



有机蒙脱土改性阻燃聚酯的制备 及其抗熔滴性能分析

许卓, 张顺花

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为减少阻燃聚酯在高温燃烧过程中形成熔滴物而造成的二次火灾, 提高阻燃聚酯的抗熔滴性能, 选用有机蒙脱土(Organic montmorillonite, OMMT)与阻燃聚酯经熔融共混, 制备阻燃聚酯/OMMT 复合材料。采用热重分析、临界氧指数和垂直燃烧测试法分别对阻燃聚酯/OMMT 的热稳定性、阻燃性能及抗熔滴性进行测试, 并采用电镜及能谱仪对试样的燃烧产物进行微观形貌分析及元素组成和含量测定。结果表明: 当阻燃聚酯/OMMT 复合材料中 OMMT 质量分数为 9% 时, 该复合材料的起始分解温度为 417.07 °C, 相较阻燃聚酯提高 74.83 °C, 残炭率达到最大为 24.41%, 热稳定性性能提升; 随 OMMT 质量分数的增加, 该复合材料的阻燃性能与抗熔滴性增强, 当 OMMT 质量分数为 9% 时, 其 LOI 为 34.4%, 垂直燃烧级别为 V-0, 熔滴数为 5.25 滴, 相比阻燃聚酯减少了 52.3%, 燃烧产物表面存在致密稳定耐热的炭层结构。该研究结果可为阻燃聚酯的抗熔滴改性提供参考。

关键词: OMMT; 聚酯; 热稳定性; 阻燃性能; 抗熔滴

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)03-0192-06

引文格式: 许卓, 张顺花. 有机蒙脱土改性阻燃聚酯的制备及其抗熔滴性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023, 49(2): 192-197.

Reference Format: XU Zhuo, ZHANG Shunhua. Preparation of organic montmorillonite modified flame retardant polyester and its anti-droplet performance analysis[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(2): 192-197.

Preparation of organic montmorillonite modified flame retardant polyester and its anti-droplet performance analysis

XU Zhuo, ZHANG Shunhua

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to reduce the secondary fire caused by the formation of droplets in the process of high-temperature combustion of flame retardant polyester and improve the droplet resistance of flame retardant polyester, organic montmorillonite (OMMT) was selected to be melted and blended with flame retardant polyester to prepare flame retardant polyester/OMMT composite material. The thermal stability, flame retardant properties and droplet resistance of flame retardant polyester/OMMT were tested by thermogravimetric analysis (TGA), critical oxygen index and vertical combustion test method, and the combustion products of the sample were analyzed by electron microscopy and energy spectrometer for microscopic morphology analysis and elemental composition content determination. The results show that when the OMMT mass fraction in the flame retardant polyester/OMMT composite is 9%, the initial decomposition temperature of the composite is 417.07 °C, which is 74.83 °C higher than that of flame retardant polyester, and the residual carbon rate reaches a maximum of 24.41%, the thermal stability performance is improved. With the increase of OMMT mass fraction, the flame retardant performance and

收稿日期: 2022-05-13 网络出版日期: 2022-07-08

基金项目: 杭州市萧山区重大科技计划项目(2020105); 海宁市协同创新项目(20210102)

作者简介: 许卓(1996-), 男, 湖南娄底人, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料改性及其合成加工技术方面的研究。

通信作者: 张顺花, E-mail: zshhzj@163.com

droplet resistance of the composite material are enhanced. When the OMMT mass fraction is 9%, its LOI is 34.4%, the vertical combustion level is V-0, the drop number of droplets is 5.25, which is reduced by 52.3% compared with flame retardant polyester. Besides, there is a dense and stable heat-resistant carbon layer structure on the surface of the combustion product. The results of this study can provide a reference for the droplet modification of flame retardant polyester.

Key words: OMMT; polyester; thermal stability; flame retardant properties; droplet resistance

0 引 言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 具有优异的成纤性、耐磨性、防蠕变性以及低吸水性和高电气绝缘性等性能, 广泛应用于纺织服装、家用电器、医疗卫生、建筑工程、汽车等领域^[1-3]。PET 的极限氧指数 (LOI) 约为 21.0%, 阻燃性能较差, 属于易燃材料。目前对于聚酯阻燃改性大多采用共聚法, 该方法具有阻燃效果持久, 稳定性较好等优势, 但改性聚酯在燃烧过程中仍存在较多熔滴物, 易导致火灾进一步蔓延, 引发二次火灾^[4-5]。Wu 等^[6]在 PET 分子链中以共聚形式引入自制单体 N, N'-双(2-羟乙基)-联苯-3, 4, 3', 4'-四羧酸二酞亚胺 (BPDI) 得到改性聚酯, 研究表明: BPDI 含量为 15% 时, 改性聚酯的 LOI 约为 29.0%, UL-94 为 V-2 级, 阻燃性能得到明显增强, 但仍存在较多熔融滴落物。Zhang 等^[7]在 PET 分子链中引入自制 10-羟基-10-氧代-10 氢-苯并咪唑啉-2, 8-二甲氧基乙酸 (DHPPO-K) 单体制得改性聚酯, 发现 DHPPO-K 加入量为 10% 时, 改性聚酯的 LOI 为 33.0%, 存在一定的熔滴现象。马萌等^[8]通过在 PET 聚合过程中引入 2-羧乙基苯基次磷酸 (CEPPA) 和硼酸锌 (ZB) 制得改性聚酯, 结果表明: 单独引入 0.05% 的 ZB, 改性聚酯的 LOI 可达 27%; 当 CEPPA 含量为 0.6%, ZB 为 0.2%, 改性聚酯的 LOI 为 29.0%, 抗熔滴性能仍有待加强。

蒙脱土 (Montmorillonite, MMT) 是高聚物的常用改性剂, 主要存在于膨润土矿中, 由水铝硅酸盐构成, 具有较高的比热容, 较好的吸附性、阻隔性、阻燃性及热稳定性等, 广泛应用于高聚物材料的改性^[9-12]。但蒙脱土具有亲水疏油性和极易发生团聚行为, 为提升蒙脱土与高聚物基体的相容性, 常对其有机化改性处理^[13]。

为降低阻燃聚酯高温燃烧时的熔滴行为, 提高阻燃聚酯的抗熔滴性, 本文选用有机蒙脱土 (Organic montmorillonite, OMMT) 与阻燃聚酯经熔融共混得到阻燃聚酯/OMMT 复合材料; 分析不

同含量 OMMT 对阻燃聚酯的阻燃性能、抗熔滴性能以及热稳定性的影响, 并对阻燃聚酯/OMMT 的燃烧产物进行微观形貌分析及其元素组成含量测定, 为阻燃聚酯的抗熔滴改性提供新的参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及设备

材料: 阻燃聚酯 (由 CEPPA 单体经直接缩聚法制得), 熔点为 234 °C, 特性黏度为 0.688 dL/g, LOI 为 32.4%; OMMT, 纳米级, 购自东莞市樟木头旭刚塑胶原料经营部。

设备: 转矩流变仪 (RM-200CC, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司); 平板硫化仪 (XLB-D350 × 350, 湖州南浔和孚新马力橡胶机械厂); 动态真空干燥机 (ZG-45, 杭州创盛纺织科技有限公司)。

1.2 阻燃聚酯/OMMT 复合材料的制备

将阻燃聚酯、OMMT 分别进行真空干燥处理, 干燥时间为 12 h, 温度为 110 °C, 真空度为 -0.095 MPa; 称取不同质量的 OMMT 和阻燃聚酯经转矩流变仪进行熔融共混, 待搅拌扭矩保持稳定不变后, 制得 OMMT 质量分数为 0.3%、6%、9% 的阻燃聚酯/OMMT 复合材料; 试样共混温度为 245 °C, 电机转速为 60 r/min。

1.3 测试及表征

1.3.1 热稳定性测试

采用热重分析仪 (TGA/DSC1 型, Mettler Toledo 公司) 进行测试, 温度为 20~600 °C; 升温速率为 10 °C/min, N₂ 流速为 40 mL/min。

1.3.2 阻燃性能测试

采用临界氧指数分析仪 (HC-2CZ 型, 南京上元分析仪器有限公司) 依据《塑料燃烧性能实验方法氧指数法》(GB/T 2406—93) 进行极限氧指数测试, 测试样条尺寸为 125 × 6 × 3 mm³; 根据《阻燃性能实验方法 垂直燃烧法》(GB/T 2409—84), 采用垂直燃烧测定仪 (CZF-6 型, 南京江宁分析仪器有限公司) 进行垂直燃烧测试, 测试样条尺寸为 125 × 12 × 3 mm³, 结果根据《塑料 燃烧性能的测定 水平法和

垂直法》(GB/T 2408—2008)进行比对得出。

1.3.3 微观形貌分析及元素组成含量测定

采用热场发射扫描电子显微镜(Ultra55型,德国Zeiss公司)进行微观形貌分析,并使用能谱仪(EDS)进行元素组成含量测定;加速电压为3 kV。

2 结果与讨论

2.1 阻燃聚酯/OMMT的热稳定性

图1为阻燃聚酯/OMMT的热重曲线,表1为试样的热重数据。图1和表1结果显示:试样均为一阶失重,其中阻燃聚酯的起始分解温度($T_{d,i}$)为342.24 °C,失重速率在452.37 °C时最大,为0.020%/°C,残炭率为15.69%;当阻燃聚酯/OMMT复合材料中OMMT的质量分数分别为3%、6%和9%时,试样的 $T_{d,i}$ 分别为441.06、434.27 °C和417.07 °C,相较于阻燃聚酯,起始分解温度均得到大幅提升,分别提升98.82、92.03 °C和74.83 °C;当阻燃聚酯/OMMT复合材料中的OMMT质量分数为3%时,其起始分解温度的提升达到最大,表明OMMT的加入使得阻燃聚酯/OMMT复合材料的热稳定性得到提升,其主要原因是OMMT有着较高的比热容,可以吸收一定的热量,具有蓄热导热的作用,可提高阻燃聚酯材料基体的分解温度,当阻燃聚酯/OMMT复合材料中OMMT的质量分数过高时,可能会导致阻燃聚酯出现一定程度地降解,致使阻燃聚酯/OMMT的起始分解温度出现下降。

当阻燃聚酯/OMMT复合材料中OMMT的质量分数分别为3%、6%和9%时,最大失重速率分别为0.019、0.019 %/°C和0.017 %/°C,残炭率分别为18.59%、21.98%、24.41%;相比阻燃聚酯,阻燃聚酯/OMMT的最大失重速率并未出现明显变化。从图1中的TG曲线可看出试样在分解过程中,失重曲线几乎重合,而残炭率随OMMT质量分数的增加从15.69%增长至24.41%。以上结果表明:OMMT的加入能明显提高阻燃聚酯的残炭率,但对阻燃聚酯的热分解速率影响不是很大。

2.2 阻燃聚酯/OMMT的阻燃性能

极限氧指数是衡量材料阻燃性能好坏的重要指标,LOI大于27.0%则属于难燃材料。图2为阻燃聚酯/OMMT复合材料的极限氧指数。

从图2可知阻燃聚酯/OMMT复合材料中OMMT的质量分数分别为0、3%、6%、9%时,试样的LOI值分别为32.4%、34.0%、34.2%、34.4%,均属于难燃材料,可以看出阻燃聚酯/OMMT的LOI值

随OMMT的质量分数的增加而变大,表明OMMT的加入大幅度提高了阻燃聚酯/OMMT的阻燃性能。

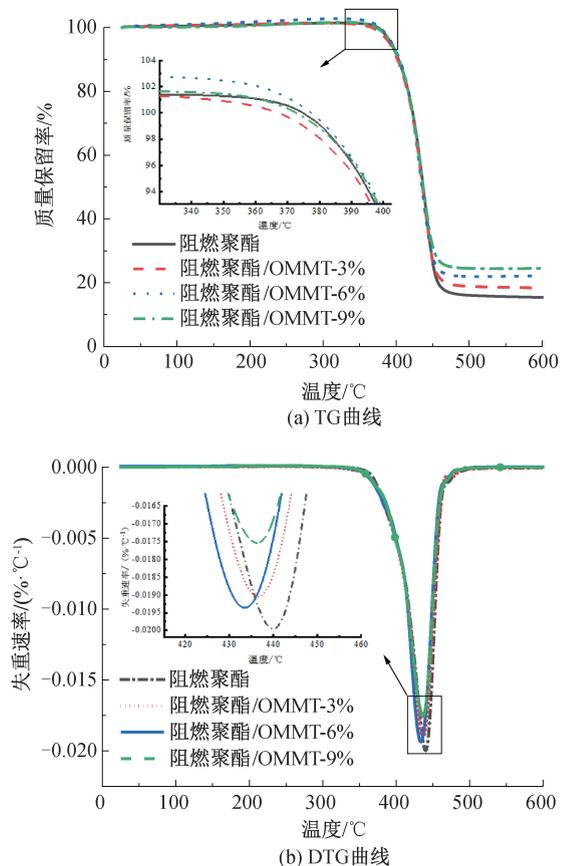


图1 阻燃聚酯/OMMT的热重曲线

表1 阻燃聚酯/OMMT的热重数据

试样	$T_{d,i}$ / °C	$T_{d,max}$ / °C	$T_{d,f}$ / °C	最大失重速 率/(%·°C ⁻¹)	残炭 率/%
阻燃聚酯	342.24	452.37	528.90	0.020	15.69
阻燃聚酯/ OMMT-3%	441.06	446.45	483.68	0.019	18.59
阻燃聚酯/ OMMT-6%	434.27	441.04	455.40	0.019	21.98
阻燃聚酯/ OMMT-9%	417.07	452.64	473.22	0.017	24.41

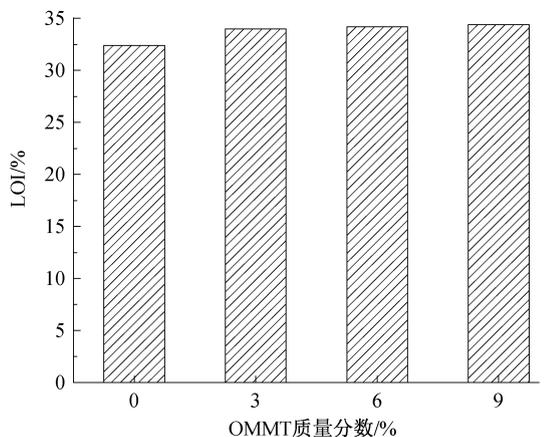


图2 阻燃聚酯/OMMT复合材料的极限氧指数

垂直燃烧试验法是判别不同材料相对燃烧行为,评价燃烧行为以及观察材料燃烧和扩散的最有效标准之一,也是评价材料阻燃性能好坏的重要依据。为进一步探究阻燃聚酯/OMMT 的阻燃性能,采用垂直燃烧法对试样各测试 5 次;计算公式如式(1)所示:

$$t_f = \sum_{i=1}^5 (t_{1,i} + t_{2,i}) \quad (1)$$

其中: t_f 为总的余焰时间,s; $t_{1,i}$ 、 $t_{2,i}$ 分别为第 i 个试样的第一次和第二次点火后的余焰时间,s。

表 2 为阻燃聚酯/OMMT 的垂直燃烧过程。从表 2 可发现,试样在整个点火的过程中,样条被点火后均迅速熄灭,几乎无法燃烧。

表 3 为阻燃聚酯/OMMT 的垂直燃烧情况。从表 3 可知:当阻燃聚酯/OMMT 复合材料中 OMMT 的质量分数分别为 0、3%、6% 和 9% 时,试样总余焰时间分别为 20.00、10.00、5.00 s 和 1.25 s,均未燃烧至夹具且未引燃棉垫,垂直燃烧级别均为 V-0 级;总

余焰时间随 OMMT 含量的增加而逐渐减少,表明 OMMT 的加入提高了阻燃聚酯/OMMT 复合材料的阻燃性能。当 OMMT 的质量分数为 9% 时,阻燃聚酯/OMMT 复合材料的阻燃性能达到最大。高温燃烧过程中,聚合物会生成裂解产物,其燃烧过程根据自由基链式反应进行,其中包括链引发、链增长、链转移和链终止;具体如式(2)所示:

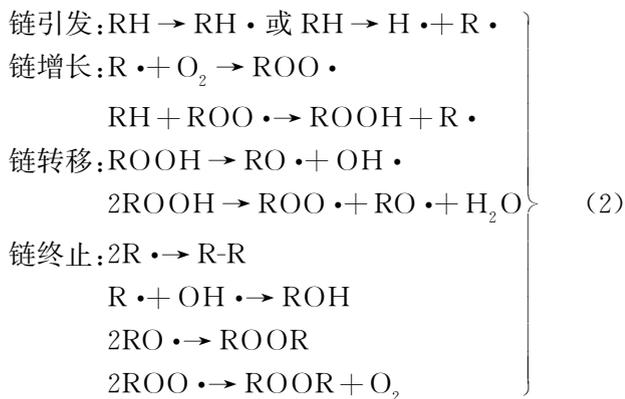


表 2 阻燃聚酯/OMMT 的垂直燃烧过程

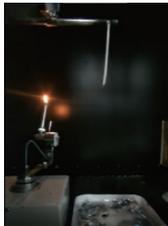
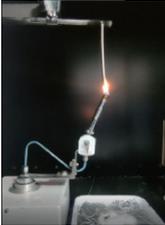
试样	一次点火	点火后	二次点火	点火后
阻燃聚酯				
阻燃聚酯/OMMT-3%				
阻燃聚酯/OMMT-6%				
阻燃聚酯/OMMT-9%				

表3 阻燃聚酯/OMMT的垂直燃烧情况

试样	余焰时间/s				是否蔓延至夹具	是否引燃棉垫	垂直燃烧级别
	t_1	t_2	t_f	t_2+t_3			
阻燃聚酯	2.00	2.00	20.00	2.00	无	无	V-0
阻燃聚酯/OMMT-3%	1.00	1.00	10.00	1.00	无	无	V-0
阻燃聚酯/OMMT-6%	0.50	0.50	5.00	0.50	无	无	V-0
阻燃聚酯/OMMT-9%	0.25	0.00	1.25	0.00	无	无	V-0

注: t_3 为试样第二次点火后的余辉时间。

阻燃聚酯/OMMT复合材料中的阻燃聚酯含量 CEPPA 成分,在高温下易分解生成 $PO\cdot$,该类物质可有效捕获燃烧过程中生成的 $H\cdot$ 自由基,致使 $H\cdot$ 浓度下降,从而有效抑制材料燃烧过程中自由基的链式反应,属于活性自由基捕捉阻燃机理;其次阻燃聚酯在高温燃烧过程中会产生聚偏磷酸物质,该物质可促进材料基体表面形成炭层结构,达到隔绝 O_2 和热量以及缓和可燃物释放速率的作用,该过程为炭层阻隔阻燃机理;而 OMMT 则在高温燃烧的过程中形成金属氧化物覆盖在炭层结构表面,可有效防止炭层结构在高温下降解,促进炭层结构的隔热隔氧性能以达到降低可燃物释放速率的目的,从而使阻燃聚酯/OMMT 复合材料在燃烧过程中实现协效阻燃。

2.3 阻燃聚酯/OMMT 的抗熔滴性能

为探究试样的抗熔滴性能,通过对阻燃聚酯/OMMT 复合材料在垂直燃烧过程中的熔滴物质进行量化统计分析,得出各试样在燃烧过程中的熔滴数。

图3为阻燃聚酯/OMMT 复合材料垂直燃烧中的熔滴数。从图3可知:当阻燃聚酯/OMMT 复合材料中 OMMT 的质量分数分别为 0、3%、6% 和 9% 时,试样的熔滴数分别为 11.00、7.00、6.50 滴和 5.25 滴,阻燃聚酯/OMMT 的熔滴数随 OMMT 质量分数的增加而逐渐减少,表明 OMMT 的加入使阻燃聚酯/OMMT 的抗熔滴性得到增强;当 OMMT 质量分数为 9% 时,阻燃聚酯/OMMT 的熔滴数达到最少,相较阻燃聚酯减少了 52.3%,抗熔滴性能最强。主要原因是 OMMT 能够蓄热导热,使材料不易达到分解温度,OMMT 在高温下会分解产生金属化合物,该物质可催化阻燃聚酯基体形成稳定的炭层,同时覆盖在炭层上形成更为稳定耐热的炭层结构,有效降低热传递效率,缓解熔体降解速率,从而提高阻燃聚酯/OMMT 的抗熔滴性能。

2.4 阻燃聚酯/OMMT 的燃烧产物分析

为进一步研究阻燃聚酯/OMMT 的燃烧特性,

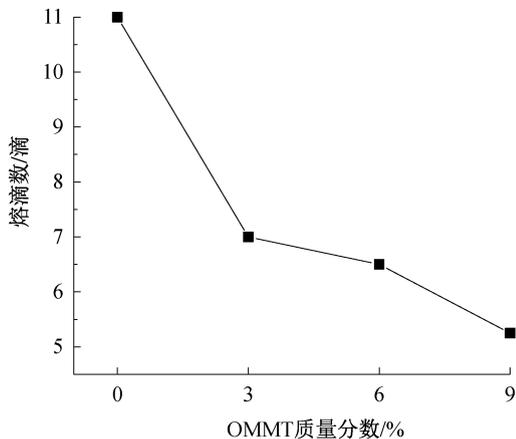
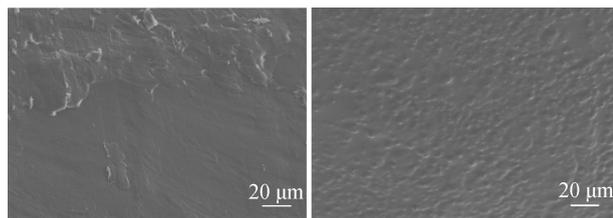


图3 阻燃聚酯/OMMT 复合材料垂直燃烧中的熔滴数
对阻燃聚酯/OMMT 的燃烧产物进行微观形貌分析,并通过能谱仪(EDS)进行表面元素组成及含量分析。

图4为阻燃聚酯/OMMT 燃烧产物的 SEM 图。图4显示:阻燃聚酯的燃烧产物表面形成了较为平整致密的炭层结构,而阻燃聚酯/OMMT-9% 复合材料的燃烧产物表面的炭层结构则不平整些,可有效降低可燃物的释放速率并阻隔氧气,实现阻燃目的;炭层结构可减缓热传递效率,有效缓解材料基体的热降解,实现材料的抗熔滴性。



(a) 阻燃聚酯 (b) 阻燃聚酯/OMMT-9%

图4 阻燃聚酯/OMMT 燃烧产物的 SEM 图

表4为试样的元素组成及含量。从表4可知,OMMT 的元素为 Al、Si、O 和 C,是因为 OMMT 由蒙脱土矿物经多级提纯剥片,扩层剂充分有机化改性制得,因此所含的主要元素与其他水铝硅酸盐相类似。阻燃聚酯的主要元素为 C、O、P,阻燃聚酯/OMMT-9% 复合材料的主要元素为 C、O、Al、Si 和 P。相较阻燃聚酯,阻燃聚酯/OMMT-9% 复合材料的燃烧产物

中 C、P 元素的质量分数出现增加, Al、Si 元素的质量分数分别为 5.3% 和 0.3%, 主要原因是添加的 OMMT 使 C 元素质量分数增加, 并使阻燃聚酯/OMMT 复合材料增加了 Al 和 Si 元素。

表 4 试样的元素组成及含量

元素	质量分数/%		
	OMMT	阻燃聚酯	阻燃聚酯/OMMT-9%
C	2.4	62.0	66.7
O	50.0	36.9	25.5
Al	22.9	—	5.3
Si	24.7	—	0.3
P	—	1.1	2.2
总量	100.0	100.0	100.0

3 结 论

本文选用 OMMT 为抗熔滴改性剂, 通过与阻燃聚酯熔融共混制备了阻燃聚酯/OMMT 复合材料, 并对其性能进行分析, 主要结论如下:

a) 阻燃聚酯/OMMT 的热稳定性相较于阻燃聚酯均得到提升, 当 OMMT 质量分数为 9% 时, 阻燃聚酯/OMMT 的 $T_{d,i}$ 为 417.07 °C, 相较于阻燃聚酯提高了 74.83 °C, 残炭率为 24.41%, 热稳定性和残炭率均得到提升。

b) 阻燃聚酯/OMMT 阻燃性能得到增强, 当 OMMT 质量分数为 9% 时, 阻燃聚酯/OMMT 的阻燃性能达到最好, 其 LOI 为 34.4%, 属于难燃材料, 垂直燃烧级别为 V-0。

c) 阻燃聚酯/OMMT 的抗熔滴性能随 OMMT 质量分数的增加而增强; 当 OMMT 质量分数为 9%, 阻燃聚酯/OMMT 的熔滴数达到最少, 为 5.25 滴, 相较于阻燃聚酯, 其熔滴数减少 52.3%。

参考文献:

[1] 俞雨农, 蒲新明, 郑兵, 等. 磷系阻燃聚酯的制备及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2021, 45(2): 205-211.

[2] 吴跃亚, 蒲新明, 郑兵, 等. 微量氧化石墨烯改性聚酯的制备及性能研究[J]. 现代纺织技术, 2021, 29(4): 96-101.

[3] 江涌, 刘敏, 梁倩倩, 等. 阻燃抗熔滴聚酯纤维的研究及应用[J]. 纺织科技进展, 2019(9): 1-4.

[4] Wang R, Wang W Q, Wang F H, et al. Construction of nano-multilayer coatings on copolyester fabrics using UV-grafting mediated layer-by-layer self-assembly for improved anti-droplet and flame retardent performance [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183(21): 109405-109409.

[5] 贾宁, 杨斌, 陈进, 等. 无卤阻燃改性 PET 复合材料的阻燃与热力学性能[J]. 塑料工业, 2021, 49(5): 48-52.

[6] Wu Z Z, Ni Y P, Fu T, et al. Effect of biphenyl biimide structure on the thermal stability, flame retardancy and pyrolysis behavior of PET[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 155: 162-172.

[7] Zhang Y, Ni Y P, He M X, et al. Phosphorus-containing copolyesters: the effect of ionic group and its analogous phosphorus heterocycles on their flame-retardant and anti-dripping performances[J]. Polymer, 2015, 60: 50-61.

[8] 马萌, 朱志国, 魏丽菲, 等. 磷系阻燃剂/硼酸锌复合阻燃 PET 的制备及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(3): 21-25.

[9] 杨娟, 王启强. 蒙脱土/聚氨酯复合材料的制备与阻燃性能的研究[J]. 广州化工, 2020, 48(6): 63-65.

[10] Wang L, Cui L Y, Fan J, et al. Electrospun polyimide/organic montmorillonite composite nanofibrous membranes with enhanced mechanical properties and flame retardancy [J]. Journal of Industrial Textiles, 2020, 49(7): 875-888.

[11] Li J, Li X Y, Wei Q, et al. Synergistic effect of organophosphate functionalized montmorillonite on properties and water resistance of intumescent flame-retarded SEBS[J]. Fire and Materials, 2019, 43(1): 74-83.

[12] Lu F L, Shen M X, Xue Y J, et al. Application of calcium montmorillonite on flame resistance, thermal stability and interfacial adhesion in polystyrene nanocomposites[J]. e-Polymers, 2019, 19(1): 92-102.

[13] 郭妍婷, 黄雪, 陈曼, 等. 蒙脱土的有机改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(3): 37-39.

(责任编辑:张会巍)