

苯甲酸功能化石墨烯-Al(OH)₃ 协同阻燃聚丙烯

王娜^{*}, 王树伟, 陈俊声, 王升

(沈阳化工大学 中西高等材料研究院, 沈阳 110142)

摘要: 以氧化石墨(GO)为原料, 制备了苯甲酸功能化石墨烯(BFG), 采用 IR 和 XRD 对 BFG 结构进行了表征。再将 BFG 作为阻燃协效剂添加到 Al(OH)₃/聚丙烯(PP)中, 研究不同质量比的 BFG 与 Al(OH)₃ 对 PP 材料阻燃和力学性能的影响。通过对阻燃 BFG-Al(OH)₃/PP 复合材料进行极限氧指数(LOI)测试、热失重分析、锥形量热分析、拉伸测试及残炭 SEM 分析, 考察 BFG-Al(OH)₃/PP 复合材料的阻燃性能和力学性能。研究结果表明, 与其他阻燃 PP 相比, 1.5wt%BFG-38.5wt%Al(OH)₃/PP 的阻燃和力学性能最佳, LOI 可达到 24.6%, 拉伸强度为 20.64 MPa, 且其热释放速率峰值和总热释放量比纯 PP 分别降低了 51.5% 和 18.6%。

关键词: 聚丙烯; Al(OH)₃; 功能化石墨烯; 阻燃性; 锥形量热

中图分类号: TQ314 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)09-2434-08

Synergistic effect of benzoic acid-functionalized graphene-Al(OH)₃ on flame retardant of polypropylene

WANG Na^{*}, WANG Shuwei, CHEN Junsheng, WANG Sheng

(Sino-Spanish Advanced Materials Institute, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The graphene functionalized by benzyl acid (BFG) was prepared based on graphene oxide (GO). The structure and morphology of BFG were characterized by IR and XRD. BFG, as a kind of flame retardant synergist, was added to Al(OH)₃/polypropylene (PP), in which Al(OH)₃ was used as the flame retardant. The effect of mass ratio of BFG to Al(OH)₃ on the flame retardancy and mechanical properties of BFG-Al(OH)₃/PP composites was studied. The limiting oxygen index (LOI) test, thermogravimetric analysis, cone calorimetry analysis, tensile test and residual carbon scanning analysis were progressed to investigate the flame retardancy and mechanical properties of BFG-Al(OH)₃/PP composites. The results show that the flame retardancy and mechanical properties of 1.5wt%BFG-38.5wt%Al(OH)₃/PP composite are the best, whose LOI is 24.6%, tensile strength is 20.64 MPa, respectively, and its thermal release rate peak and total heat release is reduced by 51.5% and 18.6% compared with the pure PP sample, respectively.

Keywords: polypropylene; Al(OH)₃; functionalized graphene; flame retardancy; cone calorimetry

聚丙烯(PP)具有力学性能优良、耐腐蚀性好、加工性能良好等优点, 是应用最广泛的通用塑料材料之一。然而, PP 内在的易燃性严重限制了其在阻燃要求相对较高领域的应用^[1-4]。现今常采用向 PP 中添加阻燃剂的方法来提高 PP 的阻燃性能。卤系阻燃剂曾大量应用于 PP 阻燃, 但由于不符合环保趋势, 用量逐年递减, 而磷系阻燃剂存在的问

题主要是分散性差、易团聚、发烟量大等^[5-10]。目前, 我国使用量最大的添加型阻燃剂是无机阻燃剂 Al(OH)₃, 它是一种具有安全无毒、价格低廉、腐蚀性小等优点的环保型阻燃剂, 并且 Al(OH)₃ 尤其适用于 PP 这类易产生熔滴的聚合物材料。但是, PP 中添加较大量的 Al(OH)₃ 时会导致基体材料力学性能下降, 因此如何增强 Al(OH)₃ 阻燃 PP

收稿日期: 2017-09-18; 录用日期: 2017-12-06; 网络出版时间: 2017-12-12 16:23

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171212.001>

基金项目: 辽财指高端人才([2016]864); 辽宁省百千万人才工程([2017] 62); 沈阳市国际合作项目(17-51-6-00); 辽宁省高校创新人才计划([2017]053); 沈阳市中青年科技创新人才计划(RC170118); 沈阳市科技局中西高等材料研究院(18-005-6-04)

通讯作者: 王娜, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为防腐、阻燃材料 E-mail: iamwangna@sina.com

引用格式: 王娜, 王树伟, 陈俊声, 等. 苯甲酸功能化石墨烯-Al(OH)₃ 协同阻燃聚丙烯[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2434-2441.

WANG Na, WANG Shuwei, CHEN Junsheng, et al. Synergistic effect of benzoic acid-functionalized graphene-Al(OH)₃ on flame retardant of polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2434-2441 (in Chinese).

材料的力学性能是一个亟待解决的科研问题。

近年来, 石墨烯的制备技术快速发展, 为阻燃聚合物材料的制备提供了新的思路。许多学者研究发现, 将石墨烯添加到阻燃聚合物材料中不仅能提高复合材料的阻燃性能, 其力学性能也有进一步提高^[11-15]。石墨烯特有的片层结构能在聚合物燃烧时促进基体形成致密的保护炭层, 炭层可起到隔氧、抑烟的作用以提高材料的阻燃性能。然而, 石墨烯片层之间的强相互作用使石墨烯极易团聚, 使石墨烯对复合材料性能提高受到限制。为解决问题, 科研人员进行了大量研究工作。研究发现, 将石墨烯进行功能化, 特别是将小分子有机基团修饰到石墨烯表面可有效提高石墨烯在有机复合材料中的分散性^[16]。

本文将 4-氨基苯甲酸修饰到石墨烯表面, 制备了苯甲酸功能化石墨烯(BFG), 并将其作为阻燃协效剂添加到 Al(OH)₃/PP 复合材料中, 研究了 BFG 和 Al(OH)₃ 对 PP 阻燃和力学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚丙烯(PP), 扬子石化有限公司; Al(OH)₃, 沈阳佳意佳玻璃仪器经销处; 氧化石墨(GO), 实验室自制; 水合肼, 80wt%(质量分数), 天津市瑞富宇精细化工有限公司; HCl, 35wt%(质量分数), 天津市福晨化学试剂厂; 十二烷基磺酸钠、亚硝酸钠, 天津科密欧化学试剂有限公司; 4-氨基苯甲酸、NaOH, 天津市大茂化学试剂厂。

1.2 苯甲酸功能化石墨烯(BFG)的制备

首先, 称取 0.1 g GO 加入到 40 mL 去离子水中超声剥离 2 h, 制得 GO 分散液, 将分散液加入到 250 mL 三口瓶中, 再向反应体系中加入 1 mL 水合肼, 在 95℃水浴条件下磁力搅拌反应 2 h。最后将产物分散液抽滤, 用去离子水洗涤 3 次, 45℃真空干燥 48 h, 制得还原氧化石墨烯(RGO)粉末。

将上述 RGO 粉末分散在十二烷基苯磺酸钠水溶液中, 超声分散 2 h, 制得 RGO 分散液备用。称取 4-氨基苯甲酸 0.96 g 和 NaOH 0.28 g 加入装有 80 mL 去离子水的 250 mL 三口瓶中, 在冰浴条件下, 打开磁力搅拌, 向三口瓶中加入 0.526 g 亚硝酸钠和 6 mL 质量分数为 20wt%的 HCl 溶液, 搅拌反应 45 min, 将 RGO 分散液加入到三口瓶中搅拌反应 4 h, 最后将产物用无水乙醇洗涤 3 次, 45℃真空干

燥 24 h, 制得 BFG^[17]。

1.3 BFG-Al(OH)₃/PP 阻燃复合材料的制备

按照不同质量比将 PP、Al(OH)₃ 和 BFG 投入到转矩流变仪中熔融共混 10 min, 共混温度设定为 180℃, 转速为 50 r/min。然后将混合物加入到测试样的模具中, 用平板硫化机在 180℃下压制测试的样条。所制样品编号及具体添加配比见表 1。

表 1 苯甲酸功能化石墨烯(BFG)-Al(OH)₃/聚丙烯(PP) 阻燃复合材料配方

Table 1 Formulation of graphene functionalized by benzyl acid (BFG)-Al(OH)₃/polypropylene (PP) flame retardant composites

Sample	PP/g	Al(OH) ₃ /g	BFG/g	RGO/g
PP0	100	0.0	0.0	0.0
PP1	60	0.9	1.5	0.0
PP2	60	40.0	0.0	0.0
PP3	60	39.5	0.5	0.0
PP4	60	38.5	1.5	0.0
PP5	60	35.5	4.5	0.0
PP6	60	38.5	0.0	1.5

Notes: RGO—Reduced graphene oxide.

1.4 测试分析

采用日本 JEOL 电子公司的 NEXUS 470 型傅里叶变换红外光谱仪对试样进行 FTIR 分析, 样品均与 KBr 压片, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹; 采用德国布鲁克公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对试样进行晶体结构分析, 扫描速度为 5°/min; 采用日本日立公司的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(配备能谱仪)获得试样的残炭 SEM 图像和残炭元素组成; 采用南京江宁分析仪器有限公司的 JF-3 型氧指数仪按照 GB/T 2406.2—2009^[18]测试试样的极限氧指数(LOI); 采用英国 FTT 公司的 AST-ME135 型锥形量热仪对试样进行锥形量热测试, 热辐射功率为 35 kW/m²; 使用美国 Instron 2360 型电子万能试验机按照 ASTM D638—99^[19]室温下进行力学性能测试, 拉伸速度为 5 mm/min; 采用德国驰耐公司的 STA 449C 型热失重分析仪对试样进行 TGA 分析, N₂ 气氛下以 10℃/min 的速率从 40℃升温至 800℃, 在热解曲线上读出热分解温度(T_{5%}和 T_{50%})以及 800℃成炭量。

2 结果与讨论

2.1 BFG 的结构

图 1 为 GO 和 BFG 的红外光图谱。由图中 GO 谱线可知, 石墨被氧化后表面会产生一些含氧官能

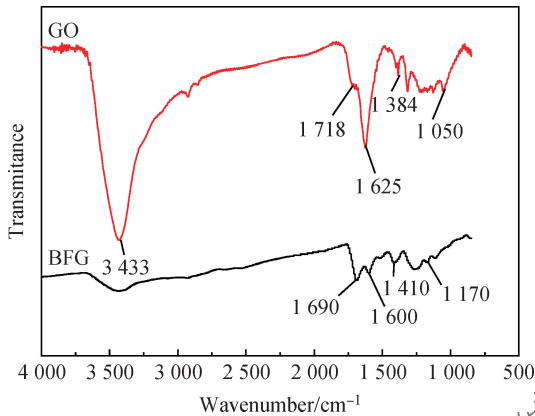


图1 氧化石墨(GO)和BFG的红外光谱图
Fig.1 FTIR spectra of graphene oxide (GO) and BFG

团, 3 433 cm^{-1} 处是 GO 表面羟基伸缩振动产生的吸收峰, 1 718 cm^{-1} 处是羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动产生的吸收峰, 1 625 cm^{-1} 处的吸收峰是 GO 层内 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动产生的, 1 384 cm^{-1} 处是羧基中 $\text{C}-\text{O}$ 键的振动吸收峰, 1 050 cm^{-1} 处的吸收峰是由所连羟基的 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动产生的。由图 1 BFG 谱线可知, BFG 在 1 690 cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动产生的吸收峰, 1 600 cm^{-1} 处是苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰, 1 410 cm^{-1} 处是 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动产生的吸收峰, 1 170 cm^{-1} 处是苯甲酸中 $=\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动产生的吸收峰, 由此证明苯甲酸功能基团通过化学反应接枝到石墨烯表面^[17, 20]

图 2 为 GO 和 BFG 的 XRD 图谱。可知, 在 $2\theta=11.8^\circ$ 处出现了 GO 的特征衍射峰, 其层间距 $d=0.75\text{ nm}$, 这是由于石墨经强氧化剂处理后, GO 片层上引入了大量的含氧官能团, 使片层间距增大, 并且产生新的晶体结构。由图 2 还可知, 将 RGO 苯甲酸功能化后, 在 $2\theta=23^\circ$ 处出现了 BFG

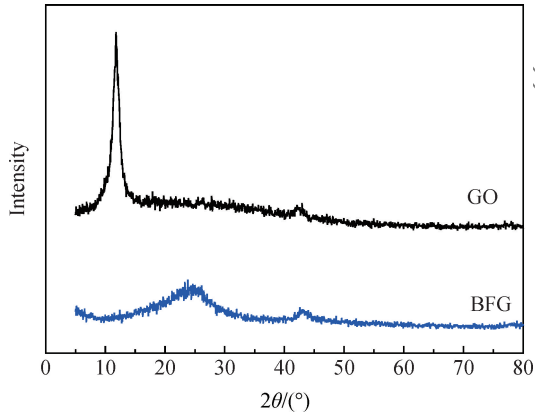


图2 GO和BFG的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of GO and BFG

的特征衍射峰, 衍射峰是强度低的宽峰。这说明, 石墨烯片层间的晶体结构完整性被破坏, BFG 片层大部分以无序的形式堆积。另外, 石墨的层间距大致为 $d=0.34\text{ nm}$ ^[21], 而 BFG 的层间距 $d=0.38\text{ nm}$, 说明 BFG 表面的苯甲酸功能基团使层间距增加。

2.2 BFG- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 的阻燃及力学性能

表 2 为 BFG/PP、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP、不同组分的 BFG- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 及 RGO- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的阻燃和力学性能测试结果。可知, 纯 PP 的 LOI 仅为 17.2%, 说明 PP 极易燃烧, 并且燃烧时随之产生大量熔滴, 试样燃烧过程中没有出现成炭保护基体的现象; 与之相比, 只添加 1.5wt%BFG 的 PP1 的 LOI 没有明显提升, 但是 PP1 在燃烧时熔滴量有所减少, 并且材料表面有成炭现象; 当向 PP 中添加 40wt% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时, PP2 的 LOI 提高到 21.5%, 并且燃烧时试样没有产生熔滴, 这是由于阻燃剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 受热分解产生水蒸气吸收热量并稀释可燃小分子气体浓度, 此外 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解产生的 Al_2O_3 保护层可起到抑制熔滴、促进成炭以隔绝 O_2 保护基体的作用; 当向 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 中添加少量的 BFG 时, 与 PP2 相比, PP3、PP4 和 PP5 的 LOI 都有所提升, 这是由于添加了 BFG 的 BFG- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料在燃烧时, BFG 可在材料表面形成有效的隔绝层, 延缓 PP 基体降解燃烧。当 BFG 添加量仅为 0.5wt% 时, 与 PP2 相比, PP3 的 LOI 并没有明显提升; 当 BFG 的添加量为 1.5wt%、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的填加量为 38.5wt% 时, 与其他复合材料相比, PP4 的 LOI 达到 24.6%, 这可能是由于石墨烯片层在基体燃烧时能完整覆盖在炭层表面; 当进一步提高 BFG 的添加量, PP5 的 LOI

表2 BFG/PP、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP、不同组分的 BFG- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 及 RGO- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的阻燃和力学性能

Table 2 Flame retardancy and mechanical property of BFG/PP, $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP, BFG- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP and RGO- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP composites			
Sample	Limiting oxygen index(LOI)/%	Dripping	Tensile strength/MPa
PP0	17.2	Yes	25.17
PP1	17.5	Yes	27.38
PP2	21.5	No	17.42
PP3	22.6	No	18.95
PP4	24.6	No	20.64
PP5	24.4	No	19.86
PP6	24.0	No	19.65

稍有降低, 可能的原因是, 虽然苯甲酸的功能化一定程度上提高了 BFG 的分散性, 抑制了石墨烯团聚, 但是在 4.5wt% 这样高添加量的情况下会有部分片层团聚在一起, 从而导致阻燃性能有所下降; 将添加 1.5wt% RGO 和 38.5wt% Al(OH)₃ 的 PP6 与 PP4 对比, PP4 的 LOI 高于 PP6, 这是由于苯甲酸的功能化作用有助于石墨烯在 PP 中的分散, 形成完整保护炭层。

由表 2 还可以看出, 纯 PP 的拉伸强度可达到 25.17 MPa, 当在 PP 中填充 1.5wt% BFG 时, PP1 的拉伸强度可达到 27.38 MPa, 这说明 BFG 的片层结构可对 PP 材料进行补强; 然而只填充 40wt% Al(OH)₃ 的 PP2 的拉伸强度却比纯 PP 下降了 30.8%, 这是由于阻燃剂与基体相容性差, 在基体中团聚严重所导致。当向 Al(OH)₃/PP 阻燃复合材料中添加不同量的 BFG 后, PP3、PP4 和 PP5 的拉伸强度均比 PP2 有所提升, 其中添加 1.5wt% BFG 和 38.5wt% Al(OH)₃ 的 PP4 抗拉性能最佳, 拉伸强度为 20.64 MPa, 与 PP2 相比, 提升了 18.5%。这可能是分散相 BFG 对 PP 连续相分子链运动起到了限制作用, 在受到外力作用时, BFG 可以与基体之间发生应力传递限制裂纹发展。但是, 当 BFG 的添加量达到 4.5wt% 时, PP5 的力学性能比 PP4 有所降低, 这是由于添加量过高时 BFG 片层之间会发生团聚, 导致力学性能的削弱^[22]。将 PP6 与 PP4 进行对比, PP4 的拉伸强度高于 PP6, 说明功能化的石墨烯片层更容易在 PP 基体中分散, 提升复合材料的力学性能。

2.3 BFG-Al(OH)₃/PP 的热释放性能

图 3 和图 4 分别为 PP、BFG/PP、Al(OH)₃/PP、BFG-Al(OH)₃/PP 及 RGO-Al(OH)₃/PP 复合材料在热辐照作用下的热释放速率(HRR)和总热释放量变化曲线, 表 3 为其锥形量热测试数据。可知, 在未添加阻燃剂的情况下, 纯 PP 的热释放速率峰值和总热释放量均最高, 分别为 992.6 kW·m⁻² 和 108.4 MJ·m⁻²。与纯样相比, 当阻燃剂 Al(OH)₃ 的添加量为 40wt% 时, PP2 体系的热释放速率峰值和总热释放量分别降低 24.1% 和 8.3%, 平均热释放速率降低 88.1 kW·m⁻², 并且达到热释放速率峰值的时间延长了 15 s, 这是由于一方面 Al(OH)₃ 受热分解后可在材料表面形成 Al₂O₃ 碳化层发挥凝聚相阻

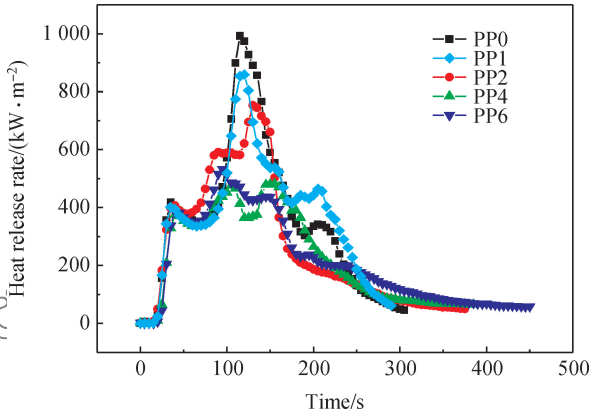


图 3 BFG/PP、Al(OH)₃/PP、BFG-Al(OH)₃/PP 及 RGO-Al(OH)₃/PP 试样的热释放速率曲线
Fig. 3 Heat release rate curves of BFG/PP, Al(OH)₃/PP, BFG-Al(OH)₃/PP and RGO-Al(OH)₃/PP samples

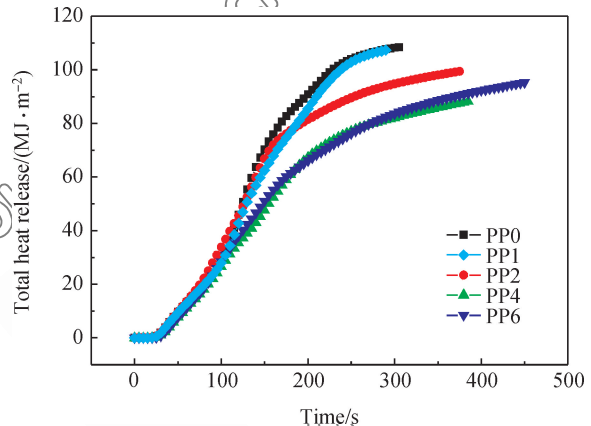


图 4 BFG/PP、Al(OH)₃/PP、BFG-Al(OH)₃/PP 及 RGO-Al(OH)₃/PP 试样的总热释放量曲线
Fig. 4 Total heat release curves of BFG/PP, Al(OH)₃/PP, BFG-Al(OH)₃/PP and RGO-Al(OH)₃/PP samples

燃的作用, 延缓火焰蔓延; 另一方面, Al(OH)₃ 高温下释放水蒸气, 可吸收部分热量, 并稀释可燃气体分子浓度, 起到气相阻燃的作用。说明 Al(OH)₃ 添加到 PP 中可有效抑制材料的燃烧热释放。当向 Al(OH)₃/PP 阻燃复合材料中引入阻燃协效剂后, PP4 和 PP6 的热释放速率峰值以及总热释放量都低于未添加协效剂的 PP2; 与添加 RGO 的 PP6 相比, 添加 1.5wt% BFG 和 38.5wt% Al(OH)₃ 的 PP4 的热释放速率峰值和总热释放量最低, 分别为 481.7 kW·m⁻² 和 88.2 MJ·m⁻², 比纯 PP 分别降低了 51.5% 和 18.6%。这是由于石墨烯片层与 Al(OH)₃ 发生了协同作用, 一方面阻燃剂 Al(OH)₃ 受热分解后能在基体表面形成炭层, 起到隔氧、隔热的固相阻燃作用, 从而达到降低热释

表 3 BFG/PP、Al(OH)₃/PP、BFG-Al(OH)₃/PP 及 RGO-Al(OH)₃/PP 复合材料的锥形量热数据

Table 3 Cone calorie data of BFG/PP, Al(OH)₃/PP, BFG-Al(OH)₃/PP and RGO-Al(OH)₃/PP composites

Sample	Peak-HRR/(kW·m ⁻²)	Average-HRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	t _{Peak-HRR} /s
PP0	992.6	350.1	108.4	115
PP1	859.4	364.2	107.3	120
PP2	753.0	262.0	99.4	130
PP4	481.7	226.5	88.2	155
PP6	532.4	209.8	95.3	95

Notes: Peak-HRR—Peak heat release rate; Average-HRR—Average heat release rate; THR—Total heat release; t_{Peak-HRR}—Time reach to the peak of the heat release rate.

放速率和总热释放量的目的；另一方面，石墨烯的高强度片层结构能够附着在炭层表面，起到巩固炭层的作用，更好地抑制材料的降解、燃烧，提高 PP 的阻燃性能。另外 PP4 与 PP6 对比可说明，BFG 更有助于抑制 PP 材料燃烧热释放。

2.4 BFG-Al(OH)₃/PP 的热失重

图 5、图 6 和表 4 分别为 PP、BFG/PP、Al(OH)₃/PP、BFG-Al(OH)₃/PP 及 RGO-Al(OH)₃/PP 复合材料的 TG 曲线、DTG 曲线和 TG 数据。可知，与其他阻燃复合材料相比，PP0 质量损失为 5% 时的热分解温度 (T_{5%}) 最大为 417.24℃，纯 PP 在 800℃ 时基本全部降解，残炭量几乎为零；只添加 1.5wt%BFG 的 PP1 热失重趋势与 PP0 体系基本相同，但是由 DTG 曲线可发现，PP1 的最大分解速率低于 PP0，说明 BFG 对 PP 的热降解有一定的抑制作用；添加了阻燃剂 Al(OH)₃ 的 PP2、PP4 和 PP6 的 T_{5%} 均低于纯样 PP0，但是 PP2、PP4 和 PP6 质量损失为 50% 时的热分解温度 (T_{50%}) 均高于 PP0，这是由于阻燃剂 Al(OH)₃ 在基体分解之前提前分解，在基体表面形成保护炭

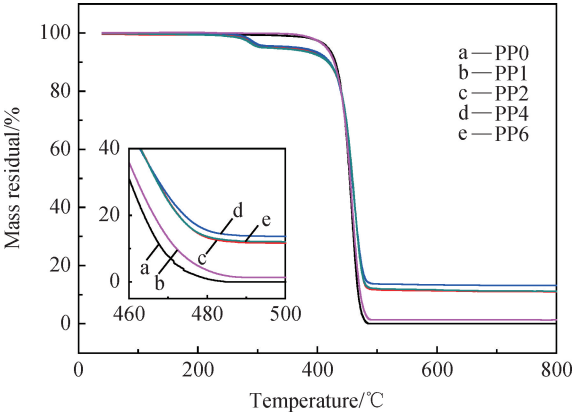


图 5 BFG/PP、Al(OH)₃/PP、BFG-Al(OH)₃/PP 及 RGO-Al(OH)₃/PP 试样的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of BFG/PP, Al(OH)₃/PP, BFG-Al(OH)₃/PP and RGO-Al(OH)₃/PP samples

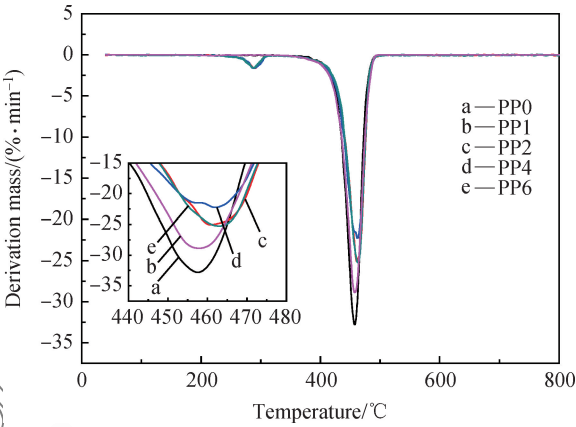


图 6 BFG/PP、Al(OH)₃/PP、BFG-Al(OH)₃/PP 及 RGO-Al(OH)₃/PP 试样的 DTG 曲线

Fig. 6 DTG curves of BFG/PP, Al(OH)₃/PP, BFG-Al(OH)₃/PP and RGO-Al(OH)₃/PP samples

表 4 BFG/PP、Al(OH)₃/PP、BFG-Al(OH)₃/PP 及 RGO-Al(OH)₃/PP 复合材料的 TG 数据

Table 4 TG data of BFG/PP, Al(OH)₃/PP, BFG-Al(OH)₃/PP and RGO-Al(OH)₃/PP composites

Sample	T _{5%} /℃	T _{50%} /℃	w ₈₀₀ /%
PP0	417.24	453.84	0.002
PP1	414.86	454.87	1.288
PP2	335.90	458.79	11.012
PP4	367.70	457.98	13.170
PP6	308.27	458.74	11.166

Notes: T_{5%}、T_{50%}—Decomposition temperature when the mass loss is 5% and 50%; w₈₀₀—Carbon residual mass fraction at 800℃.

层，并且 Al(OH)₃ 分解产生的水蒸气可以吸收部分热量，抑制基体受热分解，提升复合材料的热稳定性；由于 PP4 中添加了 1.5wt% 的 BFG 和 38.5wt% 的 Al(OH)₃，与其他阻燃复合材料相比，PP4 在 800℃ 的残炭量最高，为 13.170%，比只添加 40wt% Al(OH)₃ 的 PP2 提高了 2.158%，并且 PP4 的最大分解速率明显低于 PP2 和 PP0，这是由于 Al(OH)₃ 在复合材料受热分解后形成保护炭

层, 而 BFG 的片层结构可附着在炭层表面, 起到更好的隔绝作用来保护基体; 另外, 对比 PP4 与 PP6 可知, BFG 比普通石墨烯更有助于提升阻燃 PP 复合材料的残炭量, 发挥其凝聚相阻燃的作用。

2.5 BFG-Al(OH)₃/PP 的残炭形貌

图 7 为 BFG/PP、Al(OH)₃/PP 及 BFG-Al(OH)₃/PP 复合材料残炭 SEM 图像。从图 7(a) 可以看出, 纯 PP 燃烧后表面没有形成有效的保护炭层, 而是出现了凸起的条纹, 这是由于纯 PP 在燃烧时不能形成保护炭层, 而是产生流动性很强的熔滴, 图中的条纹是熔滴流动后冷却产生的。从图 7(b) 可以看出, BFG 的添加使熔滴流动的条纹消

失, 并且随之产生均匀保护炭层, 说明石墨烯独特的片层结构可促进基体成炭。从图 7(c) 可以看出, 添加 40wt% Al(OH)₃ 的 PP2 受热后, Al(OH)₃ 分解生成 Al₂O₃, 在基体表面形成保护层, 但是, PP2 产生的炭层表面存在很多较大的孔洞和裂缝, 这影响了炭层隔绝 O₂ 与基体接触的作用。从图 7(d) 可以看出, 添加了 BFG 后, 炭层表面的缝隙明显减少, 表面仅存在少量的小孔隙, 这是由于 BFG 具有较大的比表面积, 并且其片层结构可以很好地附着在炭层表面, 填补炭层的孔隙, 使炭层更加均匀致密, 更好的起到隔氧、隔热、抑制燃烧的作用, 提高了 PP 的阻燃性能。

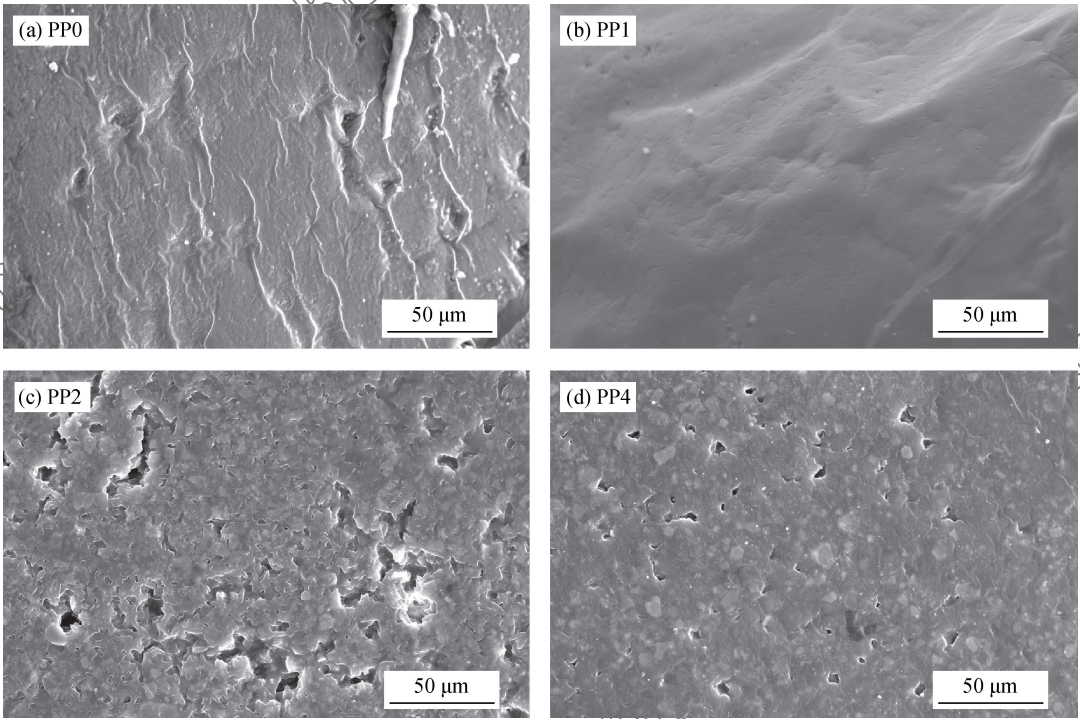


图 7 BFG/PP、Al(OH)₃/PP 及 BFG-Al(OH)₃/PP 复合材料残炭 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of carbon residue of BFG/PP, Al(OH)₃/PP and BFG-Al(OH)₃/PP composites after burning

表 5 为 BFG/PP、Al(OH)₃/PP 及 BFG-Al(OH)₃/PP 复合材料残炭 EDS 分析结果。可知, PP0 和 PP1 的残炭中可检测出的主要元素为 C 和 O。只添加了 Al(OH)₃ 的 PP2 的残炭中除检测出 C 和 O 元素外, 还有 20.88wt% 的 Al 元素, 而且 C 和 O 的含量发生了变化, C 元素含量降低, O 元素含量增加, 说明在 PP2 的残炭中存在一定量的 Al 的氧化物, Al(OH)₃ 主要的阻燃机制为凝聚相阻燃。PP4 由于添加了 1.5wt% BFG 和 38.5wt% Al(OH)₃, 其残炭中的 C 元素含量比 PP2 增加了 9.22wt%, 说明 BFG 片层能够附着在残炭表面,

提升残炭量, 协同 Al(OH)₃ 更好地发挥凝固相的阻燃作用。

表 5 BFG/PP、Al(OH)₃/PP 及 BFG-Al(OH)₃/PP 复合材料残炭 EDS 分析结果

Table 5 EDS results of carbon residue of BFG/PP, Al(OH)₃/PP and BFG-Al(OH)₃/PP composites

Sample	C/wt%	O/wt%	Al/wt%
PP0	87.64	5.06	0.00
PP1	83.53	2.00	0.00
PP2	66.39	11.62	20.88
PP4	75.61	11.15	12.45

3 结 论

(1) 成功将苯甲酸功能基团修饰到石墨烯片层上, 苯甲酸功能化石墨烯(BFG)制备成功, 且BFG片层之间晶体结构被破坏, 片层大部分以无序形式堆积。

(2) 添加 1.5wt% BFG 和 38.5wt% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 BFG- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /聚丙烯(PP)复合材料极限氧指数(LOI)最高, 达到 24.6%, 热释放速率峰值和总热释放量最低, 分别为 $481.7 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $88.2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$, SEM 下燃烧物表面炭层更加连续致密。

(3) 与纯 PP 试样相比, 添加阻燃剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 阻燃复合材料抗拉性能都有所下降, 添加 1.5wt% BFG 和 38.5wt% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 BFG- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料抗拉性能最佳, 拉伸强度为 20.64 MPa。

(4) 添加 1.5wt% BFG 和 38.5wt% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 BFG- $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料热稳定性最好, 在 800°C 的残炭量最高, 为 13.17%。

参考文献:

- [1] 杨保俊, 薛中华, 王百年, 等. 类水滑石的制备与改性及其在聚丙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 353-361.
YANG B J, XUE Z H, WANG B N, et al. Preparation and modification of layered double hydroxides and application in polypropylene as flame retardant[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 353-361 (in Chinese).
- [2] 卢林刚, 徐晓楠, 王大为, 等. 新型无卤膨胀阻燃聚丙烯的制备及阻燃性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 83-89.
LU L G, XU X N, WANG D W, et al. Preparation and flame retardancy of intumescent flame-retardant polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 83-89 (in Chinese).
- [3] DANG L, NAI X Y, DONG Y P, et al. Functional group effect on flame retardancy, thermal, and mechanical properties of organophosphorus-based magnesium oxysulfate whiskers as a flame retardant in polypropylene[J]. RSC Advances, 2017, 7(35): 21655-21665.
- [4] ZHENG Z H, LIU Y, ZHANG L, et al. Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(12): 5857-5871.
- [5] 王娜, 栾鸿赫, 张静, 等. 介孔分子筛和 Cr_2O_3 协同膨胀阻

燃体系对阻燃天然橡胶性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5): 963-969.

WANG N, LUAN H H, ZHANG J, et al. Synergistic effects of mesoporous molecular sieve and Cr_2O_3 with intumesce flame retardant on properties of flame-retarded natural rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(5): 963-969 (in Chinese).

[6] WANG N, HU L D, BABU H V, et al. Effect of tea saponin-based intumescent flame retardant on thermal stability, mechanical property and flame retardancy of natural rubber composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 128(2): 1133-1142.

[7] WANG N, XU G, WU Y H, et al. The influence of expandable graphite on double-layered microcapsules in intumescent flame-retardant natural rubber composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(2): 1239-1251.

[8] JIN J, WANG H, SHU Z J, et al. Impact of selective dispersion of intumescent flame retardant on properties of polypropylene blends[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(6): 3269-3280.

[9] WANG N, WU Y H, MI L, et al. The influence of silicone shell on double-layered microcapsules in intumescent flame-retardant natural rubber composites[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 118(10): 349-357.

[10] WANG N, MI L, WU Y H, et al. Double-layered co-microencapsulated ammonium polyphosphate and mesoporous MCM-41 in intumescent flame-retardant natural rubber composites[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 115(2): 1173-1181.

[11] LIU S, FANG Z P, YAN H Q, et al. Superior flame retardancy of epoxy resin by the combined addition of graphene nanosheets and DOPO[J]. RSC Advances, 2016, 6(7): 5288-5295.

[12] CHEN X L, MA C Y, JIAO C M. Synergistic effects between iron-graphene and ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(2): 633-642.

[13] CAI W, FENG X M, HU W Z, et al. Functionalized graphene from electrochemical exfoliation for thermoplastic polyurethane: Thermal stability, mechanical properties, and flame retardancy[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(40): 10681-10689.

[14] YUAN B H, SHENG H B, MU X W, et al. Enhanced flame retardancy of polypropylene by melamine-modified graphene oxide[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(16): 5389-

- 5401.
- [15] GUI H G, XU P, HU Y D, et al. Synergistic effect of graphene and an ionic liquid containing phosphonium on the thermal stability and flame retardancy of polylactide[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(35): 27814-27822.
- [16] 邢菊香, 张勇健, 汪根林. 油酸功能化石墨烯的制备及其在聚乙烯中的应用[J]. *工程塑料应用*, 2013(5): 78-81.
- XING J X, ZHANG Y J, WANG G L. Preparation of oleic acid functionalized graphene and its application in polyethylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013(5): 78-81 (in Chinese).
- [17] JAHAN M, BAO Q L, YANG J X, et al. Structure-directing role of graphene in the synthesis of metal-organic framework nanowire[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(41): 14487-14495.
- [18] 中国石油和化学工业协会. 塑料-用氧指数法测定燃烧行为第2部分: 室温试验: GB/T 2406.2—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- China Petroleum and Chemical Industry Association. *Plastics. Determination of burning behavior by oxygen index Part 2: Ambient-temperature test: GB/T 2406.2—2009*[S]. Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinese).
- [19] American Society for Testing and Materials. Standard test method for tensile properties of plastics: ASTM D638—99 [S]. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials International, 1999.
- [20] 周安东, 肖政国, 宋瑛林, 等. 酞菁钴-苯甲酸功能化石墨烯复合材料的制备及非线性光学性能研究[J]. *安徽大学学报(自科版)*, 2015, 39(6): 90-95.
- ZHOU A D, XIAO Z G, SONG Y L, et al. Preparation of cobalt phthalocyanine-benzoic acid-functionalized graphene composite and its nonlinear optical properties[J]. *Journal of Anhui University (Natural Science Edition)*, 2015, 39(6): 90-95 (in Chinese).
- [21] 杨勇辉, 孙红娟, 彭同江, 等. 石墨烯薄膜的制备和结构表征[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(3): 736-742.
- YANG Y H, SUN H J, PENG T J, et al. Synthesis and structural characterization of graphene-based membranes[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(3): 736-742 (in Chinese).
- [22] ZHANG J J, HE S H, LV P R, et al. Processing-morphology-property relationships of polypropylene-graphene nanoplatelets composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 134(8): 44486.