

纳米双羟基复合金属氧化物协同聚磷酸铵阻燃尼龙-6/聚丙烯燃烧及热降解行为的研究

徐建华¹ 郝建薇¹ 赵芸² 段雪²

(1.北京理工大学阻燃材料研究国家专业实验室,北京 100081;

2.北京化工大学可控化学反应教育部重点实验室,北京 100029)

摘要:将纳米双羟基复合金属氧化物(LDH)与聚磷酸铵(APP)在一定范围内复配,用于尼龙-6/聚丙烯(PA-6/PP)共混体系可产生良好的协同阻燃效果。实验表明,LDH参与了共混阻燃体系的热分解反应,催化了PA-6/PP/APP体系的交联、成炭;LDH协同阻燃体系的残炭形态致密、光滑、残炭微孔呈闭合状态。协同阻燃作用的机理与LDH和APP热降解过程中产物间的化学与物理作用有关。

关键词:纳米双羟基复合金属氧化物;PA-6/PP共混体系;无卤阻燃剂;热降解

中图分类号:TQ340.471

文献标识码:A

Study on combustion and thermal degradation behaviors of flame-retarding PA-6/PP blends added with nano-LDH and APP

XU Jian-hua¹, HAO Jian-wei¹, ZHAO Yun², DUAN Xue²

(1. National Laboratory of Flame Retardant Materials, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100081, China;

2. Education Ministry Key Laboratory of Controlled Chemical Reactions, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Combustion and thermal degradation behaviors of polyamide-6 (PA-6)/polypropylene (PP) blends added with nano-layered double hydroxides (LDH) and ammonium polyphosphate (APP) are studied. Results indicate that their flame-retarding ability is improved by a synergic effect between LDH and APP. LDH can promote cross-linking and char formation during the thermal degradation reaction of PA-6/PP/APP blends. Char in the blends becomes more homogeneous and compact and char micropores are in a closed state. The synergic flame-retarding mechanism is related to chemical and physical effects of reaction products in LDH and APP thermal degradation.

Key words: LDH; PA-6/PP; halogen-free fire retardant; thermal degradation

尼龙作为品种最多、应用最广的工程塑料,总产量居于世界工程塑料首位,越来越多地应用在电器、电动工具等带电工作环境中,因漏电、短路、电弧、电火花等情况引起火灾的危险性极大。尼龙-6(PA-6)和聚丙烯(PP)的共混改性是近年来塑料合金研究的热点之一。随着塑料合金的广泛应用,对它们的阻燃性能也提出了越来越高的要求。目前阻燃尼龙

使用的阻燃剂主要是卤系阻燃剂或红磷,前者阻燃的尼龙燃烧时放出大量有毒气体及烟雾,严重危害环境及人类健康;后者阻燃的尼龙因呈暗红色而使应用受到限制。因此,低烟、无卤及本色尼龙及合金的研究和开发已成为阻燃聚酰胺发展的方向^[1]。

以高聚合度的聚磷酸铵(APP)作为主要阻燃剂,以纳米双羟基复合金属氧化物(LDH)作为协同

剂用于 PA-6/PP 共混体系,进行了协同阻燃效果及热降解行为的研究。利用极限氧指数(LOI)法寻找了 LDH 与 APP 协同阻燃 PA-6/PP 的最佳比例范围;通过热重及微熵热重分析(TGA、DTG)研究了阻燃共混体系热降解及成炭行为;采用傅立叶红外光谱分析(FTIR)研究了残炭的组成结构;扫描电镜(SEM)分析给出了残炭的形貌;同时对 LDH 协同阻燃体系的凝缩相阻燃机理进行了探讨。

1 实验

1.1 原理

无机阻燃剂因具有无毒、低烟、不产生腐蚀性气体、无二次污染的优点而得到了广泛应用。LDH 是一类具有层状结构的镁铝系无机功能材料,其结构分析指出^[2],LDH 层板上有羟基,层间有结晶水、碳酸根,由于其特殊的结构和组成,LDH 受热分解时吸收大量热量,能降低燃烧体系的温度;分解释放出的 H₂O 及 CO₂ 能稀释、阻隔可燃气体;分解后的产物为碱性多孔物质,比表面大,能吸附有害气体特别是酸性气体。而 LDH 可以用作聚合物的阻燃及抑烟剂,其研究工作却少见报道。最新研究表明,将 LDH 单独用于阻燃聚合物时表现出良好的抑烟特性,阻燃效果并不显著^[2]。

高聚合度的聚磷酸铵(APP)是一种磷、氮阻燃元素含量高、热稳定性好的高效无机阻燃剂,因其价格较高限制了使用;另外,由于作为酸源的 APP 阻燃作为炭源的尼龙,由于缺少气源而使这一膨胀阻燃聚合物体系的效果欠佳。

利用 LDH 受热释放大量气体的功能来补充该膨胀阻燃体系的不足;利用 LDH 受热形成的碱性多孔物质催化 APP 与尼龙间的成炭反应。研究 APP 与 LDH 复配协同阻燃尼龙,不仅可有效地降低 APP 在基材中的总体添加量,而且对深入理解无卤膨胀阻燃聚合物凝缩相机理有着积极的意义。

1.2 原料

尼龙-6(PA-6),B3S,德国 BASF 公司;聚丙烯(PP),PP-HM-060,天津石油化工公司第二石油化工厂;APP,Exolit 422,聚合度约为 700,德国 Hoechst 公司;LDH [LDH1 化学式为 Mg₈Al₂(OH)₂₀CO₃·7H₂O,镁铝摩尔比为 4:1;LDH2 化学式为 Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃·3H₂O,镁铝摩尔比为 2:1,一次粒子平均粒径为 50 nm],北京化工大学可控化学反应教育部重点实验室。

1.3 试样制备

APP 与 LDH 按实验比例混合均匀,形成无卤阻燃剂(APP/LDH1、APP/LDH2)。将质量比为 80:20 的 PA-6 和 PP 及无卤阻燃剂搅拌均匀,在烘箱中 80℃ 下烘干 8 h,于 SCI MAX 小型挤出机上 230℃ 挤出造粒,注塑成型。

1.4 测试方法

阻燃性能以灼烧损失(LOI)进行表征,极限氧指数测试按 GB/T 2406—93 进行。

热重分析 TGA 数据由 Du Pont 2000 热重分析仪获得,程序升温速率为 10℃/min,高纯氮气流量为 50 ml/min,测试温度范围为 50~650℃,试样质量约为 5 mg,微熵热重(DTG)曲线是由 TGA 的实验数据经计算机处理获得。

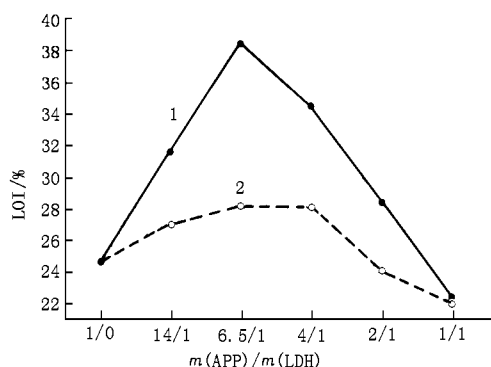
傅立叶红外光谱分析采用 Nicolet 560 FTIR 光谱仪,测试条件为:粉状样品在氩气保护下,以 10℃/min 升温速度由室温加热到 550℃,所得残炭采用 KBr 压片。

扫描电镜分析采用 XL30SESM,取 LOI 测试后的残炭试样在真空镀膜仪上镀金,然后在 XL30SESM 仪器上以 1 000 放大倍数观察并摄像,对残炭形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

表 1、表 2 及图 1 分别给出 LDH1、LDH2 与 APP 按不同比例复配协同阻燃 PA-6/PP(质量比 80:20)共混体系 LOI 的测试结果。由表 1、表 2 可见,与加入 30 份 APP 的对比样比较,随着 LDH 用量的增加 LOI 出现最大值。



1—PA-6/PP/APP/LDH1;2—PA-6/PP/APP/LDH

图 1 PA6/PP/APP/LDH 体系的 LOI 曲线

表 1 LDH 1 对 APP 阻燃 PA-6/PP 共混物 LOI 的影响

实验	对比样	1	2	3	4	5
$m(\text{APP})/\text{phr}$	30	28	26	24	20	15
$m(\text{LDH1})/\text{phr}$	0	2	4	6	10	15
LOI/%	24.7	31.6	38.5	34.5	28.5	22.5

注:phr(per hundred resin)指每 100 份树脂阻燃剂的加入量。

表 2 LDH2 对 APP 阻燃 PA-6/PP 共混物 LOI 的影响

实验	对比样	1	2	3	4	5
$m(\text{APP})/\text{phr}$	30	28	26	24	20	15
$m(\text{LDH2})/\text{phr}$	0	2	4	6	10	15
LOI/%	24.7	27.0	28.2	28.1	24.1	22.0

注:phr(per hundred resin)指每 100 份树脂阻燃剂的加入量。

由图 1 可见,LOI 的大小取决于 APP 与 LDH 的比例,且不同镁铝比的 LDH 与 APP 协同阻燃 PA-6/PP 的作用是有差异的。在 APP 与 LDH 的质量比由 1:0 到 1:1 的范围内,镁铝比为 4:1 的 LDH1 体系的曲线 1 始终位于镁铝比为 2:1 的 LDH2 曲线 2 的上方,即 LDH1 与 APP 在一定范围内复配,对基材有更好的协同阻燃作用。APP 与 LDH1 比例为 6.5:1 时 LOI 为 38.5,较单独使用 APP 提高了 13.8 个单位;LDH2 与 APP 复配,对基材的协同阻燃作用相对较弱,在同一比例下 LOI 上升了 3.5 个单位。

LDH 与 APP 间出现的协同阻燃效果可能是由于 LDH 在受热过程中释放出该膨胀阻燃体系所需的适量气体;同时产生的镁铝复合氧化物不仅具有大的比表面,而且具有较强的碱性催化作用,因此能与酸源 APP 充分作用,促进 APP 更好地催化 PA-6/PP 基材快速脱水、交联、成炭;从而实现最佳协同点处体系酸源、炭源、气源相互匹配,有效地发挥凝缩相膨胀阻燃的作用。由于 LDH1 较 LDH2 分解后的产物有更强的碱性,所以具有相对更好的协同膨胀阻燃效果。在最佳协同点之前,LDH 在体系中的比例较小,催化交联、成炭的效果不十分明显;超过最佳协同点后,随 LDH 用量的增加气源过剩,燃烧后的残炭外观松散,无机填料过多使膨胀炭层的蜂窝状结构被破坏,导致炭层的阻隔性能变坏,LOI 显著下降。

2.2 热降解行为

选择 $m(\text{PA-6}):m(\text{PP}):m(\text{APP}):m(\text{LDH})=80:20:24:6$,即 APP 与 LDH 质量比为 4:1 的阻燃体系作为研究体系进行 TGA 测试。表 3 给出研究体系与 PA-6/PP 基材、对比样 PA-6/PP/APP 的 TGA 实验

结果。而 PA-6/PP 基材中加入阻燃剂后有 3 点变化:一是热降解温度明显提前;二是热降解过程由一个阶段变为 3 个阶段、热失重峰值(R_{\max})减小;三是 550℃ 残炭量显著提高。

热降解温度的提前是由于 APP 分解释放出 NH_3 和 H_2O ,LDH 释放层间 H_2O 、 CO_2 以及 PA-6 释放出部分 H_2O 、 CO_2 所致。 R_{\max} 值减小,表示相应阶段热降解速率变缓,其中 LDH 的加入降低了聚合物阻燃体系的第二热失重峰的速率,这一温度范围正是 PA-6/PP 树脂基材的最大热失重范围,由此减少了基材骨架的热裂解速率。

Lewin 等人^[3]最近研究了 Mn 和 Zn 的化合物在 APP/季戊四醇/PP 膨胀阻燃体系中的催化作用,提出二价金属离子可在 APP 分子间产生交联,同时释放出 NH_3 和 H_2O 。基于此,笔者认为 LDH 在热降解过程中生成具有丰富碱性位的镁铝复合氧化物^[4],该镁铝复合氧化物可能通过碱性位与断裂的 APP 分子间发生反应,通过催化交联产生黏度更大的聚磷酸,形成更有效的隔热阻挡层,同时促进高分子体系脱水成炭,有利于阻燃。值得注意的是表 3 中的 CR_{550} 值,其含义为阻燃体系在扣除阻燃剂 APP/LDH 残炭量后 PA-6/PP 共混物在 550℃ 下的净成炭量。数据表明 LDH 与 APP 复配协同阻燃 PA-6/PP 共混物可促进树脂基材更多地参与成炭,其中以添加 LDH1 体系的成炭量最为显著,这与该体系具有良好的阻燃性能是一致的。

进一步研究 LDH 与 APP 间的协同阻燃机理,表 4 给出了复配阻燃剂的热分析结果。

由表 4 可看出,LDH 的加入显著增加了 APP 热降解过程中 650℃ 下的残炭量,尤其是 LDH1 的作用更加突出。

在热降解过程中,LDH 脱除层间 H_2O 、 CO_3^{2-} 及层板羟基的过程中,产生的镁铝复合氧化物,有可能取代断裂的 APP 分子间的 NH_4^+ ,释放出 2 个 NH_3 和 2 个 H_2O ,由此在 APP 分子间形成一个联结,如此交联可使 APP 更加稳定,减少了裂解过程中氧化磷的释放,保证有更多黏稠的聚磷酸发挥脱水、交联、成炭、隔热作用。APP/LDH1 体系的第一热失重峰速率较快,而第二及第三热失重峰速率放慢的事实足以说明,为什么镁铝摩尔比为 4:1 的 LDH1 较 2:1 的 LDH2 对 APP 有更积极的催化交联、成炭的热稳定作用;同时由热降解过程揭示了阻燃体系中同一比例的 LDH1 较 LDH2 有更好的协同阻燃作用。

表3 PA-6/PP 阻燃体系的热失重数据

试样配比	LOI/%	T/°C	$(R_{max}/T_{max})/(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-2})$			CR ₅₅₀ /%
			第一失重峰	第二失重峰	第三失重峰	
m(PA-6):m(PP) = 80:20	21.7	410	2.6/437.1	—	—	4.3
m(PA-6):m(PP):m(APP) = 80:20:30	24.7	330	0.8/361	0.8/395	0.5/478	19.7(1.2)
m(PA-6):m(PP):m(APP):m(LDH1) = 80:20:24:6	34.5	329	0.8/366	0.6/400	0.5/475	22.2(3.9)
m(PA-6):m(PP):m(APP):m(LDH2) = 80:20:24:6	28.1	340	1.0/378	0.6/400	0.5/477	19.6(3.2)

注: T 为试样分解 10% 时的温度, 定义为试样的分解温度; R_{max} 为热失重速率峰值; T_{max} 为 DTG 峰值温度; CR_{550} 为体系在 550°C 下的残炭量; 括号中 CR_{550} 为 PA-6/PP 共混物的净成炭量 (A - B × C), A 为阻燃体系在 550°C 下的残炭量, B 为 APP/LDH 占阻燃体系的质量分数, C 为 APP/LDH 在 550°C 下的残炭量。

APP、APP/LDH1、APP/LDH2 的最大热失重峰在不同的温度下发生。其中 APP/LDH1 与 PA-6/PP 的最大热失重峰最相近(见表 3、表 4)。聚合物与阻燃剂体系热降解同步, 有利于 APP 与 PA-6/PP 之间的相互反应, 增加裂解和燃烧过程中熔体的黏度, 减少炭层的破裂, 有利于增加炭层的阻燃效果。

表4 APP 及 APP/LDH 的热失重数据

试样	T/°C	$(R_{max}/T_{max})/(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-2})$			CR ₆₅₀ /%
		第一失重峰	第二失重峰	第三失重峰	
APP	378	0.12/ 339	1.20/ 627	—	3.1
m(APP):m(LDH1) = 4:1	297	0.14/ 295	0.18/ 423	0.07/ 572	71.0 (51.0)
m(APP):m(LDH2) = 4:1	295	0.06/ 186	0.23/ 293	0.09/ 569	63.3 (43.3)

注: CR_{650} 为试样在 650°C 下的残炭量, 括弧中的残炭量是扣除 20% (1/5) LDH 后 APP 在 650°C 时的净成炭量。

2.3 红外光谱

为了进一步了解 LDH 协同 APP 阻燃 PA-6/PP 体系热降解成炭的组成及结构, 分别将 PA-6/PP/APP(质量比 80:20:30) 和 PA-6/PP/APP/LDH1(质量比 80:20:26:4) 体系在 550°C 下的残炭进行了 Fourier 变换红外光谱 (FTIR) 分析。两个体系在 550°C 下的残炭有相近的 FTIR 谱图。说明两者在高温下生成组成和结构近似的残炭。二者均存在 $\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 的 P—O—C 特征吸收峰, $\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处聚芳烃的吸收振动峰、 $\sim 2\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C = N 的伸缩振动吸收以及 $\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处磷酸和聚磷酸的—OH 吸收^[4]。主要不同点是含有 LDH 的残炭中 $\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的聚芳烃及 $\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处磷酸和聚磷酸的—OH 的吸收峰更强一些。显然添加 LDH 的

阻燃体系残炭中磷酸和聚磷酸相对更多些, 因此由聚合物基材热降解所产生的聚芳烃保留得也就更多些。

2.4 残炭形态研究

选取 PA-6/PP/APP 及 PA-6/PP/APP/LDH1 阻燃体系 LOI 测试燃烧后的残炭进行扫描式电子显微镜 (SEM) 分析仅添加 APP 的体系其残炭形态疏松蓬松, 类似于花瓣形状; 而 LDH 体系的残炭形态连续光滑, 且呈闭合状态。显然, 这一试验结果与 LDH 催化 APP 交联形成更致密的炭层的推测是一致的。连续、致密、闭合的炭层一方面能有效地减少聚合物暴露于火焰中的面积, 另一方面能使体系有效地与火焰隔离, 减缓聚合物热降解过程中可燃性气体的产生与释放, 对于提高阻燃效果是很有意义的。

3 结论

通过阻燃性能测试手段 LOI 和热降解研究方法 TGA 与 DTG 对纳米 LDH 协同 APP 阻燃 PA-6/PP 燃烧及热降解行为的研究、以及对其残炭结构 FTIR 的分析、残炭形态 SEM 的表征得到如下重要结论:

(1) 首次尝试了 LDH 与 APP 的复配, 发现在 PA-6/PP 共混体系中应用 LDH 与 APP 间有良好的协同阻燃作用;

(2) 纳米 LDH 与 APP 在 1:(14~4) 比例范围内复配, 保持 LDH 在共混阻燃体系中的添加量在 1.5%~5% 内, 可获得对 PA-6/PP 共混物的协同阻燃效果, LDH 镁铝比例对阻燃效果有显著的影响, 其中镁铝比例为 4:1 时更好;

(3) LDH 促进了热降解过程中 APP 分子间的交联, 使 APP 残炭量显著增加, 镁铝质量比为 4:1 时, APP/LDH1 与 PA-6/PP 的热降解过程相匹配, 获得了较好的阻燃效果;

(下转第 39 页)

度,结果如表 1 所示。

表 1 短纤维原始长度、长径比及其分布

纤维直径/ μm	平均长度/mm	分散系数	平均长径比
17.75	2.4038	0.3333	141.94
20.00	2.9145	0.5595	144.56
22.25	3.2671	0.4528	139.70

1.1.2 短纤维复合材料的制备

将西北橡胶研究所生产的 4172 氯丁橡胶在开式混炼机上进行返炼,均匀后将上述短纤维按照质量份数 12、20、28 份的比例加入橡胶中,从看不到白色的纤维开始,按照倒胶 8 次、薄通 5 次的工艺进行混炼。通过长径比的检测(见 1.2)得到合格的复合材料后出片硫化,硫化时严格控制出片的厚度和质量,保持硫化过程中流胶情况一致,得到短纤维均匀分布的增强橡胶复合材料。分别将 3 种复合材料标记为 D1(17.75 μm)、D2(20.00 μm)和 D3(22.25 μm)。

1.2 短纤维长度的测量与控制

从制备好的短纤维增强橡胶复合材料上撕下一小块,用甲苯作溶剂反复溶解,直至上层的溶液变为澄清为止。抽掉上层清液后,把剩下的溶液连同纤维一起移至一个分成多个小长条区域的小培养皿中,自然挥发溶剂后,在显微镜下放大 40 倍后依次对各小区域中的纤维长度进行统计测量。经实验验证,按顺序统计 600 根纤维的长度就可以得到整个纤维长度及其分布情况。

采用该方法对混炼好的复合材料进行短纤维长度的检测,如果短纤维长径比及其分布不一致,对 3 种复合材料在相同的辊距下进行薄通,对短纤维长径比及其分布进行连续测定,直到 3 种纤维的长径比及其分布一致为止。

1.3 复合材料性能测试

1.3.1 拉伸和撕裂强度试片的制备

采用 GB528 规定,裁剪平行(MD)和垂直(CMD)于开炼机辊筒压出方向的拉伸试片。撕裂性能按照 GB530 规定进行直角型撕裂强度实验,试样裁取方向与拉伸试片相同。

1.3.2 拉伸和撕裂强度的测定

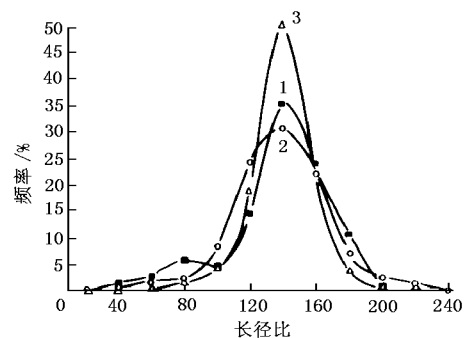
以 100 mm/min 的拉伸速度,用 XLL-250 型橡胶拉力实验机(上海化工机械四厂)测定复合材料的 CMD 拉伸强度和 CMD 撕裂强度。

采用 RGD-5 型微机控制电子拉力实验机(深圳市瑞格尔仪器有限公司),以 100 mm/min 的拉伸速度作 MD 拉伸力-伸长曲线和 MD 撕裂-伸长曲线,在曲线上求取屈服力和撕力,再换算为屈服强度和撕裂强度。

2 结果与讨论

2.1 复合材料中的短纤维长径比

图 1 中给出了 3 种复合材料的短纤维长径比分布情况,可以看出,D1 和 D2 两种材料的纤维分布情况比较一致,D3 的分布情况要更加集中,但是跟前两种相比有一定的差别。3 种材料的平均长径比很接近,差别接近于在本文中采用的测量纤维方法的误差(见表 2)。总的来说所制得的复合材料可以达到试验的要求。



(a)纤维质量份数为 12 份

(上接第 37 页)

(4)LDH 没有使阻燃体系残炭的组成发生显著变化,而是使残炭中磷酸、聚磷酸及聚芳烃的含量增加了;残炭表现为连续光滑,其微孔呈闭合形态。

参考文献

[1] 肖崇伟,郝建薇,王建祺.膨胀阻燃 PA-66 体系热降解研究[J].北京理工大学学报,2000,20(5):656~660

[2] Lewin M, Endo M. Mn and Zn compounds as catalysts of intumescent flame retardancy of polypropylene[C]. 11th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stamford, CT, 2000

[3] 张亦勤.窄分布醇醚合成中国固体碱催化材料的结构与性能[D].北京:北京化工大学,1999

[4] Reshetnikov I S, Yablokova M Y, Khalturiskij N A. Intumescent chars [A]. In: Fire retardancy of polymers[M]. Le Bras M, Camino G, Bourbigot S, et al. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998