

PP/纳米SiO₂/氮磷阻燃剂复合材料的研究

魏风军¹, 贾秋丽¹, 郭福全², 张炎斌¹

(1. 河南科技大学, 洛阳 471023; 2. 洛阳理工学院, 洛阳 471023)

摘要: **目的** 研究聚丙烯复合材料的燃烧行为和纳米SiO₂含量对复合材料力学性能的影响。**方法** 采用熔融共混方法,将聚丙烯、氮磷复配阻燃剂及表面改性的纳米SiO₂制备成聚丙烯复合材料。**结果** 在燃烧过程中纳米SiO₂对阻燃性能有一定影响,氮磷复配阻燃剂是影响复合材料阻燃性能的关键因素。随着纳米SiO₂含量的增加,复合材料的极限氧指数先增加后降低,当纳米SiO₂质量分数为1%时,复合材料的极限氧指数最大。随着纳米SiO₂含量的增加,复合材料的拉伸、冲击、弯曲强度和弯曲模量呈现先增大后减小的现象。**结论** 氮磷复配阻燃剂与纳米SiO₂对于复合材料有一定的协同阻燃效果。当纳米SiO₂质量分数为1%时,复合材料的阻燃及力学性能最优。

关键词: 聚丙烯; 纳米SiO₂; 氮磷复配阻燃剂; 燃烧行为; 力学性能

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)09-0016-05

PP/nano-SiO₂/N-P Compound Flame Retardant Composites

WEI Feng-jun¹, JIA Qiu-li¹, GUO Fu-quan², ZHANG Yan-bin¹

(1. Henan University of Science & Technology, Luoyang 471023, China;

2. Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

ABSTRACT: This work aimed to study the burning behavior of polypropylene composites and the effect of nano-SiO₂ content on the mechanical properties of the composite. By means of melt blending method, polypropylene, nitrogen and phosphorus compound flame retardant and surface modified nano-SiO₂ composite materials were mixed to prepare polypropylene composites. The results showed that: in the process of combustion, nano-SiO₂ had some effects on the flame retardancy, and the nitrogen and phosphorus compound flame retardant was a key factor affecting the flame retardancy of the composites. With increasing nano-SiO₂ content, the limiting oxygen index of the composites first increased and then decreased. When the nano-SiO₂ content was 1%, the limiting oxygen index of the composites was the maximum. With increasing Nano-SiO₂ content, the tensile, impact and bending strength as well as the flexural modulus first increased and then decreased. There was a certain synergistic flame retarding effect of nitrogen and phosphorus compound flame retardant and nano-SiO₂ on the composite materials. When the nano-SiO₂ content was 1%, the composites with optimal flame retardancy and mechanical properties were obtained.

KEY WORDS: polypropylene; nano-SiO₂; nitrogen and phosphorus compound flame retardant; burning behavior; mechanical properties

聚丙烯是常用的通用塑料,因其易加工、来源广泛、价格低、产品综合性能优良,在包装材料及结构中得到了广泛的应用。然而也存在一些不足,比如韧性、强度不足,极易燃烧,在燃烧的过程中滴落严重等,这些缺陷限制了它的使用范围,因此,增强、增韧及阻燃是目前聚丙烯领域的研究热点^[1-4]。比较常见

收稿日期: 2015-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(51105130); 河南省教育厅自然科学基金计划(2009A460003)

作者简介: 魏风军(1978—),男,河南洛阳人,博士,河南科技大学讲师,主要研究方向为聚合物纳米复合材料、包装工程与信息可视化。

的手段是加入阻燃剂对其进行阻燃的改性,然而阻燃剂的加入会使聚丙烯的力学性能产生一定的降低^[5-7]。纳米粒子作为一种无机刚性粒子,其具有一定的表面尺寸效应、体积效应、量子效应等,将其填充到塑料中,对复合材料可以起到增强、增韧等作用,但是纳米无机粒子对聚丙烯的阻燃效果缺乏一定的研究^[8-13]。文中通过在聚丙烯树脂基体中填充入纳米SiO₂、氮磷复配阻燃剂,探讨两者对聚丙烯的协同阻燃行为与机理,在此基础上,对复合材料的燃烧行为、力学性能进行深入分析。

1 实验

1.1 原料

原料:抗冲性聚丙烯,型号为K8003,新疆独山子石油化工股份有限公司;纳米SiO₂,粒径20 nm,纯度99%,成都格雷西化学技术有限公司;硅烷偶联剂,KH550型,南京道宁化工有限公司;氮磷复配阻燃剂,FR-101,青岛联美化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

主要设备及仪器:水平垂直燃烧仪,CZF-3F型,南京市江宁区分析仪器厂;摆锤冲击试验机,型号为ZBC7501-B,美特斯工业系统(中国)有限公司;氧指数测定仪,JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;精密开炼机,ZG-120型,东莞正工精密检测仪器设备厂;邵氏橡塑硬度计,LX-D型,莱州精益试验仪器有限公司;箱式电阻炉,SX2-2.5-10型,浙江省上虞市沪南电炉烘箱厂;高速混合机,SHR-10A型,张家港市星火降解设备机械厂;塑料粉碎机,SWP/160型,青岛胶州市宏达塑料辅机厂;电子万能试验机,CMT-4304型,美特斯工业系统(中国)有限公司;板硫化机,TP1400型,上海沃迪科技有限公司;万能制样机,ZHY-W型,河北省承德实验机厂。

1.3 样品制备

取20 mL的硅烷偶联剂KH550,然后将其溶于980 mL的乙醇中,制成体积分数为2%的KH550/乙醇溶液,随后称取纳米SiO₂ 200 g,置于体积分数为2%的KH550/乙醇溶液中浸泡12 h,晾干后,在80 ℃烘箱中烘干,制得改性纳米SiO₂。按照下表1中复合材料的配比,首先将聚丙烯基体与改性纳米SiO₂、氮磷复配阻燃剂加入到高速混合机中进行均匀混合,待精密开炼

机双辊温度达到170 ℃后,把混合物料加入开炼机熔融、混炼,混炼均匀后出片。随后把所得到的片状物料放入塑料粉碎机上粉碎,将粉碎后的物料放于平板硫化机上在175 ℃下经加热,压制(热压条件为预热熔融12 min,热压10 min,冷压10 min,压力10 MPa)为规格为200 mm × 200 mm × 3 mm的方形板材,接着把该方形板材在万能制样机上裁切成规定尺寸的样条,然后进行各种阻燃性能和力学性能测试。

表1 复合材料的质量配比

Tab.1 Composition of composite materials

编号	PP	氮磷阻燃剂质量分数/%	纳米SiO ₂
1 [#]	70	30	0
2 [#]	70	29.5	0.5
3 [#]	70	29	1
4 [#]	70	28	2
5 [#]	70	27	3
6 [#]	70	26	4

1.4 测试与表征

将用平板硫化机热压后制得的不同组成的聚丙烯复合材料方形板材,裁切成规定尺寸的测试样条,分别按照GB/T 2408—2008和GB/T 2406.2—2009所规定的测试方法在水平垂直燃烧仪上进行其水平燃烧性能、垂直燃烧性能的测试,然后利用氧指数仪进行其氧指数的测定。聚丙烯复合材料的硬度按GB/T 531进行测试,其冲击强度按GB/T 1043—1993测试,其拉伸强度按GB/T 1040—1992测试,其弯曲强度按GB/T 9341—1988测试。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的燃烧行为

不同组分的聚丙烯复合材料的水平、垂直燃烧试验的性能数据见表2,表2中FH-UL-94为防火等级中水平燃烧评定标准,FV-UL-94为防火等级中垂直燃烧评定标准,FH-3(23 mm/min)和FH-3(31 mm/min)为同一水平燃烧评定标准下不同的燃烧速度。由表2可以看出,1[#],2[#],3[#]复合材料燃烧过程中无滴落并且能够自熄,阻燃性能良好,而4[#],5[#],6[#]阻燃性能在逐渐降低。对比复合材料的组分及燃烧现象,发现当纳米SiO₂质量分数为1%时,复合材料还能够自熄,当加入质量分数为2%时,垂直燃烧的级别从FV-0降到

FV-1,随着纳米SiO₂含量的增加复合材料的阻燃性能在下降,燃烧速度也在加快,这说明在燃烧过程中纳米SiO₂对阻燃性能有一定的影响,氮磷复配阻燃剂是影响复合材料阻燃性能的关键因素。

表2 PP/纳米SiO₂/N-P阻燃剂复合材料的水平、垂直燃烧性能
Tab.2 Horizontal and vertical burning properties of PP/Nano-SiO₂/N-P compound flame retardant composites

编号	滴落	自熄	水平燃烧	垂直燃烧
1 [#]	无	自熄	FH-1	FV-0
2 [#]	无	自熄	FH-1	FV-0
3 [#]	无	自熄	FH-1	FV-0
4 [#]	无	自熄	FH-2	FV-1
5 [#]	有	自熄	FH-3(23 mm/min)	FV-2
6 [#]	严重	无	FH-3(31 mm/min)	—

不同含量纳米SiO₂的复合材料的极限氧指数变化曲线见图1。由图1可以看出,随着纳米SiO₂含量的增加,复合材料的极限氧指数先增加后降低,当添加纳米SiO₂质量分数为1%时,复合材料的极限氧指数最大。在不添加纳米SiO₂时,添加的阻燃剂为氮磷复配型的,在燃烧的过程中会在聚丙烯表面发泡膨胀形成致密的膨胀碳层,从而可以达到隔热、隔绝空气阻燃的目的,并且该碳层阻燃、隔热、隔氧,能防止产生熔滴,进而达到阻燃的效果;当添加少量纳米SiO₂时,燃烧时纳米SiO₂会附着在碳层中,增加碳层致密度以及碳层骨架的应力,进一步增大碳层的隔热、隔氧性能,进而增大材料的阻燃性能,这说明少量的纳米SiO₂与氮磷复配阻燃剂有一定的协同阻燃性;当纳米SiO₂的含量增大而阻燃剂含量降低时,燃烧过程中,在复合材料表面形成的碳层减少,同时有熔滴滴落,不能在材料表面形成致密的碳层隔热、阻氧,所以复合材料的阻燃性能会下降。由表2和图1可知,图1复合材料的极限氧指数变化曲线跟表2的燃烧现象所表现出的阻燃性能是一致的^[14-15]。

2.2 纳米SiO₂对复合材料力学性能的影响

2.2.1 纳米SiO₂对复合材料拉伸性能的影响

不同纳米SiO₂含量对复合材料拉伸强度的影响见图2。由图2可知,随着纳米SiO₂添加量的增加,复合材料的拉伸强度呈现出先增大后减小的现象。在纳米SiO₂的质量分数大于3%后,复合材料的拉伸强度出现了下降的趋势,因而对聚丙烯复合材料的拉伸强度无明显的增强作用。这是由于纳米SiO₂粒子的小尺寸效应、比面积大,当它在聚丙烯里的含量超过一定程

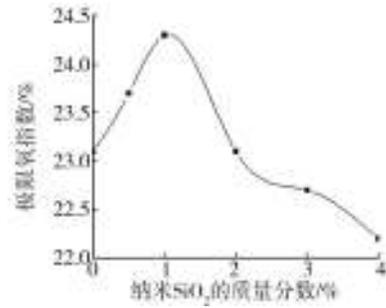


图1 不同纳米SiO₂含量对复合材料的极限氧指数的影响

Fig.1 Effect of different nano-SiO₂ content on the limiting oxygen index of the composite materials

度后,颗粒极易发生团聚,在材料中形成强度弱点,导致材料的性能下降。

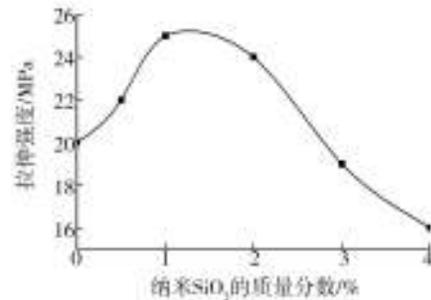


图2 不同纳米SiO₂含量对复合材料拉伸强度的影响

Fig.2 Effect of different Nano-SiO₂ content on the tensile strength of the composite materials

2.2.2 纳米SiO₂对复合材料冲击性能的影响

由图3可知,随着纳米SiO₂添加量的增大,复合材料的冲击强度先增加后减小。当纳米SiO₂的质量分数为1%时冲击强度最大。这是因为纳米SiO₂对聚丙烯复合材料有一定的增韧作用,由于纳米SiO₂比表面积大、活性大,可以跟聚丙烯的分子链发生物理和化学结合,改善其与聚丙烯、氮磷复配阻燃剂大分子间的作用力,可能还会产生应力集中,在两相结合处易引起聚丙烯产生微开裂,从而吸收一定的能量;再者,可以终止裂纹的扩展,进而提高复合材料的冲击强度。但是,随着纳米SiO₂添加量的增大,纳米SiO₂会在聚丙烯复合材料中发生团聚,从而降低材料的强度^[16]。

2.2.3 纳米二氧化硅对复合材料弯曲强度的影响

不同纳米SiO₂含量对复合材料弯曲强度、弯曲模量的影响见图4和图5。由图4和图5可以看出,随着纳米SiO₂含量的逐渐增大,该聚丙烯复合材料的弯曲强度及弯曲模量显示出先增加后减小的趋向。当纳米SiO₂的质量分数为1%时,复合材料的弯曲强度、弯曲模量最佳。随着纳米SiO₂添加量的增加,复合材料

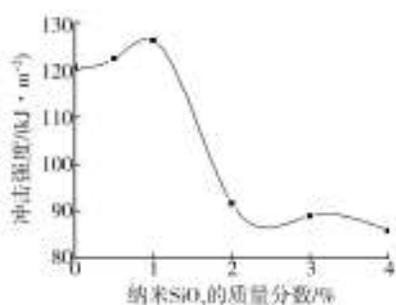
图3 不同纳米SiO₂含量对复合材料冲击强度的影响

Fig.3 Effect of different Nano-SiO₂ content on the impact strength of the composite materials

弯曲强度、弯曲模量在逐渐降低,这种趋势与复合材料的冲击强度表现一致。

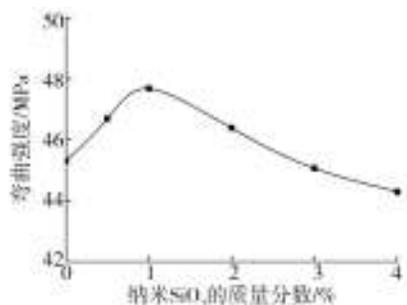
图4 不同纳米SiO₂含量对复合材料弯曲强度的影响

Fig.4 Effect of different Nano-SiO₂ content on the flexural strength of the composite materials

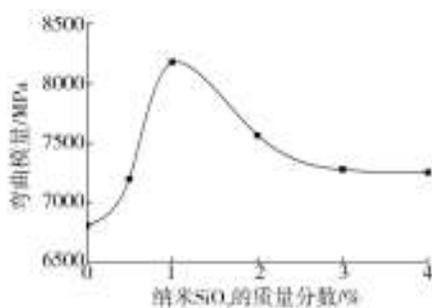
图5 不同纳米SiO₂含量对复合材料弯曲模量的影响

Fig.5 Effect of different Nano-SiO₂ content on the flexural modulus of the composite materials

3 结语

1) 与未添加纳米SiO₂的聚丙烯/氮磷复配阻燃剂复合材料相比,在聚丙烯基体中加入氮磷复配阻燃剂、纳米SiO₂后,复合材料的阻燃性能有较大的改善。在燃烧过程中纳米SiO₂对复合材料的阻燃性能有一定影响,氮磷复配阻燃剂是影响复合材料阻燃性能的关键因素,由此可见氮磷复配阻燃剂、纳米SiO₂对于聚丙烯复合材料具有一定的协同阻燃效果。

键因素,由此可见氮磷复配阻燃剂、纳米SiO₂对于聚丙烯复合材料具有一定的协同阻燃效果。

2) 随着纳米SiO₂含量的增加,复合材料的极限氧指数呈现出先增加后减小的趋势,当纳米SiO₂添加质量分数为1%时,复合材料的极限氧指数最大。

3) 随着纳米SiO₂的添加量的增加,复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和弯曲模量先增大后减小。当纳米SiO₂添加量为1%时,复合材料的阻燃及力学性能最优。由此可见,纳米SiO₂的引入对聚丙烯复合材料的力学性能有明显的改观。

参考文献:

- [1] BLEDZKI A, HEIM H P, PAMANN D, et al. Manufacturing of Self-Reinforced All-PP Composites[J]. Synthetic Polymer-Polymer Composites, 2012: 719—738.
- [2] MONTEIRO S N, LOPES F P D, FERREIRA A S, et al. Natural Fibre Polymer Matrix Composites: Cheaper, Tougher and Environmentally Friendly[J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2009(61): 17—22.
- [3] IDICULA M, JOSEPH K, THOMAS S. Mechanical Performance of Short Banana/Sisal Hybrid Fiber Reinforced Polyester Composites[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2010, 29(1): 12—29.
- [4] XU Zhao-zan, HUANG Jian-qian, CHEN Ming-jun, et al. Flame Retardant Mechanism of an Efficient Flame-retardant Polymeric Synergist with Ammonium Polyphosphate for Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(10): 2011—2020.
- [5] 卜江, 梁红波, 刘彦余, 等. 磷氮阻燃剂/纯丙烯酸树脂光固化复合膨胀阻燃涂层制备及膨胀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 55—60.
- [6] BU Jiang, LIANG Hong-bo, LIU Yan-yu, et al. Preparation and Expansion Process of Phosphorus-Nitrogen-containing Flame Retardant/Polyacrylate UV Curable Intumescent Hybrid Coating[J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 55—60.
- [7] 贺香梅, 徐璧, 蔡再生. SiO₂气凝胶隔热涂层织物的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 95—100.
- [8] HE Xiang-mei, XU Bi, CAI Zai-sheng. Preparation of Silica Aerogel Coated Fabric and Studies of Its Performance[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 95—100.
- [9] 陈浩锦, 刘晓国. 水性UV树脂的研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 142—149.
- [10] CHEN Hao-jin, LIU Xiao-guo. Research Progress of Waterborne UV Resin[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 142—149.
- [11] 尹朝露, 李风, 张翔, 等. 无卤阻燃抗静电聚丙烯复合材料的研究[J]. 功能材料, 2015(S1): 30—33.
- [12] YIN Chao-lu, LI Feng, ZHANG Xiang, et al. Study of Halo-

- gen-free Flame Retarded and Antistatic Polypropylene Composites[J]. *Functional Materials*, 2015(S1): 30—33.
- [9] 高万里, 陈宝书, 沈佳斌, 等. 聚丙烯/阻燃剂填充聚丙烯交替层状复合材料的阻燃及力学性能研究[J]. *高分子学报*, 2014(10): 1350—1355.
GAO Wan-li, CHEN Bao-shu, SHEN Jia-bin, et al. Flame-retarding and Mechanical Properties of Alternating Multilayered Composites Consisting of PP and Flame Retardant Filled PP Layers[J]. *Journal of High Polymer*, 2014(10): 1350—1355.
- [10] 李贵勋, 曹少魁, 王万杰, 等. 反应性三源一体膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的阻燃机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014(5): 72—76.
LI Gui-xun, CAO Shao-kui, WANG Wan-jie, et al. Flame-Retardant Mechanism of Reactive Intumescent Flame Retardant in PP[J]. *Journal of High Polymer*, 2014(5): 72—76.
- [11] 李东立, 张敬勇, 许文才, 等. 软包装材料微观结构与溶剂残留研究[J]. *包装工程*, 2013, 34(7): 1—6.
LI Dong-li, ZHANG Jing-yong, XU Wen-cai, et al. Research on Microstructure and Solvent Residue of Flexible Packaging Material[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(7): 1—6.
- [12] 蔡佑星, 金玉洁, 王章革. 纳米材料 Al_2O_3 填充改性聚丙烯[J]. *包装工程*, 2010, 31(13): 39—41.
CAI You-xing, JIN Yu-jie, WANG Zhang-ping. Filling Nano- Al_2O_3 for Modifying Polypropylene[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(13): 39—41.
- [13] 尚微, 李东立, 许文才, 等. 纳米蛭石改性聚丙烯薄膜的制备及其透气性能研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(19): 38—42.
SHANG Wei, LI Dong-li, XU Wen-cai, et al. Preparation of Polypropylene/Vermiculite Nano composites and Study of Its Oxygen Permeability Property[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(19): 38—42.
- [14] COCKBURN A, BRADFORD R, BUCK N, et al. Approaches to the Safety Assessment of Engineered Nanomaterials (ENM) in Food[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(6): 2224—2242.
- [15] FERNANDEZ A, PICOUE T P, LLORET E. Reduction of the Spoilage-related Micro-flora in Absorbent Pads by Silver Nanotechnology Turing MAP Packaging of Beef Meat[J]. *Journal of Food Protection*, 2010, 73(12): 2263—2269.
- [16] PICOUE T P A, FERNANDEZ A, REALINI C E, et al. Influence of PA6 Nanocomposite Films on the Stability of Vacuum-aged Beef Loins During Storage Inmodified Atmospheres [J]. *Meat Science*, 2014, 96(1): 574—580.
- [17] 冯才敏, 曾智辉, 叶俊威, 等. 纳米 SiO_2 对 MPP/PEPA 阻燃 PP 性能的影响[J]. *塑料科技*, 2009, 37(4): 67—70.
FENG Cai-min, ZENG Zhi-hui, YE Jun-wei, et al. Effect of Nano- SiO_2 on Properties of Flame Retarded PP by MPP/PEPA [J]. *Plastics Science and Technology*, 2009, 37(4): 67—70.
- [18] 卢林刚, 张晴, 徐晓楠. 一种无卤阻燃聚丙烯的热分解动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010(11): 39—43.
LU Lin-gang, ZHANG Qing, XU Xiao-nan, et al. The Kinetics of Thermal Degradation of A Halogen-Free Flame-Retarded Polypropylene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010(11): 39—43.
- [19] 林渊智, 苏羽航, 刘向, 等. POE/纳米二氧化硅改性气调保鲜包装用 CPP 膜研制[J]. *包装工程*, 2014, 35(9): 1—5.
LIN Yuan-zhi, SU Yu-hang, LIU Xiang, et al. Development of CPP Film Blended with POE and Nano- SiO_2 for MAP[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(9): 1—5.

(上接第 11 页)

- copy Characterization and Analysis of Graphite Oxide[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(9): 1721—1726.
- [18] SZABÓ T, TOMBÁ CZ E, ILLÉS E, et al. Enhanced Acidity and PH-dependent Surface Charge Characterization of Successively Oxidized Graphite Oxides[J]. *Carbon*, 2004, 44(3): 537—545.
- [19] SZABÓ T, BERKESI O, FORGÓ P, et al. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(18): 2740—2749.
- [20] JIN Z, UHL F M, MORGAN A B, et al. Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12): 4649—4654.
- [21] 董同力嘎, 王爽爽, 孙文秀, 等. 多层复合聚乳酸薄膜的阻隔性和力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015(8): 177—181.
DONG Tungalag, WANG Shuang-shuang, SUN Wen-xiu, et al. Multilayer Barrier Properties and Mechanical Properties of Polylactic Acid Film[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015(8): 177—181.
- [22] 王微山, 赵江. 水蒸气透过率、透过量与透过系数的应用[J]. *塑料科技*, 2008, 36(5): 70—72.
WANG Wei-shan, ZHAO Jiang. Application of Water Vapor Transmission Rate, Water Vapor Permeance, and Water Vapor Permeability[J]. *Plastics Science and Technology*, 2008, 36(5): 70—72.
- [23] 洪宁宁. 石墨烯的功能化改性及其典型聚合物复合材料的热解与阻燃性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
HONG Ning-ning. Functionalization of Graphene and Study on Thermal Decomposition and Flame Retardant Properties of Typical Polymer Composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.