

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2019.05.008

纳米石墨微片对无卤阻燃聚苯乙烯阻燃性能的影响

孟祥飞¹, 石虎¹, 王继华¹, 王永亮¹, 韩志东^{1,2}

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040;

2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 本文以纳米石墨微片(Graphite Nanoplatelets, GNP)作为协效剂, 与膨胀阻燃剂(聚磷酸铵和季戊四醇)复配, 考察了 GNP 在无卤阻燃聚苯乙烯中的协同作用与阻燃机理。采用粉末复合法制备聚苯乙烯阻燃复合材料, 固定膨胀阻燃剂用量为 25wt.%, 探究了不同 GNP 用量(0wt.%、0.5wt.%、1.0wt.%、2.0wt.%)对复合材料阻燃性能的影响, 以及 GNP 对阻燃复合材料的协同效果。通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧表征了复合材料的阻燃性能, 采用扫描电镜研究了 GNP 对炭层形貌的影响, 锥形量热仪研究了 GNP 对复合材料热释放速率的影响。PS/IFR 阻燃复合材料中阻燃剂用量超过 25wt.%时, 复合材料的阻燃性能显著提高, 阻燃剂用量达到 30wt.%时, 极限氧指数达到 37.3, 垂直燃烧达到 V-0 级。GNP 的引入可显著降低膨胀阻燃剂的用量。GNP/IFR/PS 阻燃复合材料中膨胀阻燃剂用量为 24.5wt.%、GNP 添加量为 0.5wt.%时, 极限氧指数可达到 36, 垂直燃烧达到 V-0 级。探究了阻燃剂中引入 GNP 对于复合材料的协效阻燃机理, 结果显示 GNP 引入后可促使燃烧后炭层致密, 且热释放速率降低, 从而表现出较好的协同阻燃效果。

关键词: 阻燃; 纳米石墨微片; 聚苯乙烯; 膨胀阻燃剂

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)05-0608-06

Flame Retardant Properties of Cotton with Chitosan-Graphene-Ammonium Polyphosphate Coating

MENG Xiangfei¹, SHI Hu¹, WANG Jihua¹, WANG Yongliang¹, HAN Zhidong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, Heilongjiang, China; 2. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: In this paper, graphite nanoplatelets (GNP) are used as synergists to compound with intumescent flame retardants (ammonium polyphosphate and pentaerythritol). The synergistic effect and flame retardant mechanism of GNP in halogen-free flame retardant polystyrene were investigated. The polystyrene composites were prepared by powder-composite method, and the amount of the intumescent flame retardant was 25wt.%. The effects of different GNP levels (0, 0.5wt.%, 1.0wt.%, 2.0wt.%) on the flame retardancy of composites were investigated. The flame retardant composites were characterized by limiting oxygen index (LOI) and vertical combustion. The effect of GNP on the morphology of carbon layer was studied by scanning electron microscopy. The effect of GNP on the heat release rate of the composite was investigated by a cone calorimeter. When the amount of flame retardant in PS/IFR composite exceeded 25wt.%, the flame retardancy of the composite material was significantly improved. When the amount of the flame retardant reached 30wt.%, the limiting oxygen index reached 37.3, and the vertical combustion reached V-0. GNP can significantly reduce the amount of intumescent flame retardant. For GNP/IFR/PS composite, when 24.5wt.% IFR and 0.5wt.% GNP were used, the limiting oxygen index reached 36, and the vertical burning reached V-0. The mechanism of GNP on flame retardancy was discussed. The results showed that GNP can promote the compaction of the char layer during combustion and the heat release rate was reduced, which brings a better synergistic flame retardant effect.

Key words: graphite nanoplatelets; flame retardant; polystyrene; intumescent flame retardant

收稿日期: 2019-03-21。

修订日期: 2019-06-12。

Received date: 2019-03-21.

Revised date: 2019-06-12.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(YQ2019E030); 国家自然科学基金(51602084); 黑龙江省高校青年创新人才项目(UNPYSCT-2017090)。

Correspondent author: WANG Yongliang(1984-), male, Ph.D., Associate Professor.

通信联系人: 王永亮(1984-), 男, 博士, 副教授。

E-mail: yongliangwang@hrbust.edu.cn

0 引言

聚苯乙烯(Polystyrene, PS)是目前用量最大的五种塑料之一,因其具有良好的耐化学药品性、力学性能、电绝缘性能和加工性能,且价格低廉、电性能优良,广泛应用于包装、电子、装饰、建筑、汽车等行业^[1]。然而,PS作为一种有机碳氢聚合物,氧指数只有18%,属于易燃材料,燃烧时放热量大、发烟量大,并伴随着融滴滴落^[2]。随着聚苯乙烯材料的广泛应用,由其引发的火灾威胁着人民群众的生命和财产安全,因此向易燃的聚苯乙烯中加入阻燃剂来改善其燃烧性能是国内外研究的发展趋势^[3]。

现阶段应用较多的阻燃剂根据阻燃机理可分为卤系阻燃剂^[4]、磷系阻燃剂^[5,6]、无机阻燃剂^[7,8]、膨胀型阻燃剂^[9-11]等。其中,卤系阻燃剂在聚苯乙烯阻燃领域应用最为广泛。这是由于卤素阻燃剂在阻燃聚苯乙烯方面具有添加量低、阻燃效率高的特点。Fernandes等采用十溴氧化物与三氧化铋摩尔比为3:1的阻燃体系,使溴浓度保持在7.5%,复合材料的阻燃性能得到增强,并且通过UL-94测试,达到V-0级别^[12]。然而,卤系阻燃剂在燃烧过程中产生大量有毒气体,卤系阻燃剂的使用在国内外已逐步限制并取消。众所周知,膨胀型阻燃剂(Intumescent flame retardant, IFR)由于具有少烟雾和低毒性的优点而被广泛用作聚合物阻燃^[13]。Yan等采用以碳化剂和聚磷酸铵复配阻燃聚苯乙烯,当聚磷酸铵和新型碳化剂的含量分别为22.5wt.%和7.5wt.%时,PS/IFR复合材料的LOI值达到32.5%,且极大地抑制了燃烧期间烟雾的产生^[14]。

然而,膨胀型阻燃剂存在添加量大、相容性差等缺点,因此往往需要添加其他协效剂来改善膨胀阻燃剂的阻燃性能。常用的协效阻燃剂包括分子筛^[15],气相二氧化硅^[16],石墨烯^[17,18]等。Xu等将红磷与杂化的石墨烯复合阻燃异氰酸酯基聚酰胺泡沫,复合材料的阻燃性能在红磷-杂化石墨烯的低添加量下便得到提升,红磷-杂化石墨烯仅添加2.2wt.%时,复合材料的极限氧指数即可提高到39.4%,所得PI泡沫还表现出与空气类似的隔热性能^[19]。然而,石墨烯价格较高,限制了其广泛应用。

本文选择了纳米石墨微片(Graphite nanoplatelets, GNP)作为IFR的协效剂。与石墨烯相比,GNP价格低廉、制备简单,且具有类似石墨烯的层状结构^[20]和比表面积大等特点。将GNP

与IFR复配用于聚苯乙烯阻燃,PS/IFR/GNP复合材料通过粉末复合法制备,探究了复合材料的阻燃性能及其阻燃机理。

1 实验原料与方法

1.1 原料

纳米石墨微片由徐州宏武纳米材料有限公司提供;聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)由株洲森特生物科技有限公司提供;季戊四醇(Pentaerythritol, PER)由天津市光复精细化工研究所提供;聚苯乙烯由北京燕山鑫天泽化工有限公司提供。

1.2 粉末复合法制备 PS/IFR/GNP 复合材料

称取PS粒子置于多功能粉碎机中破碎1min,采用40目标准筛筛选PS粉末。之后将筛选过的PS粉末与APP、PER和GNP按照特定比例在高速万能粉碎机中进行混合1min。最后,将混合后的复合粉体置于10mm×10mm×3mm的模具,在190℃,15MPa下,采用平板硫化机压制5min,获得PS/IFR复合材料和PS/IFR/GNP复合材料。

表1为PS/IFR复合材料的组成配比,按照前期实验结果将APP和PER配比固定为1:1,二者复配获得IFR阻燃剂,PS/IFR复合材料中IFR用量分别为15wt.%、20wt.%、25wt.%和30wt.%。

表 1 PS/IFR 的组成
Tab.1 The Composition of the PS/IFR composites

Sample	PS (wt.%)	APP (wt.%)	PER (wt.%)
PS/IFR-15	85	7.5	7.5
PS/IFR-20	80	10	10
PS/IFR-25	75	12.5	12.5
PS/IFR-30	70	15	15

探究了PS/IFR/GNP复合材料中GNP的含量对于复合材料阻燃性能的影响,复合材料的配比如表2。按照前期实验结果将APP和PER配比固定为1:1,二者复配获得IFR阻燃剂,PS添加量固定为75wt.%,GNP添加量分别为0wt.%、0.5wt.%、1wt.%、2wt.%。

表 2 PS/IFR/GNP 的组成
Tab.2 The Composition of the PS/IFR/GNP composites

Sample	PS (wt.%)	APP (wt.%)	PER (wt.%)	GNP (wt.%)
PS/IFR	75	12.5	12.5	0
PS/IFR/GNP-0.5	75	12.25	12.25	0.5
PS/IFR/GNP-1	75	12	12	1
PS/IFR/GNP-2	75	11.5	11.5	2

1.3 性能测试与结构表征

采用极限氧指数测试仪(南京市江宁区分析仪器厂, JF-3)测试了复合材料的极限氧指数(limit oxygen index, LOI), 测试要求按照 GB/T2406 标准进行。采用垂直燃烧测试仪(南京市江宁区分析仪器厂, CZF-3)测试了复合材料的垂直燃烧性能, 表征材料在垂直状态从底部被点燃后自熄的难易程度。垂直测试是基于 UL-94 标准设计实验, 实验过程按照 GB 2408 标准进行测试。

扫描电子显微镜(SEM)为日本日立公司制造, 型号为 S-3400, 工作电压 20 kV, 用于表征复合材料燃烧后表面炭层的形貌。锥形量热仪(CONE)是将样品置于锥形电加热器的热辐射下燃烧, 根据材料在燃烧时耗氧量的变化, 计算材料燃烧过程中的热释放速率(HRR), 本文依照 ISO5660 标准进行试验测试。

2 结果与分析

2.1 PS/IFR 复合材料的阻燃性能

图 1 为不同 IFR 用量制备的 PS/IFR 复合材料的极限氧指数。由图 1 可以看出, 当 IFR 添加量为 15wt.%和 20wt.%时, PS/IFR 复合材料的极限氧指数分别为 23.2%和 24%。众所周知, PS 的极限氧指数为 18%。可见, IFR 添加量 15-20wt.%的复合材料的阻燃效果比较微弱, 复合材料仍属于可燃级别。继续提高 IFR 的添加量至 25wt.%时, 复合材料的极限氧指数呈上升的趋势。当复合材料中 IFR 添加量达到 30wt.%时, 极限氧指数为 37.3%, 此时的复合材料燃烧级别达到 B1 级别, 属于难燃材料。

由以上结果可以看出, IFR 的用量需达到 30wt.%, 复合材料才达到 B1 级别。然而, 大量 IFR

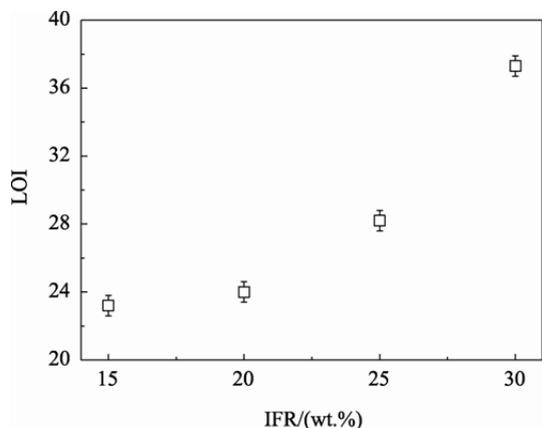


图 1 PS/IFR 复合材料的极限氧指数
Fig.1 The LOI of PS/IFR composites

的添加必然导致复合材料力学性能下降, 限制了 PS/IFR 复合材料的应用。

2.2 PS/IFR/GNP 复合材料的阻燃性能

为了降低 IFR 用量, 研究了 PS/IFR/GNP 复合阻燃剂对聚苯乙烯阻燃性能的影响。图 2 为 PS/IFR/GNP 复合阻燃剂用量为 25wt.%时, 不同 GNP 用量下 PS/IFR/GNP 复合材料的极限氧指数。由图 2 可以看出, GNP 的加入对 PS/IFR/GNP 复合材料的极限氧指数有显著的影响。当 GNP 的添加量为 0.5wt.%时, 复合材料的极限氧指数达到了 36%, 比 PS/IFR 复合材料提高了 27.6%。可见, 0.5wt.%的 GNP 与 24.5wt.%的 IFR 复配使用, 复合材料的极限氧指数达到了 IFR 添加量为 30wt.%的复合材料水平, 燃烧级别达到 B1 级别, 属于难燃材料。然而, 继续提高复合材料中的 GNP 添加量至 1.0wt.%和 2.0wt.%时, 复合材料的极限氧指数逐步降低。出现这种现象可能是由于 GNP 具有良好的导热效果, GNP 添加量过高导致燃烧过程中热量传播加快, 进而导致聚苯乙烯基体的分解, 降低了复合材料的极限氧指数。

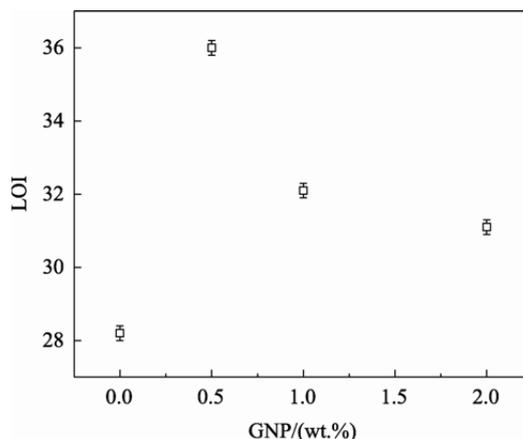


图 2 PS/IFR/GNP 复合材料极限氧指数
Fig.2 The LOI of GNP/IFR/PS composites

表 3 为 PS/IFR/GNP 复合阻燃剂用量为 25wt.%时, 不同 GNP 用量下 PS/IFR/GNP 复合材料的垂直燃烧结果。从表 3 中可以看出当 GNP 添加量低于 1.0wt.%时, 复合材料的 UL-94 等级均达到 V-0 等级, 燃烧时没有产生熔滴。当 GNP 添加量为 2.0wt.%时, 复合材料的 UL-94 等级仅达到 V-2 级别, 并且燃烧时产生溶滴。这可能是由于 GNP 具有良好的导热性, 继续添加过量的 GNP 会导致复合材料的热导率提高, 致使聚苯乙烯基体受热熔化, 出现熔滴, 导致复合材料垂直燃烧性能下降。

表 3 GNP/IFR/PS 复合材料垂直燃烧测试等级
Tab.3 Level of GNP/IFR/PS composites on vertical burning test

GNP (wt.%)	First fire	Second fire	UL-94
0	Quench in 10s	Quench in 10s	V-0
0.5	Quench in 10s	Quench in 10s	V-0
1	Quench in 10s	Quench in 10s	V-0
2	Quench in 10s	Quench in 30s, dripping	V-2

2.3 GNP 对复合材料燃烧后炭层的影响

采用扫描电子显微镜考察了 PS/IFR 复合材料和 PS/IFR/GNP 复合材料的炭层形貌, 探讨了 GNP 对燃烧后炭层的影响。图 3(a)为 PS/IFR 复合材料的炭层形貌。由图 3(a)可以看出, PS/IFR 复合材料的炭层致密性较差, 存在较多的孔洞。这些孔洞可能是燃烧过程中聚合物分解释放出气体生成的。图 3(b)为 PS/IFR/GNP-0.5 复合材料的炭层形貌。可以看出, 0.5wt.%的 GNP 导致复合材料表面炭层致密化程度增加, 表面炭层平整。以上结果表明, 片层状 GNP 的引入可以显著提高燃烧过程中膨胀阻燃及所形成炭层的致密性。炭层

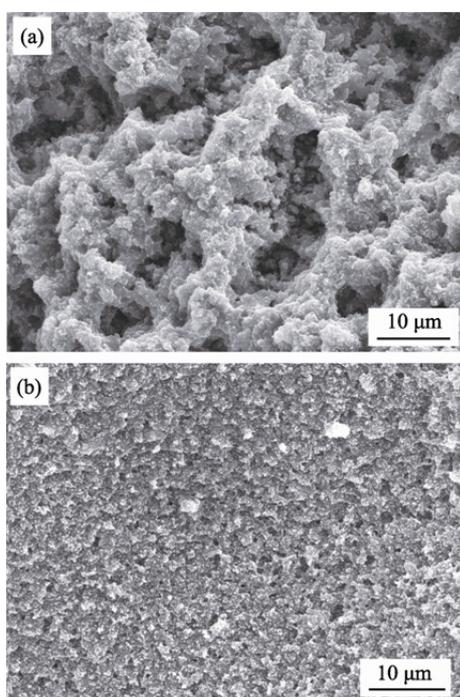


图 3 PS/IFR 复合材料和 PS/IFR/GNP 复合材料燃烧后炭层的 SEM 形貌

(a) PS/IFR; (b) PS/IFR/GNP-0.5

Fig.3 SEM images of chars of IFR/PS and GNP/IFR/PS composites

(a) PS/IFR, (b) PS/IFR/GNP-0.5

致密化程度提高, 对氧气和热传递具有更好的阻隔效果, 进而表现为 PS/IFR/GNP 复合材料阻燃性能的提高。

2.4 GNP 对复合材料热释放速率的影响

图 4 为 PS/IFR 复合材料和 PS/IFR/GNP 复合材料热释放速率(Heat release rate, HRR)结果。在燃烧初期, PS/IFR/GNP 复合材料的热释放速率高于 PS/IFR 复合材料。这是由于燃烧初期膨胀炭层并未完全形成, GNP 的良好导热性能加快了复合材料的燃烧速度。然而, 随着燃烧的进行, PS/IFR/GNP 复合材料热释放速率开始下降, 并逐渐低于 PS/IFR 复合材料。尤其在 500-800 s 期间, PS/IFR/GNP 复合材料的热释放速率远低于 PS/IFR 复合材料的热释放速率。PS/IFR/GNP 复合材料的热释放速率下降是由以下原因引起的:在 500-800 s 期间, 膨胀炭层基本形成; 层状结构 GNP 的引入导致 PS/IFR/GNP 复合材料炭层致密性增加(见图 3), 进而使 PS/IFR/GNP 复合材料炭层有效阻隔了氧气和热量的传递, 降低了聚苯乙烯的燃烧, 表现为热释放速率降低。

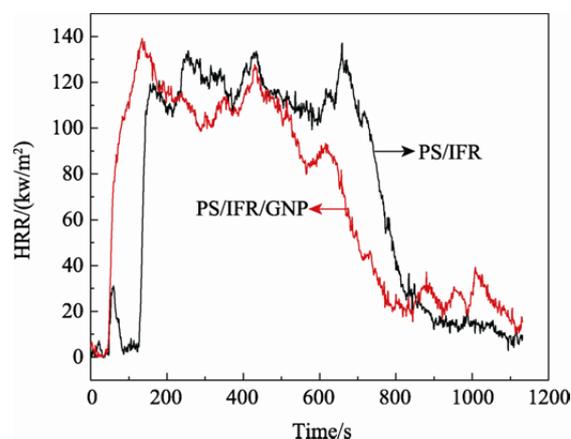


图 4 PS/IFR 复合材料和 PS/IFR/GNP 复合材料的热释放速率

Fig.4 HRR of PS/IFR and PS/IFR/GNP composite

可见, GNP 的引入显著提高了 PS/IFR/GNP 复合材料的阻燃性能。0.5wt.% 的 GNP 与 24.5wt.% 的 IFR 复配, 复合材料的极限氧指数提高了 36%, 并且通过了 UL-94 测试, 达到 V-0 级。复合材料阻燃性能的改善的原因为以下两点: 一是, 本文采用了粉末复合法制备的复合材料, 该方法实现了 GNP 和 IFR 阻燃剂包裹在聚苯乙烯粒子表面, 进而导致热压成型后复合材料中阻燃剂局部富集, 易于发挥协同作用; 二是, 片层状 GNP 的引入提高了炭层的致密性并降低热释放速率。

3 结论

(1) 当 PS/IFR 复合材料中 IFR 添加量为 30wt.% 时, 复合材料的极限氧指数可提高 37.3%, 垂直燃烧达到 V-0 级别。

(2) 为了降低 IFR 的用量, 将片层状 GNP 与 IFR 复配, 采用粉末复合法制备 PS/IFR/GNP。不同 GNP 用量下燃烧性能测试结果表明, IFR 添加量为 24.5wt.%、GNP 添加量 0.5wt.% 时, PS/IFR/GNP 复合材料极限氧指数达到 36, 垂直燃烧为 V-0 级。GNP 与 IFR 表现出了良好的协同阻燃效果。

(3) 炭层形貌研究及热释放速率研究表明, GNP 的引入促进了炭层的致密化, 进而提高了炭层对氧气和热量的阻隔效果, 降低了 PS/IFR/GNP 复合材料的热释放速率。过量 GNP 的引入, 将提高炭层的导热性, 进而使阻燃性能下降。

参考文献:

- [1] 雷自强, 王伟, 张哲, 等. 阻燃聚苯乙烯研究进展 [J]. 塑料科技, 2009, 37(4): 93.
LEI Z Q, WANG W, ZHANG Z, et al. *Plastics Science and Technology*, 2009, 37(4): 93.
- [2] 张胜, 李玉玲, 谷晓昱, 等. 聚苯乙烯泡沫塑料阻燃方法的研究进展 [J]. 塑料, 2013, 42(04): 37.
ZHANG S, LI Y L, GU X Y, et al. *Plastics*, 2013, 42(4): 37.
- [3] 周建红. 聚苯乙烯复合材料的制备及阻燃性能 [J]. 消防科学与技术, 2016, 35(5): 675.
ZHOU J H. *Preparation and flame retardancy of polystyrene composites* [J]. *Fire Science and Technology*, 2016, 35(5): 675.
- [4] 唐若谷, 黄兆阁. 卤系阻燃剂的研究进展 [J]. 科技通报, 2012, 28(1): 129.
TANG R G, HUANG Z G. *Research progress of halogen flame retardants* [J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2012, 28(1): 129.
- [5] LIU J C, XU M J, LAI T, et al. *Effect of surface-modified ammonium polyphosphate with KH550 and silicon resin on the flame retardancy, water resistance, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant polypropylene* [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(40): 9733.
- [6] ZHU Z M, et al. *Highly flame retardant expanded polystyrene foams from phosphorus-nitrogen-silicon synergistic adhesives* [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(16): 4649.
- [7] 刘运学, 赵志滨, 王艳龙, 等. TPU/ATH 复合材料的制备与性能研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(4): 67.
LIU Y X, ZHAO Z B, WANG Y L, et al. *Preparation and properties of TPU/ATH composites* [J]. *New CHEMICAL MATERIALS*, 2015, 43(4): 67.
- [8] BAO X LI, LI X Z, ZHI Q L, et al. *Modification of magnesium hydroxide flame retardant using oleic acid by wet method applied* [J]. *Mechanics & Materials*, 2015, 711: 245.
- [9] LIU Y, DENG C L, ZHAO J, et al. *An efficiently halogen-free flame-retardant long-glass-fiber-reinforced polypropylene system* [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(3): 363.
- [10] FENG C M, ZHANG Y, LIU S W, et al. *Synthesis of novel triazine charring agent and its effect in intumescent flame-retardant polypropylene* [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(6): 3208.
- [11] ZHANG M, LUO Z Y, ZHANG J W. *Effects of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant on rosin-based rigid polyurethane foams* [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120: 427.
- [12] FERNANDES V J, ARAUJO A S, CARVALHO L H, et al. *Effect of halogenated flame-retardant additives in the pyrolysis and thermal degradation of polyester/sisal composites* [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 79(2): 429.
- [13] 闫莉, 桑冀蒙, 苏桂仙, 等. 聚合型磷-硅阻燃剂的合成及在聚苯乙烯中的应用 [J]. 功能材料, 2016, 47(3): 3021.
YAN L, SANG J M, SU G X, et al. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(3): 3021.
- [14] YUAN W Y, LI C, RONG K J, et al. *Intumescence: An effective way to flame retardance and smoke suppression*

- for polystyrene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(8): 1423.
- [15] LI P Y, GUO Y W, GE T, et al. The flame retardant synergism between cobalt complexes and ammonium polyphosphate in cottonwood [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 568: 287.
- [16] YE L, WU Q, QU B. Synergistic effects of fumed silica on intumescent flame-retardant polypropylene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(6): 3508
- [17] LIU S, FANG Z, YAN H, et al. Synergistic flame retardancy effect of graphene nanosheets and traditional retardants on epoxy resin [J]. *Composites Part A*, 2016, 89: 26.
- [18] 靳洋, 王永亮, 杨新春, 等. 壳聚糖-石墨烯-聚磷酸铵阻燃棉织物的研究 [J]. *陶瓷学报*, 2017, 38(3): 386-389.
- JIN Y, WANG Y L, YANG X C, et al. *Journal of Ceramics*, 2017, 38(3): 386-389.
- [19] XU L L, XIAO L H, JIA P, et al. Lightweight and ultra strong polymer foams with unusually superior flame retardancy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(31): 26392.
- [20] VICULIS L M, MACK J J, MAYER O M, et al. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(9): 974.