

聚丙烯/阻燃剂填充聚丙烯交替层状复合材料的 阻燃及力学性能研究*

高万里 陈宝书 沈佳斌** 郭少云**

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 利用微层共挤出技术制备得到不同层数(2、4、16 和 64 层)的聚丙烯(PP)/阻燃剂(IFR)填充 PP (PPFR)交替层状复合材料,研究了层数改变对复合材料阻燃和力学性能的影响.偏光显微镜观察发现,PP 层与 PPFR 层沿层状样品的厚度方向交替排布,层界面则随着层数的增加而增多.非等温结晶测试结果显示,界面的增多使更多的 IFR 可以分布在层界面附近,使整个层状复合体系表现出越来越接近传统 IFR 填充体系的异相成核结晶行为,表明 IFR 的分布可以通过层数的调节进行调控.垂直燃烧、极限氧指数(LOI)以及微型量热测试结果表明,层数提高可以有效提高复合体系自熄能力,显著降低热释放速率.与 2 层试样相比,64 层试样的 LOI 从 19.5 提高到了 25.而拉伸性能测试结果显示,随着层数增加,复合材料的拉伸强度变化较小,但断裂伸长率显著提高.

关键词 聚丙烯, 阻燃剂, 多层分布, 阻燃性能, 力学性能

添加阻燃剂是高分子材料阻燃改性的常用方法.但研究发现,为了达到阻燃要求,制品中往往需要加入大量阻燃剂,这不仅可能带来成本的提高,还可能导致材料加工性能和力学性能的恶化^[1].因此,如何降低阻燃剂用量,提高其阻燃效率对塑料阻燃制品的开发和应用具有重要的理论和现实意义.

目前,除了优化阻燃剂配方^[2-10]及设计含有阻燃链段的新型高分子链结构^[11],调节其在聚合物基体中的分散^[12]也是一种有效的方法.普遍认同的观点是良好的分散有利于增大阻燃剂对基体的保护范围,从而避免因阻燃剂的局部缺失导致整个体系阻燃性能的下降^[13].例如,Lin 等^[14]通过对阻燃剂进行表面改性,提高了阻燃剂在聚丙烯(PP)基体中的分散性,从而使复合材料的阻燃性能显著提高.而 Isitman 等^[15]则通过在复合体系中引入无机粒子(如片状黏土、碳纳米管等)实现了阻燃剂在基体中的均匀分散.然而,阻燃剂的无规分布也将引发银(裂)纹在基体中的扩散,最终带来整个复合体系力学性能的恶化.因此,实现阻燃剂在聚合物基体中的选择性分布被认为是未

来设计和制备兼具优异阻燃和力学性能复合材料制品的重要方向.但由于传统方法较难实现或难以调控阻燃剂在基体中的分布,因而,相关工作仍鲜有报道.

近年来,本课题组自主开发了一种微层共挤出技术.该技术是在传统共挤出口模处安装若干层倍增器(LME),利用其对熔体的分层和叠合作用形成具有 A/B 型交替多层结构的复合材料.因此,只需将填料选择性分散在 A(或 B)相中,就可以制备得到阻燃剂填充层与纯聚合物层交替排布的复合材料制品,从而实现阻燃剂在聚合物基体中的层状分布.而通过调节 A、B 组分的挤出速率以及 LME 个数,可以改变挤出制品的层数和层厚比,从而达到有效调控填料粒子在基体中分布的目的.前期研究发现:与均匀分散体系相比,无机粒子在聚合物基体中的层状排布使复合体系具有更优异的力学性能^[16],这为制备兼具优异阻燃和力学性能的复合材料制品提供了可能.同时,该方法也为阻燃剂层状分布体系的阻燃机理研究提供了理想模型.

本文利用实验室自行设计的微层共挤出装

* 2014-01-16 收稿,2014-03-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 51203097, 51227802, 51121001)和四川省应用基础研究项目(项目号 2013JY0020)资助.

** 通讯联系人,E-mail:shenjb@scu.edu.cn;nic7702@scu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14015

置,制备了 2、4、16 和 64 层膨胀型阻燃剂 (IFR) 填充 PP (PPFR) 与纯 PP 交替排列的多层复合材料. 研究了层数变化对体系阻燃、力学等性能的影响,并提出了阻燃剂层状分布体系的阻燃机理.

1 实验部分

1.1 主要原料

PP (T30S, 均聚), 熔体流动速率 3.2 g/10min (230 ℃, 2.16 kg), 密度 0.899 g/cm³, 中国石油兰州石化公司生产; IFR (6000-1), 磷系阻燃剂, 磷质量分数 ≥ 16%, 分解温度 ≥ 260 ℃, 东莞道尔有限公司.

1.2 PP/PPFR 交替层状复合材料的制备

PPFR 母粒的制备过程是将 PP 和 IFR 经过

双螺杆挤出机进行熔融共混后造粒得到, 其中 IFR 的含量为 28.6 wt%, 挤出机各段温度为 165、185、200 和 195 ℃.

PP/PPFR 多层复合材料的制备过程是将 PP 和已制备得到的 PPFR 母粒分别加入到图 1 中所示的微层共挤出装置的二台挤出机 (A、B) 中, 通过改变 LME (D) 个数 (0、1、3、5), 制备得到 PP/PPFR 层厚比为 1/1 的多层样品, 层数分别为 2、4、16 和 64. 挤出机的各段温度为 165、185、200 和 200 ℃, 共挤口模温度为 200 ℃. 需要说明的是 IFR 在 PPFR 层中的含量为 28.6 wt%, 但在整个层状复合材料中的含量为 15.4 wt%, 且其含量不随层数变化而变化. 微层共挤出装置详细的工作原理已在前期的工作中报道^[17].

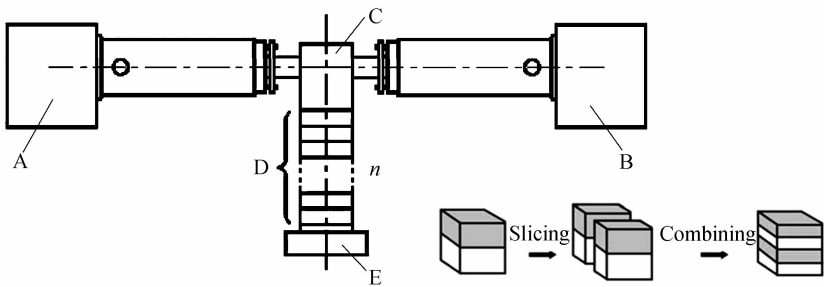


Fig. 1 Schematic of layer-multiplying coextrusion system; (A), (B) single screw extruder, (C) coextrusion block, (D) layer multiplying elements (LMEs) and (E) die

1.3 测试与表征

1.3.1 偏光显微镜测试 (PLM)

样品经超薄切片机 (YD-2508B, 浙江省金华市益迪医疗设备厂, 中国) 沿垂直于挤出方向切得 10 μm 厚的薄片, 然后在偏光显微镜 (Leica 12POLs 型, 德国 Leica 公司) 下观察微观形貌结构.

1.3.2 示差扫描量热仪 (DSC) 测试

取 5 ~ 8 mg 样品, 采用 Q20 型热分析仪 (TA Instrument, 美国) 对试样进行非等温结晶测试. 为了尽可能保持高层数样品在测试过程中层结构的稳定性, 本研究选择在 190 ℃ 恒温 3 min 后以 10 K/min 降温至 80 ℃, 观察结晶曲线.

1.3.3 燃烧性能测试

采用 XZT-100A 型极限氧指数 (LOI) 测定仪 (科承试验机有限公司, 中国) 进行氧指数测试, 样条尺寸为 130 mm × 6.5 mm × 1.5 mm.

采用 CZF-2 型垂直燃烧测定仪 (南京市江宁

区分析仪器厂, 中国), 对试样的垂直燃烧性能进行测试, 样条尺寸为 130 mm × 13 mm × 1.5 mm. 每组测试 5 根样条.

1.3.4 微型量热测试 (MCC)

由于挤出制得的试样宽度较窄、厚度较薄, 故采用微型量热仪 (FTT0001, UK) 对材料进行微型量热分析. 与传统锥形量热仪相比, 该方法具有所需样品量少、更方便、快捷等特点. 取约 2 mg 试样, 在流速为 80 mL/min 的 N₂ 中以 1 K/min 的升温速率升温至 750 ℃ 使其在裂解炉中裂解, 再将裂解产物与流速为 20 mL/min 的 O₂ 在燃烧炉中燃烧, 记录其热释放速率随温度的变化.

1.3.5 拉伸性能测试

将挤出样品制成哑铃型拉伸样条, 根据 ASTM D638 标准在 Instron 5567 拉伸试验机 (Canton, 美国) 上进行拉伸性能测试. 试验温度 23 ℃, 拉伸速度 20 mm/min. 每组测试 5 根样条, 结果取其平均值.

2 结果与讨论

2.1 IFR 在 PP 中的层状分布

图 2 中(a)、(b)、(c)、(d)分别是 2、4、16 和 64 层 PP/PPFR 复合材料的 PLM 照片. 可以看到,各样品均表现为明暗层交替排布的结构,其中,明亮层为 PP 层,灰暗层为 PPFR 层. 这主要是由于

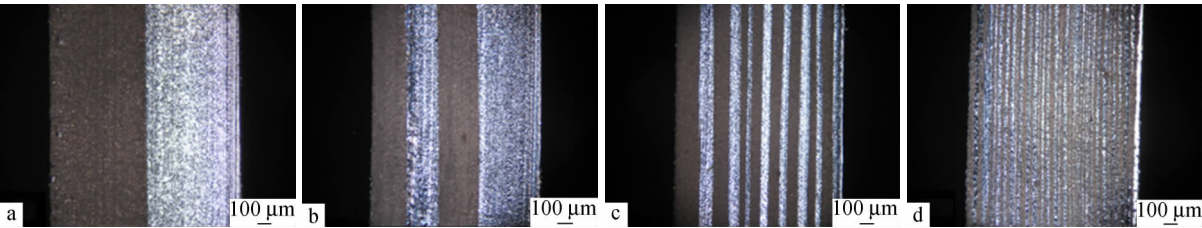


Fig. 2 PLM micrographs of 2, 4, 16 and 64 layers PP/PPFR multilayered specimens

图 3 是上述样品以及 PP 和 PPFR 层的非等温结晶曲线对比. 可以看到,对于 2 层和 4 层复合体系,其 DSC 曲线上均有 2 个结晶峰,分别位于 113 和 121 ℃. 由于 IFR 粒子对 PP 基体的异相成核结晶作用,高温峰对应的是 PPFR 层中的 PP 结晶峰,低温峰对应的是纯 PP 层的结晶峰. 然而,随着层数的增加,低温峰逐渐减弱. 当层数达到 64 层时,该体系的 DSC 曲线上只在 121 ℃附近出现了 1 个结晶峰. 结合微观形貌的观察结果,层数增加使层界面数增多,因此,更多的 IFR 粒子将出现在 PP 与 PPFR 层的界面上,进而对相邻 PP 层表现出越来越明显的异相成核作用,从而使整个层状体系趋于传统 IFR 填充体系的结晶行为. 这说明,当达到较高层数后,层状分布的 IFR 也可近似认为在基体中实现了“均匀”分布,这与微观结构观察结果是一致的.

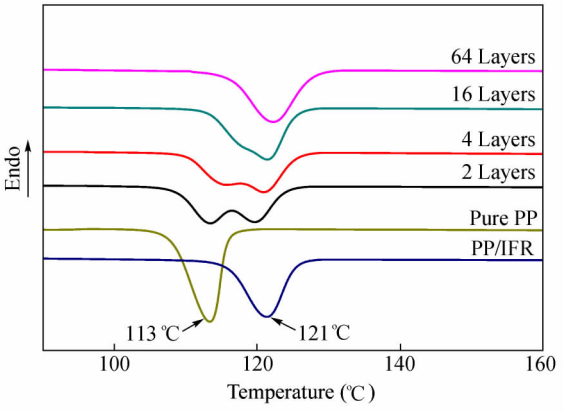


Fig. 3 The non-isothermal crystallization curves of 2, 4, 16 and 64 layers PP/PPFR multilayered composites

PPFR 层中填充了大量 IFR 粒子,阻碍了偏振光的通过,从而使样品的层结构可以被清晰地观察到. 对于 2 层样品,IFR 集中分布在照片左侧. 随着层数的增加,层界面随之增多,IFR 的分布位置也逐渐沿样品厚度方向右移. 当层数达到 64 层时,IFR 的分布状态已趋于传统的 IFR 填充体系. 这说明 IFR 的分布可以通过层数的改变进行调控.

2.2 IFR 的层状分布对复合材料阻燃性能的影响

首先对具有不同层数的 PP/PPFR 交替层状材料进行垂直燃烧试验,测试结果列于表 1. 可以看到,将 2 层和 4 层复合材料样条在空气环境中点火 10 s 后不熄灭,且熔滴现象明显,说明低层数试样中 PPFR 层的 IFR 粒子不能有效阻止相邻 PP 层的燃烧. 然而,16 层样条点燃后样条仅有 1 根未熄灭,64 层样条点燃后全部自熄,且均无熔滴. 由此看出,高层数样品中 IFR 的层状分布有利于提高整个复合体系的阻燃性能.

Table 1 Results obtained from vertical burning tests

Layer numbers	The number of self-extinguished samples	The number of melt-drip samples
2	0	5
4	0	5
16	4	0
64	5	0

图 4 是 PP/PPFR 交替层状复合材料的 LOI 变化曲线. 对于纯 PP 和 PP/IFR 复合材料 (IFR 含量为 28.6 wt%),其 LOI 分别为 18 和 30%. 当叠加在一起形成 2 层材料后,LOI 仅为 19.5%. 但从 2 层增到 16 层后,LOI 上升至 24%,说明层数提高后,需要更高的氧气浓度才能维持材料的燃烧. 但从 16 层继续增加到 64 层,LOI 仅提高到 25%,表明层数增加到一定程度后,复合材料的阻燃性能将趋于稳定. 与之相比,添加相同含量 IFR (15.4 wt%) 的 PP/IFR 复合体系的 LOI 仅为 20.5%,说明层状体系具有更优异的阻燃性能.

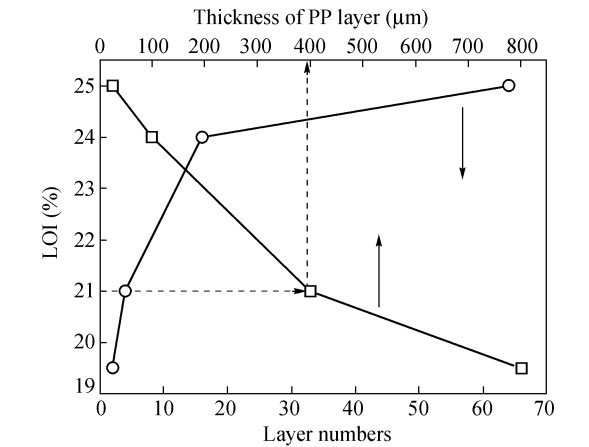


Fig. 4 Influence of layer numbers (○) and thickness of PP layer (□) on LOI values of PP/PPFR multilayered composites

IFR 对聚合物基体的阻燃作用主要是通过形成连续的膨胀炭层来阻隔氧气的渗入和火焰的蔓延. 对于传统的 IFR 填充体系, 大量研究表明, 良好的分散有利于增大 IFR 对基体的保护范围, 从而避免因 IFR 的局部缺失导致整个体系阻燃性能的下降. 而对于 PP/PPFR 层状复合材料, PP 层与 PPFR 阻燃层的交替排布使 IFR 粒子被 PP 层分隔, 因此, PP 层厚度将决定整个层状体系的阻燃性能. 通过层状体系微观结构的观察可以看到, 由

于样品总厚度不变 (1.5 mm), PP 层的厚度可以通过层数的改变进行调控. 图 4 也显示了 PP/PPFR 层状体系的 LOI 随 PP 层厚度的变化趋势. 当 PP 层较厚 (层数较低) 时, 2 个相邻 PPFR 层在燃烧过程中产生的膨胀炭层不能有效地覆盖夹在其间的 PP 层, 使其成为火焰蔓延的通道, 导致整个复合体系在较低的氧气浓度中就能剧烈燃烧, 显示出较低的 LOI. 随着层数增加, PP 层厚减薄到一定程度后, 两个相邻阻燃层在燃烧过程中产生的炭层已能够相互接触. 在整个材料燃烧表面形成的连续炭层将彻底隔断火焰的蔓延路径, 从而有效地阻隔氧气和热量的传递, 使整个体系的燃烧需要更高的 LOI 值. 但继续增加层数 (减小 PP 层厚度), 由于在试样燃烧表面已形成连续的膨胀炭层, 因而整个体系的阻燃性能将趋于稳定. PP/PPFR 交替层状复合体系的燃烧机理如图 5 所示. 另外, 根据 PP 层厚与 LOI 的关系, 可以选择 LOI 值为 21% (空气中氧气的含量) 作为 PP 层的“临界厚度” (如图 4 虚线所示位置). 即当 PP 层厚度低于 394 μm 时, 层状试样燃烧所需的氧气浓度将高于空气中氧气的含量, 材料具有一定的阻燃能力.

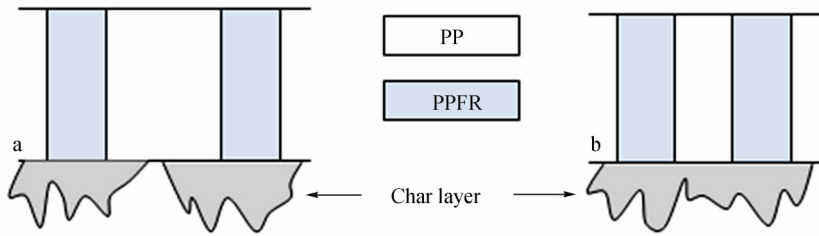


Fig. 5 Schematic of the burning mechanism of PP/PPFR multilayered system with different thickness of PP layers

图 6 是纯 PP 以及不同层数 PP/PPFR 层状复合试样的 MCC 曲线, 测量结果列于表 2 中. 可以看到, 层状体系的 PHRR、THR 及 HRC 较纯 PP 均明显降低, 表明 IFR 的加入能够有效抑制因 PP 层燃烧引起的热释放过程. 另外, 与 2 层试样相比, 64 层试样的 PHRR、THR 以及 HRC 分别降低了 9.4%、5.7% 和 8.7%, 并且热释放速率峰值温度也升高了近 6℃. 分析认为, 随着层状增加, 界面数增多, 更多的 IFR 将分布在层界面, 从而对 PP 层起到一定的保护作用; 而且层数增加也将导致 PP 层厚度逐渐减薄, 两个相邻 PPFR 层在热解过程中形成的膨胀炭层将逐渐靠近, 最终形成连

续炭层, 从而有效地抑制其热释放过程, 达到提高阻燃性能的目的.

2.3 IFR 的层状分布对复合材料力学性能的影响

由于挤出样品为片状, 因而其力学性能主要通过拉伸测试进行比较. 如图 7 所示, 层状复合体系的拉伸强度基本不随层数的增加而改变 (约为 26.5 MPa), 均高于相同 IFR 含量的 PP/IFR 体系 (20.2 MPa); 另外, 随着层数的增加, 层状体系的断裂伸长率变化明显, 由 334% 提高到了 688%, 提高幅度超过 100%, 而相同 IFR 含量的 PP/IFR 体系却仅有 104%. 由此可见, IFR 在基体中的层状分布既可以维持复合体系的力学强度, 更可以

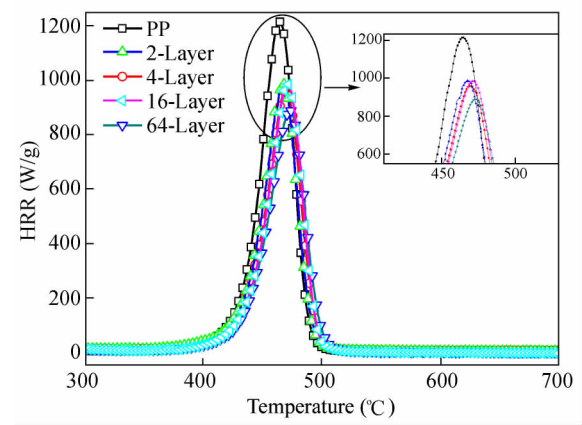


Fig. 6 MCC curves of PP and PP/PPFR multilayered composites

Table 2 The MCC data of PP and the PPFR/PP multilayered composites

Sample	t_{PHRR} ($^{\circ}\text{C}$)	PHRR (W/g)	THR (kJ/g)	HRC ($\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K}^{-1})$)
PP	464.2	1211	43.4	1215
2-Layer	467.6	977.1	36.9	994
4-Layer	469.4	949.3	36.6	953
16-Layer	471.2	942.3	36.1	949
64-Layer	473.3	884.9	34.8	908

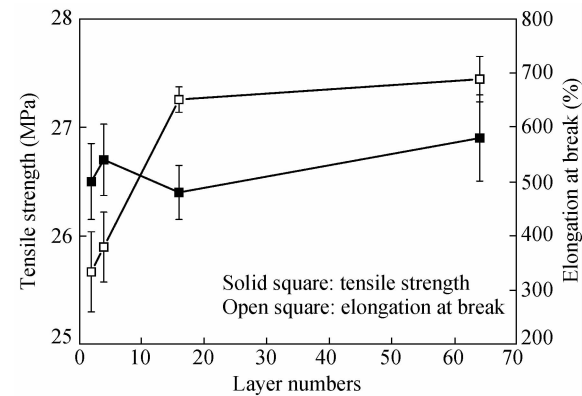


Fig. 7 Dependence of tensile strength and elongation at break of PP/PPFR multilayered composites on layer numbers

显著改善其力学韧性. Sung 等^[18,19]对聚碳酸酯 (PC)/苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 交替层状材料的拉伸性能研究发现, 拉伸过程中, SAN 脆性

层产生的银纹将通过界面被 PC 韧性层的剪切带终止, 从而使整个层状材料具有较高的拉伸韧性. 因此, 我们认为, 在本研究中高层数样品优异的拉伸韧性也源于其丰富的界面对 PPFR 脆性层银纹扩展的抑制作用, 这为制备兼具优异阻燃和力学性能的聚合物复合材料提供了一条新的途径. 关于 IFR 的层状分布对聚合物基体拉伸韧性的影响还将做进一步研究.

3 结论

利用微层共挤出技术, 制备得到 2, 4, 16 和 64 层的 PP/PPFR 交替层状复合材料. 通过对不同层数试样微观结构的对比可以看到, PP 层与 PPFR 层沿层状样品的厚度方向交替排布, 层界面则随着层数的增加而增多. 非等温结晶测试结果显示, 低层数样品表现出 2 个结晶峰, 低温峰对应 PP 层的均相成核结晶过程, 高温峰对应 PPFR 层的异相成核结晶过程. 但随着层数的增加, 低温峰逐渐消失, 整个层状复合体系表现出越来越接近传统 IFR 填充体系的结晶行为, 表明 IFR 的分布可以通过层数的调节进行调控. 对试样进行垂直燃烧测试发现, 低层数试样在空气中点燃后剧烈燃烧并伴有熔滴, 当层数达到 16 层后复合体系可以迅速自熄且熔滴也得以抑制. 与 2 层试样相比, 64 层试样的 LOI 从 19.5 提高到了 25, 即高层数试样的燃烧需要更高的氧气浓度. 此外, 高层数试样的热解过程还表现出更低的热释放速率和热释放量, 说明提高层数有利于改善复合体系的阻燃性能. 而拉伸性能测试结果显示, 随着层数的提高, 对试样的拉伸强度影响较小, 但断裂伸长率显著提高. 分析认为, PP 与 PPFR 层之间产生的丰富层界面不仅有利于 IFR 在燃烧过程中形成连续的膨胀炭层抑制 PP 层的燃烧, 而且还能抑制银纹在整个复合体系中的扩展, 为制备兼具优异阻燃和力学性能的聚合物复合材料提供了新途径.

REFERENCES

1 Zhang X, Guo F, Chen J, Wang G, Liu H. Polym Degrad Stabil, 2005, 87: 411 ~ 418
2 Zhang P, Song L, Lu H, Hu Y, Xing W, Ni J, Wang J. Polym Degrad Stabil, 2009, 94: 201 ~ 207
3 Enescu D, Frache A, Lavaselli M, Monticelli O, Marino F. Polym Degrad Stabil, 2013, 98: 297 ~ 305
4 Delobel R, Le Bras M, Quassou N, Alistiqsa F. J Fire Sci, 1990, 8: 85 ~ 108
5 Gallo E, Schartel B, Acierno D, Russo P. Euro Polym J, 2011, 47: 1390 ~ 1401
6 Wu Na (吴娜), Yang Rongjie (杨荣杰), Hao Jianwei (郝建薇), Liu Guosheng (刘国胜). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (12): 1205 ~ 1210

- 7 Li N, Xia Y, Mao Z, Wang L, Guan Y, Zheng A. *Polym Degrad Stabil*, 2012, 97: 1737 ~ 1744
- 8 Wu K, Zhang Y, Hu W, Lian J, Hu Y. *Composit Sci Technol*, 2013, 81: 17 ~ 23
- 9 Qian Y, Wei P, Jiang P, Zhao X, Yu H. *Polym Degrad Stabil*, 2011, 96: 1134 ~ 1140
- 10 Du B, Fang Z. *Polym Degrad Stabil*, 2011, 96: 1725 ~ 1731
- 11 Wang Hongzhen(王洪振), Qin Yawei(秦亚伟), Dong Jinyong(董金勇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (4): 518 ~ 525
- 12 Song P, Zhao L, Cao Z, Fang Z. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7782 ~ 7788
- 13 Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J, Dubois P. *Mater Sci Eng R*, 2009, 63: 100 ~ 125
- 14 Lin H, Yan H, Liu B, Wei L, Xu B. *Polym Degrad Stabil*, 2011, 96: 1382 ~ 1388
- 15 Isitman N A, Dogan M, Bayramli E, Kaynak C. *Polym Degrad Stabil*, 2012, 97: 1285 ~ 1296
- 16 Xu S, Wen M, Li J, Guo S, Wang M, Du Q, Shen J, Zhang Y, Jiang S. *Polymer*, 2008, 49: 4861 ~ 4870
- 17 Shen Jiabin(沈佳斌), Wang Ming(王明), Li Jiang(李姜), Du Qin(杜芹), Xu Shuangxi(许双喜), Chen Guangshun(陈光顺), Guo Shaoyun(郭少云). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (9): 827 ~ 832
- 18 Sung K, Haderski D, Hiltner A, Baer E. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52: 147 ~ 162
- 19 Sung K, Hiltner A, Baer E. *J Mater Sci*, 1994, 29: 5559 ~ 5568

Flame-retarding and Mechanical Properties of Alternating Multilayered Composites Consisting of PP and Flame Retardant Filled PP Layers

Wan-li Gao, Bao-shu Chen, Jia-bin Shen*, Shao-yun Guo*

(Polymer Research Institute, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065)

Abstract Polypropylene (PP)/intumescent flame retardant (IFR) filled PP (PPFR) alternating multilayered composites with different layer numbers (2, 4, 16 and 64) were fabricated through a layer-multiplying coextrusion technology. The influence of the number of layers on the flame-retarding and mechanical properties of the multilayered specimens was investigated. Polarized light micrographs displayed that PP and PPFR layers were distributed alternatively along the thickness direction of the multilayered specimen, and interfaces between PP and PPFR layers were enriched with increasing the number of layers. The non-isothermal crystallization curve of the specimen with more layers tended to become similar to that of the conventional IFR-filled system, which was ascribed to the heterogeneous crystallization of PP layers induced by IFR particles located around interfaces. This suggested that the distribution of IFRs could be controlled by changing the number of layers. The results of vertical burning test, LOI and MCC showed that increasing the number of layers could play a positive role in accelerating the self-extinguishment of an ignited specimen and decreasing its heat release rate. Compared with that of the 2-layer specimen, the LOI of 64-layer specimen was increased from 19.5 to 25. Tensile properties displayed that increasing the number of layers little influenced the tensile strength of multilayered specimens, while induced a significant increase of the elongation at break. It was considered that the multilayered distribution of IFRs could not only promote the formation of continuous char layers, but also retard the propagation of crazes in the whole composites. Thus, it would be a novel route to fabricate polymer composites with both excellent flame retardancy and mechanical properties.

Keywords Polypropylene, Flame retardants, Multilayered distribution, Flame retardancy, Mechanical properties

* Corresponding authors; Jia-bin Shen, E-mail: shenjb@scu.edu.cn

Shao-yun Guo, E-mail: nic7702@scu.edu.cn