

PP-g-MAH/OMMT 阻燃母料的制备及其在 PP 中的应用

Preparation of Flame Retardant PP-g-MAH/OMMT Nanocomposites Master Batch and Its Application in PP

向丽, 赖学军, 李国一, 曾幸荣⁽¹⁾ Xiang Li, Lai Xuejun, Li Guoyi, Zeng Xingrong⁽¹⁾

- 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640

- College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

● 摘要: 以聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)和有机蒙脱土(OMMT)为原料,通过熔融插层制备了 PP-g-MAH/OMMT 纳米复合阻燃母料,利用 X 射线衍射(XRD)及热失重分析(TGA)对其进行了表征,并将其与碱式硫酸镁晶须(MOS)复配,制备了阻燃性能及力学性能优良的阻燃 PP。结果表明,PP-g-MAH 能够插层进入 OMMT 层间,形成插层型纳米复合物;PP-g-MAH/OMMT 中 PP-g-MAH 的外推起始失重温度由纯 PP-g-MAH 的 269.8℃ 提高到 375.6℃。以 PP-g-MAH/OMMT 及 MOS 制备的阻燃 PP 的热释放速率峰值(PHRR)和平均热释放速率(MHRR)分别为 163.7kW/m² 和 117.9kW/m²,比基体树脂下降了 80.3% 和 70.9%。

● Abstract: The flame retardant PP-g-MAH/OMMT nanocomposite master batch was prepared with maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) and organophilic montmorillonite (OMMT) by melt intercalation. The master batch was characterized by means of XRD and TGA. Flame retardant PP with high flame retardancy and mechanical properties was prepared with PP-g-MAH/OMMT master batch and magnesium sulfate whisker (MOS). The results showed that PP-g-MAH can intercalate into the interlayer of OMMT to form the intercalation nanocomposites. TGA results showed that the initial decomposition temperature of PP-g-MAH in master batch increased to 375.6 °C from 269.8 °C of pure PP-g-MAH. The peak heat release rate (PHRR) and mean heat release rate (MHRR) of flame retardant PP was 163.7 kW/m² and 117.9 kW/m², which was decreased by 80.3% and 70.9% than that of matrix resin respectively.

● 关键词: 聚丙烯; 马来酸酐; 蒙脱土; 纳米复合物; 阻燃母料; 接枝

● 中图分类号: TQ325.14 ● 文献标识码: A

● Key words: Polypropylene; Maleic anhydride; Montmorillonite; Nanocomposites; Flame retardant master batch; Graft

近年来,聚合物/蒙脱土纳米复合材料的阻燃性能受到了极大的关注^[1-2]。聚合物/蒙脱土纳米复合材料中的蒙脱土片层在燃烧时能与聚合物形成多层炭-硅结构以阻止其燃烧,且无毒无害,极有希望成为一种新型无卤阻燃材料^[3]。有关聚丙烯/蒙脱土(PP/MMT)纳米复合阻燃材料的研究已有较多报道^[4-5]。但由于 MMT 是强极性无机物,与 PP 的相容性很差,将两者直接熔融共混,MMT 很难以纳米级分散在 PP 基体中,得不到力学性能及阻燃性能优良的复合材料。此外,单独采用 MMT 制备的 PP/MMT 纳米复合材料难以达到阻燃要求,需与其他阻燃剂复配,实现协同阻燃^[6-7]。本文首先以聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)和三十六烷基二甲基铵盐改性的有机蒙脱土(OMMT)为原料,通过熔融插层制备了 OMMT 含量高达 30% 的

PP-g-MAH/OMMT 纳米复合阻燃母料,然后将其与碱式硫酸镁晶须(MOS)复配共同作为阻燃剂,制备了力学性能及阻燃性能优良的阻燃 PP。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP, T30S, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

EVA, 醋酸乙烯含量 14%, 北京有机化工厂;

有机蒙脱土(OMMT), 1.44P, 美国 Nanocor 公司;

PP-g-MAH, 接枝率 1%, 熔体流动速率 11.0g/10min, 自制;

MOS, 平均长度 10~60 μm, 直径小于 10 μm,

营口威斯克化学有限公司;

硅烷偶联剂, A-172, 广州金昌盛科技有限公司;

抗氧剂, B215, 市售。

1.2 仪器与设备

HAAKE 转矩流变仪, PTW16, 德国 HAAKE 公司;

开放式塑炼机, XKR-160A, 广东省湛江机械厂;

平板硫化机, 25t, XQLB-3508350, 上海第一机械厂;

万能制样机, HY-W, 承德市试验机厂;

冲击试验机, Zwick-5113, 德国 Zwick Roell 公司;

拉力试验机, LJ-1000, 广州试验仪器厂;

氧指数测定仪, HC-2, 江苏江宁县分析仪器厂;

锥形量热仪, ISO 5660, 英国 FTT 公司;

X 射线衍射仪, D/max-III A, 日本理学公司;

热失重分析仪, TG-209, 德国 NETZSCH 公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PP-g-MAH/OMMT 阻燃母料

将预先干燥过的 PP-g-MAH 与 OMMT 及其他助剂按比例混合均匀, 在 HAAKE 转矩流变仪中混炼挤出, 经冷却、切粒和干燥, 制得 PP-g-MAH/OMMT 母料。其中 PP-g-MAH 与 OMMT 质量比为 7:3, 从机筒进料口至挤出模头的加热温度依次设为: 180、190、210、190℃。

1.3.2 阻燃 PP

母料法制备阻燃 PP: 在双辊温度为 170℃ 的开放式塑炼机上加入 PP, 待其熔融包辊后, 依次加入抗氧剂、EVA、PP-g-MAH/OMMT 母料和 MOS 等, 其中 PP 与 EVA 的质量比固定为 7:3, MOS 的含量固定为 40%, 混炼均匀后出片, 在平板硫化机上于 180℃ 下热压、室温冷压、出片, 然后用万能制样机制备用于测试阻燃性能和力学性能的试样。

直接法制备阻燃 PP: 在熔融共混过程中, 直接加入 PP-g-MAH 和 OMMT 代替 PP-g-MAH/OMMT 母料, 其他步骤与母料法相同。

1.4 测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040—1992 测试;

Izod 缺口冲击强度按 GB/T 1043—1993 测试;

X 射线衍射分析(XRD): 采用 CuK α 射线, 加速电压为 40kV, 电流为 30mA, 扫描速度 3°/min, 扫描角度 2θ 为 1~10°;

TGA 分析: 空气气氛, 温度范围 30~700℃, 升温速率 10℃/min;

氧指数按 GB/T 2406—1993 测试;

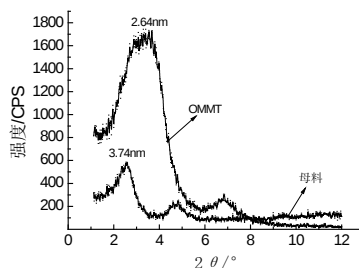
锥形量热仪(CONE)按 ASTM1354 测定, 辐射热流 35kW/m²。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-MAH/OMMT 阻燃母料表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 OMMT 及 PP-g-MAH/OMMT 母料的 X 射线衍射谱图。从图 1 可以看出, OMMT 片层的层间距为 2.64nm, PP-g-MAH/OMMT 母料中 OMMT 的层间距为 3.74nm, 可见 PP-g-MAH 大分子已插层进入 OMMT 层间, 将 OMMT 片层撑开, 制得了插层型 PP-g-MAH/OMMT 纳米复合物。

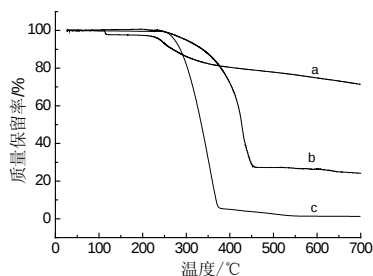


▲ 图 1 OMMT 及 PP-g-MAH/OMMT 母料的 X 射线衍射谱图
Fig.1 X-ray diffraction spectrograms of OMMT and PP-g-MAH/OMMT

2.1.2 TGA 分析

图 2 为 OMMT、PP-g-MAH 及 PP-g-MAH/OMMT 母料的热失重曲线。从图 2 可以看出, OMMT 有两个失重台阶(曲线 a), 第一次失重约从 100℃ 开始, 由水分的挥发造成, 失重约 2.5%, 第二次失重发生在 226~342℃ 之间, 失重约 15%, 由高温下部分插层改性剂分解造成。而 PP-g-MAH 只有一个失重台阶(曲线 c), 其外推起始失重温度(TGA 曲线下降段的切线与其基线的交点)为

269.8℃,最大失重速率温度为351.2℃,在372.7℃失重结束。PP-g-MAH/OMMT母料中PP-g-MAH的外推起始分解温度、最大失重速率温度及失重结束温度分别达到375.6、398.7、436.2℃(曲线b),说明母料中PP-g-MAH的热稳定性得到很大提高。另外,在700℃时OMMT的残留量为71.4%,PP-g-MAH的残留量为1.3%,若母料中OMMT片层对PP-g-MAH没有保护作用,则母料的残留量为OMMT与PP-g-MAH两者的简单加和,即22.3%,而测试得到PP-g-MAH/OMMT母料的残留量达到24.2%。其原因是OMMT片层在高温下具有阻隔作用,能够延缓热量的传递和氧气的入侵,抑制PP-g-MAH分解和可燃挥发性产物的逸出^[8],致使PP-g-MAH/OMMT纳米复合阻燃母料中PP-g-MAH热稳定性提高和残留量的增加。



a—OMMT; b—PP-g-MAH/OMMT; c—PP-g-MAH

▲ 图2 OMMT、PP-g-MAH和PP-g-MAH/OMMT的TGA曲线
Fig.2 TGA curves of OMMT, PP-g-MAH and PP-g-MAH/OMMT

2.2 阻燃PP的燃烧性能

2.2.1 氧指数

表1是OMMT用量对阻燃PP氧指数(OI)的影响。由表1可以看出,随着OMMT用量的增加,阻燃PP的OI有所提高,但提高的幅度不大,这与李欣^[6]等的研究有类似的结果,其原因可能是插层复合材料的阻燃机理不适应OI的燃烧模式,此方面机理有待深入研究。此外,在OMMT含量相同的情况下,母料法阻燃PP的OI高于直接法阻燃PP。

▲ 表1 OMMT用量对阻燃PP OI的影响

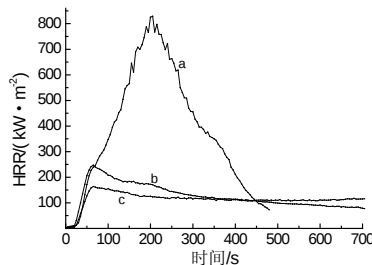
Tab. 1 Effect of the OMMT content on the OI of flame retardant PP

OMMT 用量 / %	0	1	3	5	7
直接法 OI / %	26.5	27	28.5	28	28
母料法 OI / %	26.5	28	29	29	28.5

注: PP/EVA 基体 (70/30) 的 OI 为 18.5%

2.2.2 锥形量热分析

图3为阻燃PP的热释放速率(HRR)曲线。从图3可以看出,基体树脂被引燃后,其HRR迅速上升,热释放速率峰值(PHRR)及平均热释放速率(MHRR)分别达到829.1kW/m²和404.8kW/m²(曲线a)。而两种方法制备的阻燃PP的HRR都大幅降低,其中直接法阻燃PP的PHRR和MHRR分别为228.8kW/m²和132.7kW/m²(曲线b),母料法阻燃PP的PHRR和MHRR分别为163.7kW/m²和117.9kW/m²(曲线c),较基体树脂分别下降了80.3%和70.9%,说明母料法制备的阻燃PP具有更好的阻燃性能。这可能是采用母料法时,因为PP-g-MAH/OMMT母料中OMMT的层间距较大,有利于PP分子链插层进入OMMT,使OMMT以纳米级均匀分布在PP基体中,燃烧时OMMT片层与炭层共同形成具有类似炭-硅结构的阻隔层,阻止外界氧的供应、燃烧热的辐射及热降解挥发物质的逸出,阻止了材料的燃烧^[9],从而有效地提高了PP的阻燃性能。



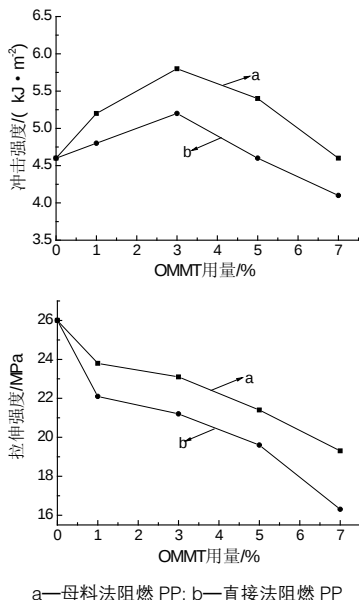
a—PP/EVA 基体树脂; b—直接法阻燃PP; c—母料法阻燃PP

▲ 图3 阻燃PP的热释放速率曲线
Fig.3 HRR curves of the flame retardant PP

2.3 阻燃PP的力学性能

图4为OMMT用量对阻燃PP力学性能的影响。从图4可以看出,随着OMMT用量的增加,阻燃PP的冲击强度呈现先上升后下降的趋势,拉伸强度有小幅下降。这是因为OMMT可在PP中以纳米级尺度分散^[10],各片层对插入其间的PP分子链有一定的限制作用,可以起到类似物理交联的作用,能有效抵抗冲击应力而消耗冲击能量,致使材料的冲击强度提高。当OMMT的用量大于3%时,过多的OMMT类似于常规的无机填料,降低了阻燃PP的强度。在OMMT用量相同的情况下,母料法阻燃PP的拉伸强度和冲击强度明显高于直

接法阻燃 PP, 当 OMMT 用量为 3% 时, 母料法阻燃 PP 的冲击强度及拉伸强度分别达到 5.8kJ/m^2 和 23.1MPa , 而直接法只有 5.2kJ/m^2 和 21.2MPa 。其原因是在母料法制备的阻燃 PP 中, OMMT 的分散更均匀, 从而使阻燃 PP 受到外力时具有更好的缓冲能量的作用^[11]。



▲ 图 4 OMMT 用量对阻燃 PP 冲击强度和拉伸强度的影响
Fig. 4 Effect of OMMT content on the mechanical properties of flame retardant PP

3 结论

(1) 通过熔融插层法制备了 PP-g-MAH/OMMT 纳米复合阻燃母料, 母料中 OMMT 层间距由原来的 2.64nm 增大到 3.74nm 。

(2) PP-g-MAH/OMMT 纳米复合阻燃母料中 PP-g-MAH 的热稳定性得到了大幅度提高, 其外推起始分解温度由纯 PP-g-MAH 的 269.8°C 提高到 375.6°C 。

(3) 以 PP-g-MAH/OMMT 纳米复合阻燃母料与 MOS 复配作为阻燃剂可以制备出具有良好阻

燃性能和力学性能的阻燃 PP, 其 PHRR 与 MHRR 为 163.7 kW/m^2 和 117.9 kW/m^2 , 比基体树脂下降了 80.3% 和 70.9%。拉伸强度和冲击强度分别达到 23.1MPa 和 5.8kJ/m^2 。

参考文献:

- [1] Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28: 1 539-1 641.
- [2] Tang Y, Hu Y, Li B G, et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites and intumescent, flame-retardant montmorillonite synergism in polypropylene nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42: 6 163-6 173.
- [3] 贾修伟. 纳米阻燃材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 36-341.
- [4] 马继盛, 漆宗能, 张树范, 等. 插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料及其结构性能表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22 (10): 1 767-1 770.
- [5] 任杰, 顾书英. 聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的制备、结构及性能[J]. 中国塑料, 2002, 16 (11): 21-24.
- [6] 李欣, 张军, 刘艳红. PP/OMMT/PP-g-MAH 复合材料的阻燃性能[J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20 (1): 51-54.
- [7] 王岩, 刘波, 曾幸荣. NE/OMMT 纳米复合材料与 TPPI 复配阻燃 PP 的制备与性能[J]. 塑料工业, 2007, 35 (1): 39-41.
- [8] Wang J, Du J, Zhu J. An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene/clay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2): 249-252.
- [9] Valera Z M, Ramirez V E, Medellin F J, et al. Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP EP/EVA/organoclay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1 319-1 325.
- [10] 漆宗能, 尚文字. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 11-13.
- [11] Zhao L, Li J, Guo S, et al. Ultrasonic oscillations induced morphology and property development of polypropylene/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer, 2006, 47: 2 460-2 469.

行业动态

新型丙烯酸共聚材料

英国的 Distrupol 公司日前工业化生产一款新型透明坚韧的丙烯酸共聚物, 该产品商标属于 NAS® 和 Zylar® 系列。这款新型 FDA 批准的材料是传统热塑性塑料的有益替代品, 可替代聚碳酸酯 (PC)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、透明聚苯乙烯 (PS) 以及透明丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)。它们可以被用作生产覆盖范围更广的产品, 诸如医疗用品、消费类电子产品、真空成型包装、器具、透镜、办公用品以及家具等等。