(张延奎), Wu Kun(吴昆), Zhang Ka(张卡), Wei Xurui(魏续瑞), Shen Minmin(沈敏敏), Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (7): 759 ~ 765

15 Lin J S, Liu Y, Wang D Y, Qin Q, Wang Y Z. Ind Eng Chem Res, 2011, 50: 9998 ~ 10005

A COMPARISON ON THE SYNERGISTIC FLAME-RETARDANT EFFECTS OF SDS-LDH AND CTAB-MMT WITH APP ON P(BA-VAc)

Chun-xia Zhao^{1,2,3}, Gang Peng³, Bai-ling Liu³

(¹State Key Lab of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610050)

(²New Energy Center, Southwest Petroleum University, Chengdu 610050)

(³Chengdu Organic Chemicals Co. LTD., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract A careful comparison on the synergistic flame retardant effect of sodium dodecyl sulfate modified layered double hydroxide (SDS-LDH) and hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified montmorillonite (CTAB-MMT) with ammonium polyphosphate (APP) on poly(butyl acrylate-vinyl acetate) (P(BA-VAc)) has been done based on the results of limiting oxygen index (LOI) and vertical burning test (UL-94). P(BA-VAc)/APP/SDS-LDH and P(BA-VAc)/APP/CTAB-MMT owned the highest LOI value at 30.5 and 30.1, respectively, when APP content is 14.5% and layered particle content is 0.5% in flame retardant composites. Thermal degradation behaviors of flame retardant composites were investigated through thermogravimetric analysis (TGA). The amount of char residues of P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH at 700 °C was 2.7 percentage points higher than that of P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT. Morphologies and microstructures of residues generated during LOI test were investigated by scanning electron microscopy (SEM). P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% SDS-LDH and P(BA-VAc)/14.5% APP/0.5% CTAB-MMT had more continuous and compact char layer than that of P(BA-VAc)/15% APP. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to determine the composition of the residues formed by thermal oxidation at 500 °C. SDS-LDH and CTAB-MMT could promote more esterification and dehydration during the combustion of flame retardant composites. SDS-LDH had a little better synergistic flame retardant effect with APP on char formation.

Keywords Ammonium polyphosphate, Vinyl acetate, Butyl acrylate, Flame retardance, Layered inorganic particles