

氧化铈协效膨胀型阻燃聚丙烯体系研究

冯厚军, 郝晓鹏, 孙晓光, 唐旭东
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以磷酸、季戊四醇、三聚氰胺为原料合成了膨胀型阻燃剂季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐 (PPM)。采用摆锤冲击试验机、微机控制万能试样机等研究了氧化铈 (CeO_2) 协效阻燃 PPM/聚丙烯 (PP) 体系的力学性能, 以极限氧指数 (LOI)、热分析 (TGA) 和扫描电镜 (SEM) 考察了 CeO_2 对 PPM/PP 体系的阻燃协效作用, 探讨了作用机理。结果表明: 适量 CeO_2 的加入能够提高体系的 LOI, PPM 的质量分数为 20%, CeO_2 的添加量为 PPM/PP 质量的 1% 时, LOI 可达到最大值为 30%; TG 结果表明, CeO_2 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; 膨胀炭层的 SEM 图表明, 适量 CeO_2 能够改善膨胀炭层的形貌, 提高炭层的隔热隔质性能; 适量的 CeO_2 的加入可提高体系的缺口冲击强度, 拉伸性能则略有下降。

关键词: 聚丙烯; 膨胀型阻燃剂; 氧化铈; 协效

中图分类号: TQ31.24

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2013)02-0033-04

Study of Synergistic Effects of Cerium Oxide on Intumescent Flame Retardant Polypropylene System

FENG Houjun, HAO Xiaopeng, SUN Xiaoguang, TANG Xudong

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Melamine salt of pentaerythritol phosphate (PPM) was synthesized with phosphoric acid, pentaerythritol and melamine. This flame retardant polypropylene containing cerium oxide (CeO_2) can be used as a synergistic agent for the flame retardancy of intumescent flame retardant polypropylene system. The pendulum impact tester and universal material machine were used to evaluate the mechanical properties of intumescent flame retardant system; the limiting oxygen index (LOI), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM) were used to evaluate the synergistic effects of CeO_2 . The LOI value of the system increased when reasonable amount of CeO_2 was added, and it reached maximum (30%) when the mass fraction of PPM was 20% and CeO_2 added was 1% of the PPM/PP system. The TGA data shows that CeO_2 can enhance the thermal stability of the intumescent flame retardant polypropylene system at high temperature and effectively increase the char residue formation. The morphological structures observed with SEM demonstrate that reasonable amount of CeO_2 can improve the morphologies of intumescent char layer and the properties of heat insulation and barrier material. The reasonable amount of CeO_2 in the system can increase its impact strength and decrease its tensile properties.

Key words: polypropylene; intumescent flame retardant; cerium oxide; synergistic effect

聚丙烯 (PP) 作为一种性能优良的通用聚合物材料, 具有质轻、易加工、无毒、抗冲击强度高、抗挠曲性以及电绝缘性好等优点, 在工农业生产、汽车、家用电器、电子、包装及建材家具等方面获得了广泛的应用^[1]。PP 最大的缺点之一是其易燃性, 其极限氧指

数 (LOI) 只有 18% 左右, 且燃烧时速度快、发热量大、产生大量熔滴, 极易传播火焰, 极大地限制了 PP 材料的应用领域^[2]。近年来, 以磷、氮为主要组成的膨胀型阻燃剂 (IFR), 具有无卤、无毒、低烟、无腐蚀性气体排放的特点, 有利于火灾救助和环保, 使其在 PP

中的应用得到了高度的重视^[3-4]。膨胀型阻燃体系应用在 PP 中具有良好的阻燃效果;然而添加量大,为解决这一问题,研究适用于膨胀型阻燃体系的阻燃协效剂成为当前阻燃研究的一个热点。有研究^[5-6]表明,过渡金属的路易斯酸在聚合物燃烧过程中可以起到促进成炭的作用。本文以磷酸、季戊四醇、三聚氰胺为原料合成了季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐(PPM),选用氧化铈(CeO_2)作为 PP/PPM 膨胀阻燃体系的阻燃协效剂,研究 CeO_2 对体系的力学性能、阻燃性能、热稳定性及其对体系成炭结构及形貌的影响,并分析了其作用机理。

1 材料与方法

1.1 材料

PP(575 PT),中沙(天津)石化有限公司;磷酸、甲醇,天津市北方天医化学试剂厂;季戊四醇,天津市化学试剂批发公司;三聚氰胺,天津市科密欧化学试剂有限公司;氧化铈,天津市江天化工技术有限公司。

1.2 PPM的合成

将 0.22 mol 磷酸与 0.10 mol 季戊四醇加入到四口烧瓶中,在 150 °C 下反应 1 h,降温至 80 °C 后加入 200 mL 的甲醇及 0.2 mol 的三聚氰胺,反应 4 h 后,抽滤,干燥,得白色粉末状固体,收率为 91%。

1.3 试样制备

将 PP 粒料与 PPM、 CeO_2 按一定配比混合后,置于双辊塑炼机上(前辊温度 190 °C,后辊温度 170 °C)熔融混料,冷却后破碎成粒料。用注塑机(各段工艺温度分别为 190、210、210、195 °C)将干燥好的物料注塑成标准样条。

1.4 极限氧指数测试

使用江宁县分析仪器厂 HC900-2 型极限氧指数仪,按照国家标准 GB/T 2406—1993《塑料燃烧性能试验方法·氧指数法》对样品的极限氧指数进行测试。

1.5 热分析(TGA)

使用美国 TA 公司 Q500 型热重分析仪对样品进行热分析,得到 TG 和 DTG 曲线,实验气氛为氮气,升温速率为 10 °C/min,从室温升至 600 °C。

1.6 扫描电镜(SEM)观察

使用日本电子公司 JSM-6380LV 型扫描电镜观察残炭层的内外形貌,电压为 30 kV,残炭层由阻燃样条在马弗炉中 800 °C 下灼烧 8 min 后得到。

1.7 力学性能测试

使用深圳市新三思材料检测有限 ZBC-1400-1 型摆锤冲击试验机,按照 GB/T 16420—1996《塑料冲击性能小试样试验方法》对样品的冲击性能进行测试;使用深圳市新三思材料检测有限公司 CMT4503 微机控制万能试样机,按照 GB/T 16421—1996《塑料拉伸性能小试样试验方法》对样品的拉伸性能进行测试,拉伸速率 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 氧化铈对 PP/PPM/ CeO_2 阻燃体系 LOI 的影响

在保持 PP 与 PPM 质量比不变的情况下,考察了 CeO_2 添加量对体系阻燃性能的影响,结果见表 1。当 CeO_2 的添加量较小时,体系的极限氧指数呈上升趋势;当添加量为 1% 时,极限氧指数最高达到 30%;添加量继续提高时,极限氧指数下降。这可能是因为燃烧过程中, CeO_2 催化 PPM 脱氨脱水的交联反应,形成桥键,增加体系的稳定性,减少磷氧化物在燃烧过程中的挥发,同时促进体系的交联成炭反应,生成更多的炭,从而提高极限氧指数^[7]。当 CeO_2 的添加量较大时,极限氧指数下降,这有可能是形成的桥键过多使形成的炭层硬化,致使形成的泡沫炭层出现缺陷,降低了炭层阻隔性能。

表 1 CeO_2 的添加量对极限氧指数的影响

Tab. 1 Effect of the amount of CeO_2 on LOI

样品编号	PP 质量分数/%	PPM 质量分数/%	CeO_2 添加量/%	LOI/%
A-0	100	0	0	18.0
A-1	80	20	0	26.0
A-2	80	20	0.5	29.5
A-3	80	20	1	30.0
A-4	80	20	2	28.5
A-5	80	20	3	28.0
A-6	80	20	5	27.0

2.2 氧化铈对 PP/PPM/ CeO_2 阻燃体系的热分解及成炭性能的影响

图 1 为不同样品的 TG 曲线和 DTG 曲线,表 2 为其对应的数据。由 TG 曲线和表格数值可以看出,PP 在氮气氛围中,热降解发生在 370~470 °C 之间,在 500 °C 后几乎全部降解。PP/PPM、PP/PPM/ CeO_2 膨胀阻燃体系的初始分解温度低于纯 PP,降解温度区间变宽,这是因为 PPM 的分解温度比 PP 的初始分解温度低。 CeO_2 的加入使得体系的最终的残炭略有增加,最大热失重速率均低于纯聚丙烯且对应的温

度略有提升. 添加 3% 的 CeO_2 体系的残炭比添加 2% 的 CeO_2 体系的残炭要略多一些, 但是添加 3% 的 CeO_2 体系极限氧指数却有所下降.

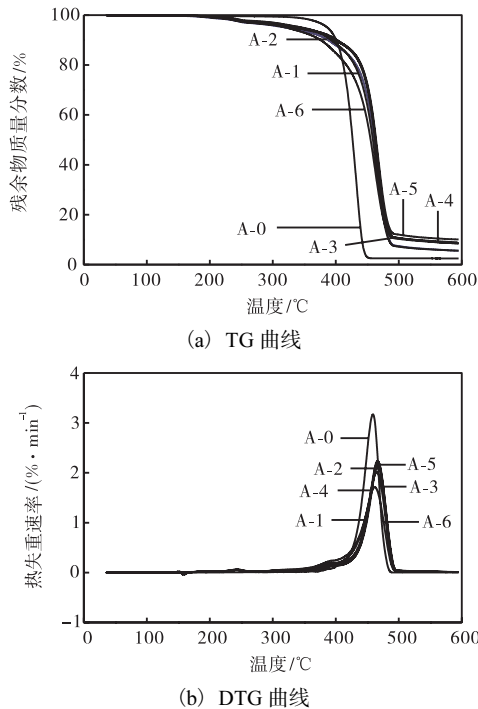


图 1 PP、PP/PPM 和 PP/PPM/ CeO_2 的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 1 TG and DTG curves of PP, PP/PPM and PP/PPM/ CeO_2

表 2 PP、PP/PPM 和 PP/PPM/ CeO_2 的 TG 和 DTG 数据
Tab. 2 TG and DTG data of PP, PP/PPM and PP/PPM/ CeO_2

样品编号	$T_p/^\circ\text{C}$	最大热失重速率/ $(\% \cdot \text{min}^{-1})$	600 $^\circ\text{C}$ 残余物质量分数/%
A-0	459.87	3.42	0
A-1	464.42	2.00	5.58
A-2	465.21	2.41	5.55
A-3	465.06	2.41	8.52
A-4	466.44	2.31	8.49
A-5	465.27	2.31	10.08
A-6	462.80	1.81	8.95

注: T_p 为最大热失重速率对应的温度.

从 DTG 曲线图和表格数值可以看出加入膨胀型阻燃剂 PPM 后, 降解速率降低, 最大热失重速率低于纯 PP. 加入 CeO_2 的膨胀阻燃体系的降解趋势与未添加 CeO_2 的相比没有发生明显变化, 而降解区间相比未加入 CeO_2 的体系也几乎没有变化. CeO_2 的添加量为 0.5%、1%、2%、3% 时降解速率的最大值则略有增加但均低于纯 PP. 这有可能是 CeO_2 的加入促进体系交联成炭作用的原因.

图 2 是 PP/PPM、PP/PPM/ CeO_2 体系的炭层 SEM 照片.

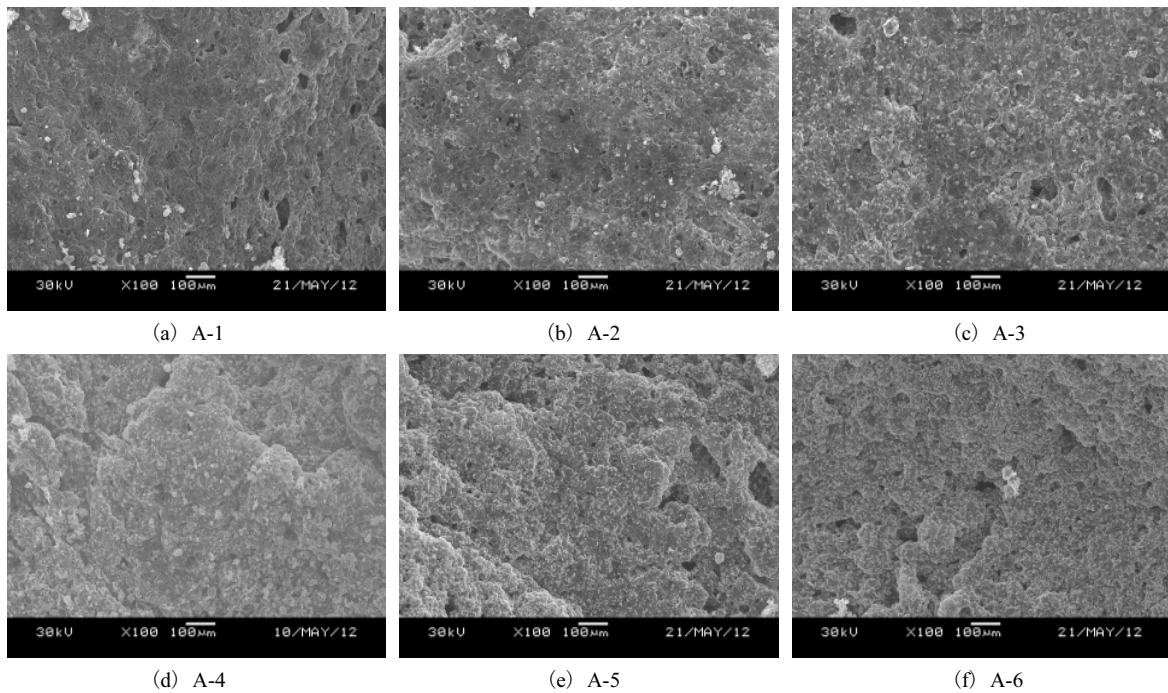


图 2 CeO_2 对膨胀炭层形貌的影响

Fig. 2 Effect of CeO_2 on morphologies of burned char of intumescent flame retardant PP

由图可以看出: 如图 2(a) 所示, 未加入 CeO_2 的体系的残炭层表面分布有许多孔洞, 且不均匀; 加入

适宜量的 CeO_2 的 PP/PPM 体系, 如图 2(b)、(c)、(d) 其炭层明显优于图 2(a), 呈现渐变的过程, 炭层致密

厚实,孔洞减少直至不见;当 CeO_2 的添加量过多时,如图 2(e)、(f)可以看出,致密均匀性下降,孔洞逐渐增多.这可能是因为 CeO_2 加入后,促进了体系的成炭反应,形成的桥键增加了炭层的强度,从而使炭层表面更致密均匀;当 CeO_2 的添加量过多时,形成的桥键过多使形成的炭层硬化,对气体冲击的抵抗能力下降,致使形成的泡沫炭层出现缺陷空洞增多.

2.3 氧化铈对 PP/PPM/ CeO_2 阻燃体系力学性能的影响

不同样品的力学性能数据见表 3. 由表中可以看出添加 CeO_2 比未添加 CeO_2 的阻燃体系的缺口冲击强度都有所提高,这可能是因为适量 CeO_2 的加入起到异相成核作用,减小球晶尺寸,导致缺口冲击强度有所上升, CeO_2 的添加量过大,则由于无机物与体系的相互作用欠佳占据主导因素,缺口冲击强度又有所下降.加入 CeO_2 ,体系的拉伸性能则略有下降.

表 3 CeO_2 的添加量对力学性能的影响
Tab. 3 Effect of CeO_2 on mechanical properties

样品 编号	缺口冲击 强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	拉伸 强度/MPa	断裂 伸长率/%
A-0	8.15	36.05	543.84
A-1	6.10	31.37	15.66
A-2	7.45	30.08	10.07
A-3	7.40	29.96	10.39
A-4	6.75	29.70	9.18
A-5	6.90	29.31	10.26
A-6	6.75	29.54	9.87

3 结 论

在 PP/PPM 膨胀阻燃体系中,适量 CeO_2 的加入

可以提高体系的阻燃性能,当添加量为 1%时极限氧指数最高为 30%,炭层阻隔性能较佳;适量 CeO_2 的加入可以提高体系的热稳定性,可以提高冲击强度,但拉伸性能略有下降.

参考文献:

- [1] 何庆东. 膨胀阻燃聚丙烯及其母粒的性能研究[D]. 广州:广东工业大学,2008.
- [2] 吕品. 膨胀型阻燃聚丙烯复合材料制备、性能与机理的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2008.
- [3] 黄承亚,龚克成,赵彦芝,等. 氧化锌催化膨胀型阻燃剂对 PP 阻燃及力学性能的影响[J]. 塑料工业,2006, 34(12):57-59.
- [4] 彭治汉. 阻燃新技术新品种[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [5] Jang J, Kim J, Bae J Y. Effects of Lewis acid-type transition metal chloride additives on the thermal degradation of ABS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(2):324-332.
- [6] Lewin M, Endo M. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2003, 14(1):3-11.
- [7] Camino G, Costa L, Trossarelli L, et al. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI: Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures[J]. Polymer Degradation and Stability, 1985, 12(3):213-228.

责任编辑:周建军