

苧麻纤维增强聚丙烯的无卤阻燃研究*

杜双兰, 林学葆, 林公澎, 邓聪*, 王玉忠*

(四川大学化学学院降解与阻燃高分子材料研究中心、环境友好高分子材料教育部工程研究中心、环保型高分子材料国家地方联合

工程实验室, 成都 610064)

E-mail: polymers@126.com Tel. & Fax: 028-85410259、85410755

摘 要 本文采用多种无卤阻燃剂阻燃苧麻纤维增强聚丙烯复合材料。测试结果表明: 阻燃剂的加入能够使材料的阻燃性能得到一定的提高。但由于复合材料的灯芯效应和纤维的易燃性, 需要添加大量的阻燃剂, 才能达到较好的阻燃效果。改性聚磷酸铵 MAPP 能在纤维的表面生成更为连续完整的碳层, 更好的保护纤维, 遏制灯芯效应, 其阻燃效率大大提高。保护纤维, 遏制其灯芯效应, 在 PP/RF 体系的阻燃改性中非常重要。

关键词 苧麻纤维, 聚丙烯, 阻燃, 灯芯效应

1 引言

我国是麻类纤维种植和应用大国, 特别是苧麻种植位居世界首位, 所以苧麻纤维又称“中国草”。大力开发和利用本国资源丰富的麻类纤维, 不仅有利于创造经济价值, 而且有利于保护生态环境, 意义非常深远。苧麻纤维具有价廉、质轻、可降解等优点, 其作为高性能增强体广泛应用于增强聚丙烯^[1,2]。但由于苧麻纤维本身易燃, 而且在燃烧时有显著的“灯芯”效应, 使得苧麻纤维增强聚丙烯复合材料(PP/RF)更难阻燃, 限制了其应用范围, 制备一种阻燃性能优异的 PP/RF 复合材料具有很重要的现实意义。如何提高聚丙烯/苧麻纤维复合材料的阻燃性能, 寻找高效可靠的阻燃添加剂, 是阻燃天然纤维增强聚丙烯材料急需解决的难题^[3-8]。

本实验采用多种无卤阻燃剂阻燃苧麻纤维增强聚丙烯, 并通过热重分析(TGA)、极限氧指数(LOI)测试和锥形量热测试, 扫描电镜(SEM)对苧麻纤维增强聚丙烯阻燃复合材料的阻燃性能进行了研究。

2 实验部分

2.1 主要原料与设备

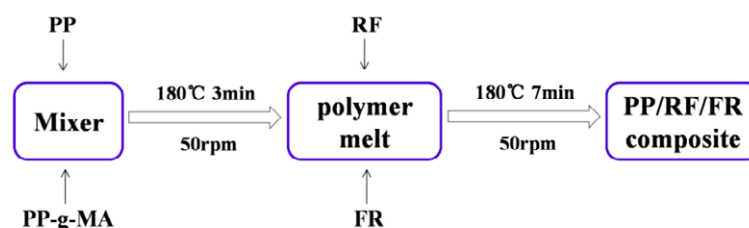
聚丙烯(PP)、马来酸接枝聚丙烯(PP-g-MA)、2mm 短切苧麻纤维(RF)均为市售工业品, 聚磷酸铵(APP)为什邡太丰新型阻燃剂有限公司提供, 成炭剂(CA)、无卤阻燃剂 AP11、改性聚磷酸铵(MAPP)均为实验室自制。

*国家自然科学基金重点项目资助(50933005); 通讯作者: 王玉忠. E-mail: polymers@126.com, Tel.: 028-85410259 or 028-85410755

<http://polymer.scu.edu.cn/yzwang/>

2.2 苧麻纤维增强聚丙烯阻燃复合材料的制备

选择合适的聚丙烯/苧麻纤维体系, 采用多种无卤阻燃剂阻燃苧麻纤维增强聚丙烯制备阻燃复合材料 (PP/RF/FR)。为了将阻燃剂更好地分散在聚丙烯/苧麻纤维复合材料中, 首先 PP 与 PP-g-MAH 在哈克密炼机里熔融混合。然后将填料加入熔体中, 混合均匀, 得到聚丙烯/苧麻纤维阻燃材料。混合的总时间为 10min, 然后冷却, 切粒。填料由 RF 和 FR (APP, IFR, AP11, MAPP) 按照一定份数比组成, 混合均匀。



Scheme 1 Process for the preparation of composites

3 结果与讨论

Table 1 列出了各种无卤阻燃剂复配阻燃 PP/RF 的垂直燃烧和氧指数数据, 对比了不同阻燃剂对天然纤维增强聚丙烯体系的阻燃效果优劣。LOI、UL-94 测试结果表明, 聚丙烯 (PP) 本身是一种极易燃烧的热塑性树脂, 氧指数为 17.6%, 垂直燃烧为无极, 熔滴现象极为严重, 加入苧麻纤维后, 氧指数和垂直燃烧基本没有变化, 因为天然纤维本身也是极易燃烧的材料, 所以在燃烧过程中, 会对总热释放做出贡献。

Table 1 Results of UL-94 and LOI testing

sample	PP	RF	PP-g-MA	APP	CA	AP	ETAMAPP	LOI	UL-94
	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	%	3.2mm
PP	100	-	-	-	-	-	-	17.6	NR
PP/RF	100	40	5	-	-	-	-	18.0	NR
APP70	100	40	5	70	-	-	-	23.0	NR
IFR70	100	40	5	52.5	17.5	-	-	24.9	V-0
AP11-60	100	40	5	-	-	60	-	25.0	V-0
MAPP70	100	40	5	-	-	-	70	29.4	V-0

IFR is a mixture of APP/CA with a weight ratio 3:1

添加 70phr (约 32%) 的 APP, 材料的 LOI 为 23.0, UL-94 无级别, 阻燃效果并不明显。一是因为 APP 单独添加, 阻燃效率不高; 二是因为 PP/RF 体系阻燃困难。CA 与 APP 复配阻燃聚

丙烯具有较好的阻燃效果,但是,在 PP/RF 体系中,需要添加 70phr 的 IFR 才能达到 V-0 级,氧指数也只有 24.9%。天然纤维由于本身也极易燃烧,在氧指数测试中明显观察到,添加阻燃剂后,火焰变小,极难熄灭,同时纤维显著的灯芯效应,也使膨胀阻燃剂在天然纤维增强的体系中,阻燃效率大大下降。在材料中加入 AP11,添加量为 60phr (约 29%) 才能达到 V-0 级别的要求,氧指数也没有显著的提高。聚丙烯/苧麻纤维复合材料的阻燃改性非常困难,常规的无卤阻燃剂阻燃效率并不高,需要添加大量阻燃剂才能达到阻燃等级要求,氧指数的提高也非常困难。MAPP 的其添加量为 50phr 时,复合材料就能通过 V-0,当添加量增加到 70phr 时,其氧指数高达 29.4。MAPP 能有效的抑制纤维在复合材料中的灯芯效应,在 PP/RF 体系中表现出优异的阻燃性能。

Fig.1 为体系的锥形量热测试曲线,具体的点燃时间 (TTI)、峰值热释放速率 (PHRR)、总热释放 (THR)、总烟释放 (TSR) 和残余质量数据列于 Table 2 中。

Table 2 Cone calorimeter data for neat PP and PP/RF-FR composites

sample	PHRR /(kW/m ²)	TTI /s	TTF /s	MHRR /(kW/m ²)	THR /(MJ/m ²)	Residue /%
PP	734	17	407	223	86	5.73
PP/RF	610	20	417	205	84	6.12
APP70	303	25	520	109	58	36.8
IFR70	282	24	461	124	56	34.0
AP11-60	244	21	598	89	53	47.9
MAPP70	202	22	593	93	53	34.5

从 PP、PP/RF 以及 PP/RF 阻燃体系的 HRR 曲线和数据可以看出,纯 PP 极易燃烧,17s 内被点燃,热释放速率迅速增大,出现一个尖锐的峰值,PHRR 高达 734kW/m²,燃烧仅持续 407s 左右,就基本燃烧完全,在火灾中的危险性很大。在聚丙烯中加入苧麻纤维之后,其热释放速率曲线有了明显的不同。PP/RF 的曲线明显比纯 PP 的燃烧曲线延后,TTI 为 20s,出现热释放峰值的时间比纯 PP 晚,PHRR 为 610kW/m² 的尖峰,加入天然纤维后,材料仍然燃烧的很剧烈,417s 后基本燃完。加入阻燃剂后,其热释放速率曲线有了明显的不同。HRR 曲线明显比 PP/RF 的燃烧曲线提前,热释放峰值出现得更早,但是数值明显下降,燃烧变得平缓。加入 APP 后,PHRR 降低至 303kW/m²,燃烧时间延长。而加入 IFR 后,PHRR 进一步降低,达到 282 kW/m²,APP 与 CA 复配后,阻燃性能也有所提升,这与氧指数垂直燃烧结果一致。AP11 的加入,使材料的 PHRR 大幅度下降,仅为 PP/RF 的 40%。MAPP 的 PHRR 为所有材料中最低,仅为 202 kW/m²。THR 曲线中可以看出,纯 PP 和 PP/RF 的 THR 曲线相似。因为苧麻纤维是极易燃烧的材料,同

时在燃烧中也放出大量的热量, 所以 PP 与 PP/RF 的 THR 值分别为 86 和 84 MJ/m²。加入阻燃剂后, THR 大大降低, MAPP70 的 THR 降低至 53 MJ/m²。从质量损失曲线中可以看到, 纯 PP、PP/RF 在点燃后, 质量迅速减少, 燃烧结束时, 基本没有残炭剩余。阻燃剂的加入, 使材料的质量损失变缓, 在燃烧结束时仍有大量的残炭剩余, 说明燃烧中形成的炭层对材料有良好的阻隔作用, 减缓了材料的热降解, 从而保留更多的残炭。从锥形量热的结果可以看出, 阻燃剂的加入, 会提高复合材料的阻燃性能, 特别是 MAPP 的加入, 使材料的阻燃性能大大的提高。

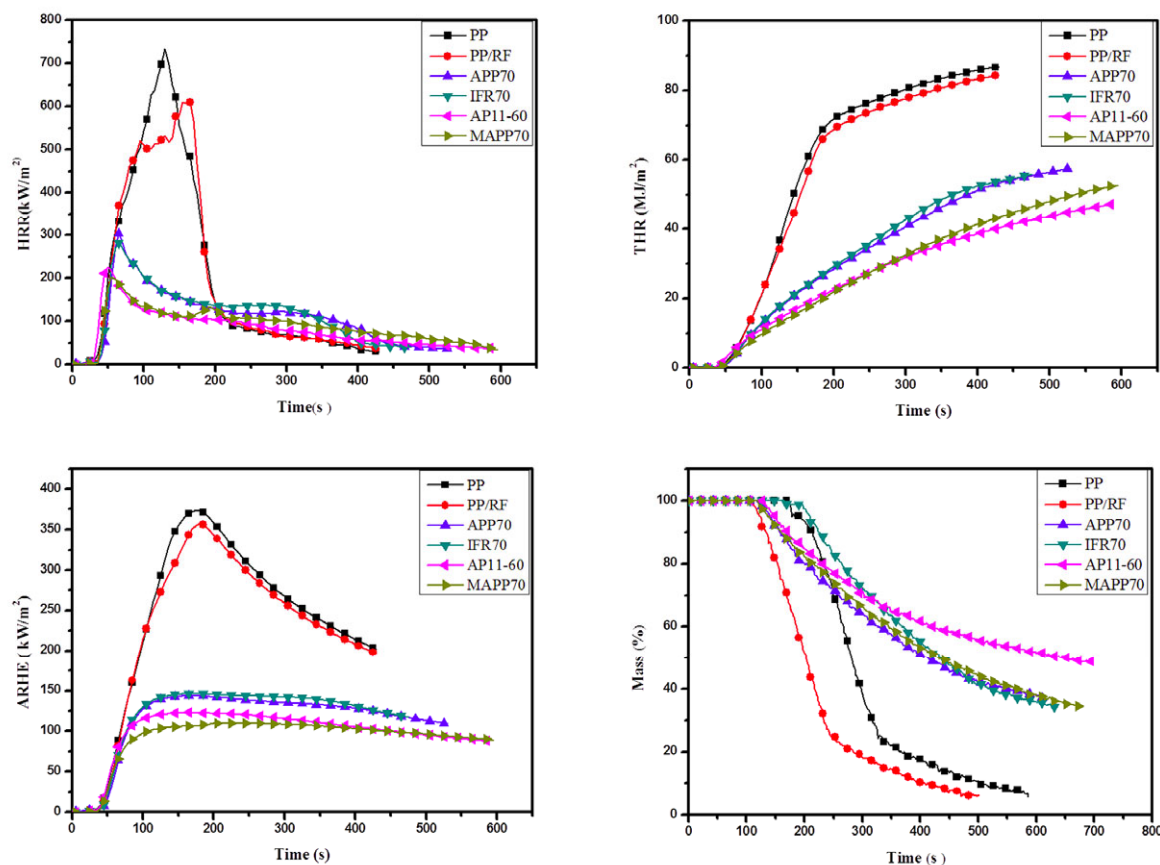


Fig.1 Cone calorimetric results of composites at an external heat flux of 50 kW/m²

从锥形量热残炭的数码照片 Fig.2 可以看出, 纯 PP 基本完全燃烧, 没有残炭。PP/RF 也基本完全燃烧, 只剩下极少的碳末。阻燃剂的加入, 使样品的残炭量大大增加, 形成了连续坚固的炭层。虽然不同阻燃体系的残炭含量相差不大, 但是其阻燃效率相差极大, 为了更进一步的研究残炭的微观结构, 对锥形量热的残炭进行了扫描电子显微镜分析。从扫描电镜图片中可以看出, PP/RF 残余的少量碳末为天然纤维的燃烧后残炭, 残炭纤维破碎不完整, 说明其在大热辐射下, 与纯 PP 一样, 基本燃烧完全。膨胀阻燃剂 APP 的加入, 样品残炭的内表面相对致密、连续, 但是仍然存在许多缺陷, 只能起到一定的隔热隔氧的作用, 同时纤维比较破碎, 需要进一步提高炭层的致密程度从而得到阻燃效果更好的材料。加入 IFR 后, 残炭内表面更为连续完整, 孔隙缺陷减少, 纤维表面被比较连续的炭层保护, 结构保持的比较完整, 阻燃效果比 APP 更好。而 AP11 的残炭内

表面, 明显不同, 形貌为小的、坚固的、类似海岛状的堆积成较为连续坚固的碳层, 更好覆盖在纤维表面。MAPP 的残炭微观结构完全不同, 其碳层非常连续完整, 能在燃烧中更好的保护基材; 同时阻燃剂在纤维表面形成了完整的保护碳层, 能在燃烧中很好的保护纤维, 有效遏制灯芯效应。MAPP 在阻燃 PP/RF 体系中, 表现出了很高阻燃效率和优异的阻燃效果。

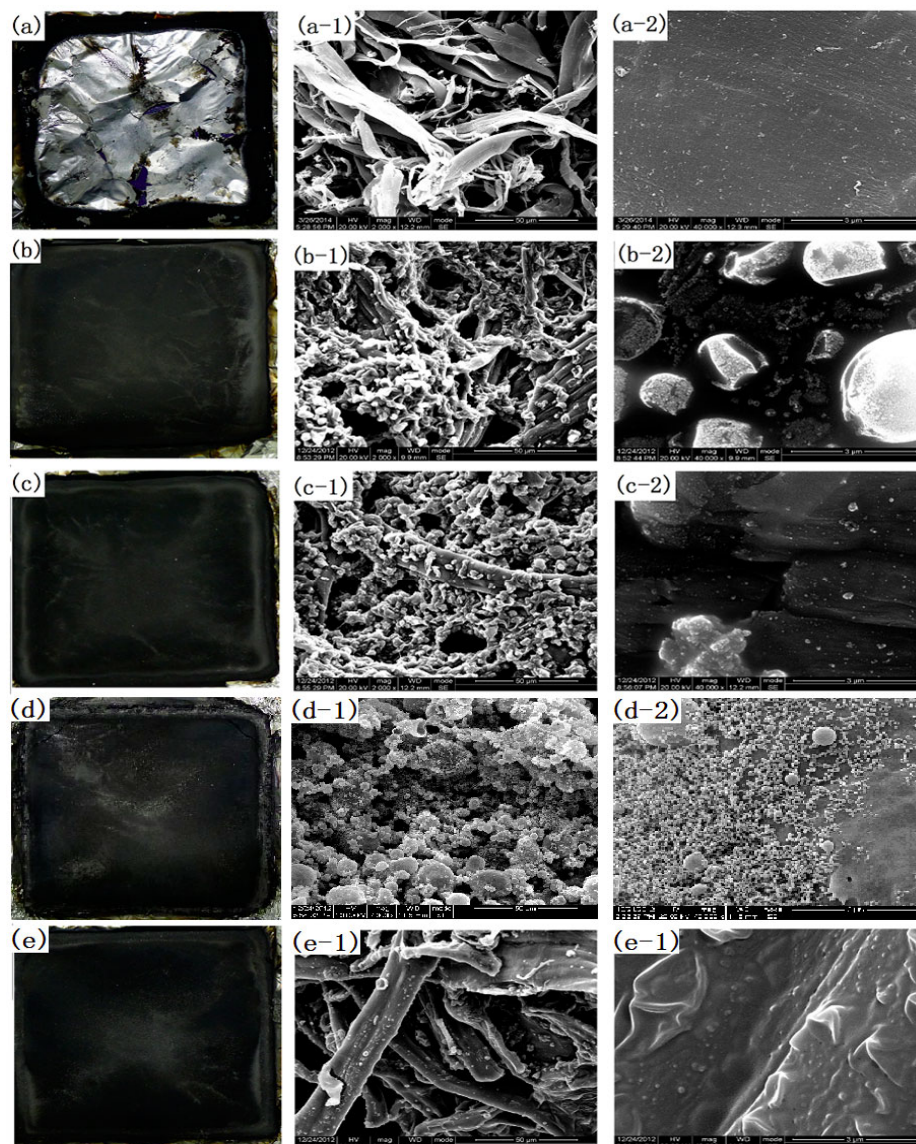


Fig.2 SEM micrographs of the inner surface of the samples after cone test. (a)PP/RF (b) APP70 (c)IFR70 (d) AP11-60 (e) MAPP70

4 结论

本文采用多种无卤阻燃剂用于 PP/RF 的阻燃, 垂直燃烧和氧指数测试结果表明, 阻燃剂的加入能够使材料的阻燃性能得到提高。但由于复合材料的灯芯效应和纤维的易燃性, 阻燃变得非常困难。当 IFR 总添加量为 32.6%, 仅能够得到氧指数为 24.9%, 垂直燃烧等级为 V-0 级的材料; 而 AP11 需要加入 29.3%, 才能通过 V-0 测试。只有 MAPP, 具有高效优异的阻燃效果, 总添加量为 32.6%时, 氧指数提高到 29.4%。

锥形量热结果表明阻燃剂的加入能降低材料的 HRR 和 THR, 提高残炭的质量, 大大降低火灾的危害程度, 增加在火灾中的逃生率。从残炭数码照片可以看出, 阻燃体系炭层致密但几乎不会膨胀。从微观结构可以看出, 燃烧时 MAPP 能在纤维的表面生成更为连续完整的碳层, 更好的保护纤维, 遏制灯芯效应, 其阻燃效率大大提高。因此, 保护纤维, 遏制其灯芯效应, 在 PP/RF 体系的阻燃改性中非常重要。

REFERENCES

- [1] Suppakarn N, Jarukumjorn K. Mechanical properties and flammability of sisal/PP composites: Effect of flame retardant type and content. *Composites Part B: Engineering*. 2009;40:613-8.
- [2] Akil H, Omar M, Mazuki A, Safiee S, Ishak Z, Abu-Bakar A. Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials & Design*. 2011;32:4107-21.
- [3] Sain M, Park S, Suhara F, Law S. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*. 2004;83:363-7.
- [4] Kozłowski R, Władyka Przybylak M. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. *Polymers for Advanced Technologies*. 2008;19:446-53.
- [5] Chapple S, Anandjiwala R. Flammability of natural fiber-reinforced composites and strategies for fire retardancy: a review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2010;23:871-93.
- [6] Le-Bras M, Duquesne S, Fois M, Grisel M, Poutch F. Intumescent polypropylene/flax blends: a preliminary study. *Polymer degradation and stability*. 2005;88:80-4.
- [7] Li SM, Ren J, Yuan H, Yu T, Yuan WZ. Influence of ammonium polyphosphate on the flame retardancy and mechanical properties of ramie fiber - reinforced poly (lactic acid) biocomposites. *Polymer International*. 2010;59:242-8.
- [8] Chen D, Li J, Ren J. Combustion properties and transference behavior of ultrafine microencapsulated ammonium polyphosphate in ramie fabric - reinforced poly (L - lactic acid) biocomposites. *Polymer International*. 2011;60:599-606.

Halogen-free Flame Retardant Research on Ramie Fiber Reinforced Polypropylene

Shuang-Lan Du, Xue-Bao Lin, Cong Deng*, Gong-Peng Lin, Yu-Zhong Wang*

(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), Sichuan University, Chengdu 610064,

China. E-mail: polymers@126.com)