

PP/ EVA/ OMMT 纳米复合材料及其阻燃材料的动态燃烧行为

刘 玲¹, 赖学军²

(1. 肇庆学院化学化工学院, 肇庆 526061; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:利用锥形量热仪(CONE)在 35 kW/m^2 热辐照条件下,并结合极限氧指数(LOI)和UL-94垂直燃烧测试方法对聚丙烯(PP)/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料和加入无卤复配阻燃剂制备的PP/EVA/OMMT/氢氧化铝(ATH)/三氧化二锑(AO)纳米复合阻燃材料的热释放速率、烟释放及材料在燃烧时的质量损失行为进行了研究。结果表明,添加5%(质量分数)OMMT可以提高PP/EVA复合材料的阻燃性能,燃烧时的热释放速率、质量损失率以及烟释放量减少,且OMMT与无卤复配阻燃剂之间可产生阻燃协同作用,使纳米复合阻燃材料的阻燃性能、热稳定性和抑烟性进一步增强。

关键词:锥形量热仪; 聚丙烯; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物; 阻燃; 燃烧行为

聚合物/蒙脱土纳米复合材料在近二十年来发展相当迅速,由于其在耐热、机械、阻隔性能等及应用方面优于一般的聚合物材料,已成为当今聚合物材料基础研究和应用开发的研究热点^[1,2]。聚丙烯(PP)/蒙脱土(MMT)纳米复合材料是聚丙烯分子嵌入到蒙脱土的片层间而制得的嵌入纳米复合材料或称为插层纳米复合材料,研究内容多集中在MMT的有机化、纳米复合材料及阻燃材料的制备方法、微观结构表征和性能测试等方面,而对其纳米复合材料及阻燃材料在实际燃烧时的阻燃和热降解行为,特别是对热释放、烟释放的研究未见报道。锥形量热器是目前用于研究材料动态燃烧性能的一种重要仪器,其实验结果与实际燃烧结果非常吻合,常用于表征材料在真实火灾中的燃烧特性^[3]。其原理是以耗氧为基础^[4],通过有效地测量聚合物燃烧时反应所释放的热量,可获得热释放速率、烟释放及材料在燃烧时的质量损失行为,大大促进了火灾实验方法的性能化发展和火灾科学研究。

EVA作为PP的改性剂可以获得加工性、印刷性、耐应力开裂性及抗冲性较好的材料。本文采用PP/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)复合体系(质量比8:2),无卤阻燃剂氢氧化铝(ATH)与三氧化二锑(AO)复配,制备了以PP/EVA和PP/EVA/OMMT为基材的纳米复合阻燃材料,通过锥形量热仪在 35 kW/m^2 热辐照条件下研究了PP/EVA/OMMT纳米复合材料及其阻燃材料在实际燃烧时的热量释放、烟释放和热降解行为,并与极限氧指数(LOI)和垂直燃烧法进行了对比研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:牌号 T30S,中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

EVA:VA含量14%,牌号 210W,美国DUPONT公司;

OMMT:牌号 1.44P,美国Nanocor公司;

ATH:牌号 WA-1,河南长城氢氧化铝厂;

AO:牌号 HT-105,山东济南泰星精细化工有限公司;

抗氧化剂:B215,市售。

1.2 主要仪器设备

开放式热炼机:型号 XKR-160A,广东湛江机械厂;

基金项目:肇庆市科技创新计划项目(2009G21);

作者简介:刘玲(1967-),女,山东荣成人,副教授,理学硕士,主要从事化学教学和高分子材料的加工改性工作;

通讯联系人:E-mail:sgzql@zqu.edu.cn.

25t 平板硫化机:型号 XLB-D,浙江湖州宏图机械有限公司;
 万能制样机:型号 HY-W,河北承德试验机厂;
 氧指数测定仪:英国 FTT 公司;
 垂直燃烧测定仪:英国 FTT 公司;
 锥形量热仪(Cone Calorimeter,简称 CONE):型号 ISO 5660,英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

试样配方列于表 1,制备时将热炼机升温至 170 加入 PP,待其熔融包辊后,依次加入抗氧剂、OMMT、阻燃剂和 EVA 混炼约 15 分钟,平板硫化机上 180 热压 3 分钟后继续冷压 10min 出片,制得试样,用万能制样机分别裁制 8cm ×1cm ×4cm、12.5cm ×1.3cm ×0.3cm 和 10cm ×10cm ×0.4cm 的样品,分别用于测定 LOI、UL-94 垂直燃烧和进行锥形量热仪实验。

表 1 试样编号及配方

Table 1 Sample code and compositions

试样编号	配方组成(质量比)
PPE ₀	PP/EVA(80%/20%)
PPE ₁	PP/EVA/OMMT(76%/19%/5%)
PPE ₂	PP/EVA/ATH/AO(52%/13%/30%/5%)
PPE ₃	PP/EVA/OMMT/ATH/AO(48%/12%/5%/30%/5%)

1.4 测试与表征

极限氧指数(LOI):按照 GB/T 2406-1993 测试;

UL-94 垂直燃烧法:按照 FMVSS 302/ZSO 3095 测试;

锥形量热分析:按照 ISO5660 标准测定。将试样底部和边缘用铝箔包裹并水平放置在用品托上。在 35kW/m² 热辐射功率下对试样进行系统地研究,实验数据由锥形量热仪的专用软件,配合 EXCEL5.0 软件对实验数据进行数据分析和处理。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

试样 PPE₀ ~ PPE₅ 的 LOI 及 UL-94 垂直燃烧测试结果见表 2。

表 2 试样 PPE₀ ~ PPE₅ 的 LOI 和 UL-94 垂直燃烧测试结果

Table 2 Results of LOI and UL-94 vertical burning test with specimen PPE₀ ~ PPE₅

试样编号	LOI/%	UL-94 垂直燃烧测试
PPE ₀	18.0	burning
PPE ₁	20.5	burning
PPE ₂	24.0	V-1
PPE ₃	26.8	V-0

从表 2 可知,OMMT 的加入有助于提高 PPE₀ 复合体系的阻燃性能,LOI 从 18.0% 提高到 20.5%,UL-94 垂直燃烧实验虽然两者均不能达到阻燃级别,但是燃烧行为还是存在一定差异,PPE₀ 复合体系比较容易点燃,燃烧时熔滴严重,而 PPE₁ 纳米复合材料点燃要困难一些,燃烧时熔滴也相应减少,并且较好地保持了试样原有的形状。对于 PPE₂ 和 PPE₃ 复合阻燃材料而言,OMMT 与 ATH/AO 复配体系存在阻燃协同效应,LOI 分别比未加入 OMMT 提高了 12%,UL-94 也从 V-1 级提高到 V-0 级。

2.2 动态燃烧性能

2.2.1 热释放速率(HRR) 热释放速率(HRR)是表征火灾强度的最重要的性能参数,HRR 的最大值为热释放速率峰值(Peak of HRR,简称 PHRR),PHRR 的大小表征了材料燃烧时最大热释放程度。在

热辐射功率为 $35\text{kW}/\text{m}^2$ 下试样 $\text{PPE}_0 \sim \text{PPE}_3$ 的热释放过程见图 1, 锥形量热数据见表 3。

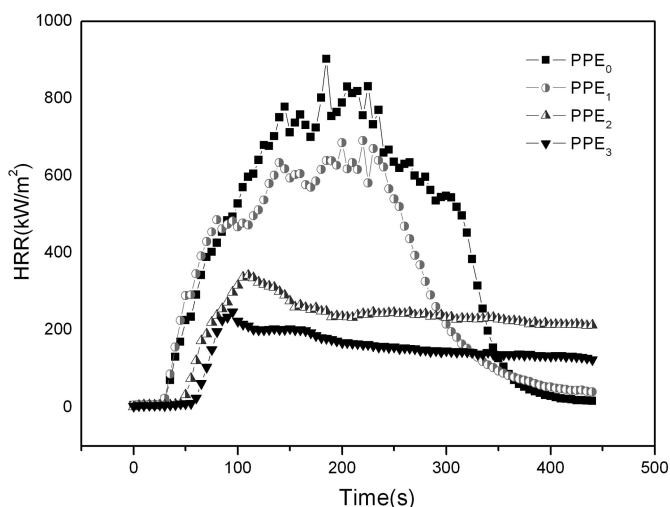


图 1 试样 $\text{PPE}_0 \sim \text{PPE}_3$ 的 HRR 曲线

Figure 1 HRR curves of sample $\text{PPE}_0 \sim \text{PPE}_3$

表 3 试样 $\text{PPE}_0 \sim \text{PPE}_3$ 的锥形量热数据

Table 3 Cone calorimetric data of sample $\text{PPE}_0 \sim \text{PPE}_3$

试样	PPE_0	PPE_1	PPE_2	PPE_3
TTI / s	32	31	34	44
PHRR / $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$	902.6	502.8	354.2	262.5
THR / kJ	154.2	165.7	132.2	93.6
av-EHC / $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	40.9	38.7	39.8	27.2
av-SEA / $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	459.6	317.9	154.2	121.9
TSP / m^2	17.0	14.9	2.6	2.2
TTF / s	454	730	835	985
char yield / %	8	12	35	38
FPI / $\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kw}^{-1}$	0.035	0.061	0.096	0.168

由图 1 和表 3 可以看出, PPE_0 复合体系的点燃时间 (TTI) 与 PPE_1 纳米复合材料的相同, 都在 32s 左右。从 HRR 曲线高低顺序看, $\text{PPE}_0 > \text{PPE}_1$ 。当燃烧时间分别为 180s 和 220s 时, PPE_0 和 PPE_1 分别到达峰值, 其 PHRR 各为 $902.6\text{kW}/\text{m}^2$ 和 $502.8\text{kW}/\text{m}^2$, 峰值过后开始下降。其中 PPE_1 的 HRR 在引燃初期增加的幅度略高于 PPE_0 , 这可能是蒙脱土的有机改性剂的逸出并且容易燃烧所致^[5]。尽管 PPE_1 的总热释放量 (THR) 略高于 PPE_0 , 但是 PHRR 和平均有效燃烧热 (av-EHC) 都低于 PPE_0 , 且燃烧结束的时间 (TTF) 延长。这主要是蒙脱土在燃烧过程中硅酸盐片层会富集到燃烧表面, 形成比基体中分布密度更大的层状硅酸盐分布区。这些层状硅酸盐片层与燃烧后基体的残留物紧密结合在一起, 形成多层的炭-硅结构, 这是一种致密的阻隔层, 能够隔热、隔氧以及阻止内部可燃性挥发物质向燃烧表面迁移, 从而起到阻止燃烧的作用^[6], 属于凝聚相阻燃。

加入无机复配阻燃剂后, HRR 曲线明显下降, 且 PPE_3 的 HRR 曲线最低, PPE_2 和 PPE_3 的 PHRR 分别比 PPE_0 降低了 60.7%、70.9%, 说明 OMMT 与 ATH/AO 之间具有阻燃协效性, 这是因为 ATH 与 AO 之间具有协同阻燃作用^[7,8], 将 OMMT 与 ATH/AO 并用, 能够把凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理很好地结合起来^[9], 即硅酸盐片层会富集到氧化铝燃烧表面, 形成结构更为致密的保护层, 成炭量增加。因此 PPE_3 的阻燃性能优于 PPE_2 , 这可以从 LOI 和 UL-94 进一步得到证实。

2.2.2 烟释放 烟释放过程主要是由烟释放速率 (SPR)、平均比消光面积 (av-SEA) 和烟释放总量 (TSP) 三个参数来评价。从图 2 给出的 SPR 曲线和表 3 可知,与热释放过程相似,OMMT 使 PPE₀ 更早地产生烟释放,但却能较明显地降低最大烟释放速率 (PSPR),PPE₀ 的 PSPR 为 0.094m²/s,而 PPE₁ 为 0.058m²/s。SEA 是表征聚合物材料受热释放出的挥发物对烟的贡献,SEA 大,则挥发物生烟量大。OMMT 的加入使 av-SEA 由加入前的 459.6m²/kg 减少到 317.9m²/kg,减少了 44.6%,并且 TSP 也从加入前的 17.0m² 减少到 14.9m²。说明 OMMT 的加入不仅能够减缓 PPE₀ 烟释放速率,而且减少了烟生成的量。这是因为 OMMT 的凝聚相阻燃作用会有助于材料成炭过程,炭的增加意味着烟的释放量减少。同 HRR 曲线相似,随着复配阻燃剂 ATH/AO 的加入,可以明显地看到复合阻燃材料的 SPR 曲线大大降低,且 PPE₃ < PPE₂,PSPR、av-SEA 和 TSP 分别比 PPE₂ 降低了 25.4%、21.0% 和 15.4%,说明 OMMT 与 ATH/AO 之间具有的阻燃协效性促使 PPE₀ 复合体系有更好的抑烟效果。

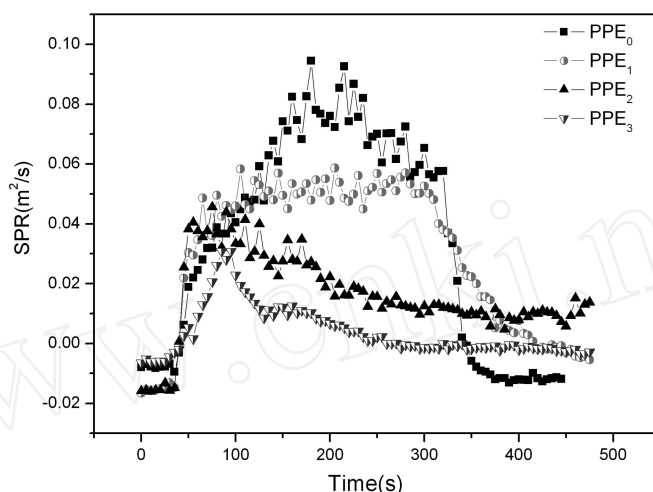


图 2 试样 PPE₀ ~ PPE₃ 的 SPR 曲线

Figure 2 SPR curves of sample PPE₀ ~ PPE₃

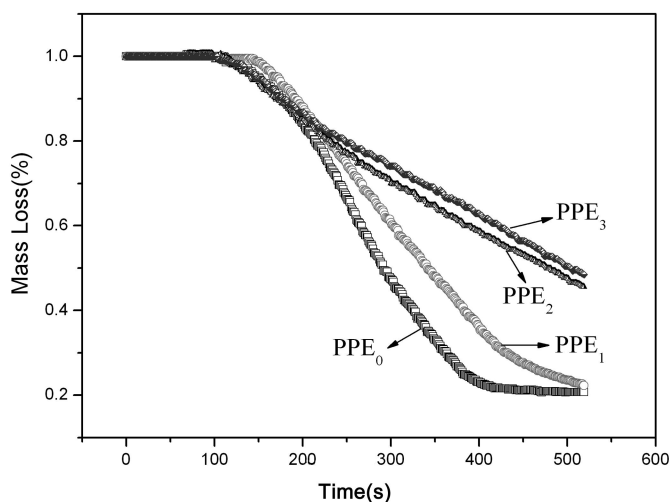


图 3 试样 PPE₀ ~ PPE₃ 的质量损失曲线

Figure 3 Mass loss curves of sample PPE₀ ~ PPE₃

2.2.3 热降解行为对阻燃和烟释放的影响 材料在燃烧时的热降解行为是影响热释放和烟释放的关键因素,OMMT 的加入使得 PPE₀ 复合体系的热降解行为为更早地发生(见图 3),产生可燃的挥发物而提前燃烧和释放烟(见图 1 和图 2),质量损失速率低于 PPE₀,这可以从燃烧结束时的残炭率(char yield)得

到证实。PPE₀ 的残炭率为 8 % (见表 3), 而 PPE₁ 的残炭率提高到 12 %, 说明 OMMT 的存在减缓了复合体系的质量损失速率, 有利于体系炭层结构的形成。比较加入 ATH/ AO 对 PPE₀、PPE₁ 体系热降解的影响曲线可知, ATH/ AO 能明显地降低 PPE₀、PPE₁ 复合体系的热降解速率, PPE₂、PPE₃ 残炭率分别增加到 35 % 和 38 %。

试样燃烧后残余物照片见图 4, PPE₀ 燃烧后几乎没有任何残留; PPE₁ 燃烧后有一定量的不连续炭层, 而 PPE₂ 燃烧后只剩下白色的 Al₂O₃ 颗粒, 如照片 a、b 所示; 从照片 c 可以看出, PPE₁ 加入无卤复配阻燃剂后, 材料燃烧则形成了致密的连续炭层, 这种连续的炭层对于 PPE₁ 的阻燃具有一定的促进作用^[10], 可延长阻燃材料的使用寿命。

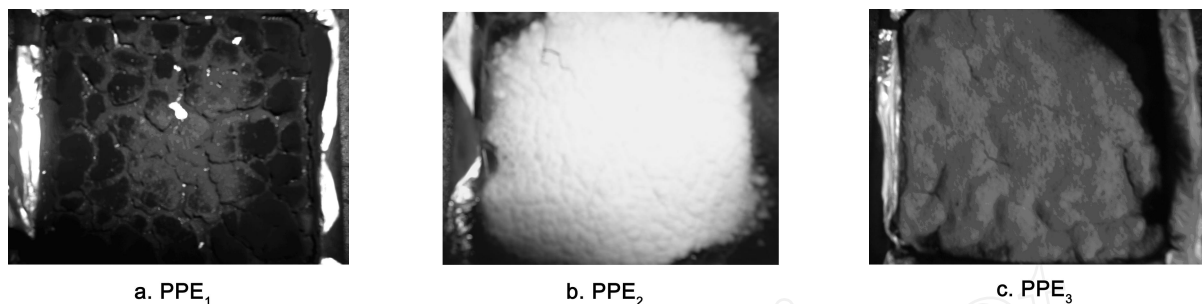


图 4 PPE₁、PPE₂ 和 PPE₃ 试样燃烧后残余物照片

Figure 4 Images of chars of PPE₁, PPE₂ and PPE₃ samples

2.2.4 火灾性能指数 (FPI) 火灾性能指数 (FPI) 是 TTI 与 PHRR 的比值, 它在预测材料被点燃后是否易于发生猛燃具有一定的实际意义。由于其既包括了 PHRR, 又包括了 TTI, 所以能比 PHRR 更好地与材料发生猛燃相关联。FPI 值越大, 材料的火灾危险性越低。FPI 值越大的材料, 越难发生猛燃。比较表 3 列出的 PPE₀、PPE₁、PPE₂ 和 PPE₃ 的 FPI 值, 其大小顺序为: PPE₀ < PPE₁ < PPE₂ < PPE₃。因此, 在相同的条件下, PPE₀ 最先发生猛燃, 而 PPE₃ 最晚发生猛燃, 其阻燃性最好。

3 结论

PP/EVA/OMMT 纳米复合材料燃烧时 HRR 低于 PP/EVA 复合材料, PHRR 下降了 44.3 %, 且减缓了烟释放速率和质量损失行为, TSP 降低 12.4 %。比较 OMMT 与 ATH/AO 无卤复配阻燃体系发现, 阻燃复配剂的加入能明显地降低 PP/EVA、PP/EVA/OMMT 体系热量和烟量的释放, 体系的热稳定性也显著提高, 且 ATH/AO 与 OMMT 在阻燃性和抑烟性方面显示了良好的阻燃协效作用, 因此能够大大降低体系的释热量和发烟量, 且 FPI 值最大, 阻燃性最好。

参考文献:

- [1] Giannelis E P. Adv Mat, 1996, 8(1): 29 ~ 35.
- [2] Messersmith P B, Giannelis E P. Chem Mater, 1994, 6: 2216 ~ 2219.
- [3] Wichst R U, Goransson U. Heat Release in Fires, London: Elsevier, 1992: 461.
- [4] Huggett C. Fire and Materials, 1980, 4(2): 61 ~ 66.
- [5] Tidjan A. Polym Degrad Stab, 2005, 87: 43 ~ 49.
- [6] Valera-Zaragoza M, Ramirez-Vargas E, Medellin-Rodriguez F J, et al. Polym Degrad Stab, 2006, 91: 1319 ~ 1325.
- [7] Carpentier F, Bourbigot S, Le Bras M, et al. Polym Degrad Stab, 2000, 69(1): 83 ~ 92.
- [8] 亢庆卫, 罗权焜. 橡胶工业, 2004, 51(11): 651 ~ 654.
- [9] Chuang T H, Guo W J, Cheng K C, et al. J Polym Res, 2004, 11: 169 ~ 174.
- [10] 康兴川, 蔡涛. 合成树脂及塑料, 2004, 21(5): 72 ~ 78.

Dynamic Combustion Behaviors of PP/ EVA/ OMMT and its Flame Retarded Nanocomposites

LIU Ling¹, LAI Xue-jun²

(1. College of Chemistry Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China;

2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract : The heat release rate, smoke emission and mass loss behavior of polypropylene (PP)/ ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/ organophilic montmorillonite (OMMT) nanocomposites and its flame retarded nanocomposites prepared of PP/ EVA/ aluminium trihydroxide (ATH)/ antimony trioxide (AO) by additions of non-halogen mixture as flame retardants were studied using Cone Calorimeter, LOI and UL-94 vertical burning test at 35kW/m². It was found that the addition of 5% (wt) OMMT could increase flame retardancy of PP/ EVA composites, decrease the heat release rate, mass loss rate and smoke emission measure during combustion, and a better synergistic flame retardant effect of OMMT and ATH/ AO flame retardants, further built up flame retardancy, thermal stability and smoke suppression.

Key words : Cone calorimeter; Polypropylene; Ethylene-vinyl acetate copolymer; Flame retardance; Combustion behavior