

橡塑助剂

# 改性凹凸棒土对 PBAT 阻燃性能的影响

王波<sup>1</sup>, 毛双丹<sup>1</sup>, 林福华<sup>2,3,4</sup>, 张咪<sup>4</sup>, 李向阳<sup>4</sup>

(1. 太原科技大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024; 2. 中国科学院 可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 太原科技大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024; 4. 山西化工研究所有限公司, 山西 晋中 030600)

**摘要:** 用费托蜡 (FTW) 对凹凸棒土 (ATP) 进行表面改性制备了阻燃剂 F-ATP, 并对其形貌、结构及其热稳定性进行了表征。将阻燃剂 F-ATP 加入到聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 基体中制备了 PBAT/F-ATP 复合材料。采用极限氧指数测定仪 (LOI)、垂直燃烧测试 (UL-94)、锥形量热仪 (CCT)、TG-IR、拉曼光谱仪和 SEM 对复合材料的阻燃性能进行了分析。结果表明, 改性后的 ATP 团聚现象消失且热稳定性明显提高。阻燃剂 F-ATP 质量分数为 10% 的 PBAT/F-ATP 复合材料 (PBAT-3) 阻燃效果最佳, 其 LOI 值达到 23.5%, UL-94 等级达到 V-1 级, 熔滴现象得到明显改善。与 ATP 质量分数为 10% 的 PBAT/ATP 复合材料相比, PBAT-3 复合材料的峰值热释放速率值 (PHRR)、总热释放量 (THR) 分别降低了 4.99% 和 26.11%。PBAT-3 复合材料气态产物的释放量在整个燃烧过程中均降低, 起到了很好的气相阻燃效果, 这主要归因于阻燃剂 F-ATP 的加入使 PBAT/F-ATP 复合材料形成致密且连续性好的炭层结构, 有效地隔绝了复合材料内部与外界的热量/质量传递。

**关键词:** 聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯; 凹凸棒土; 费托蜡; 力学性能; 阻燃性能; 橡塑助剂

**中图分类号:** TQ32; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1562-08

## Effect of modified attapulgite on flame retardancy of the PBAT

WANG Bo<sup>1</sup>, MAO Shuangdan<sup>1</sup>, LIN Fuhua<sup>2,3,4</sup>, ZHANG Mi<sup>4</sup>, LI Xiangyang<sup>4</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 4. Shanxi Chemical Research Institute Co., Ltd., Jinzhong 030600, Shanxi, China)

**Abstract:** Flame retardant F-ATP was prepared by surface modification of attapulgite (ATP) with Fischer-Tropsch wax (FTW) and characterized for its morphology, structure and thermal stability. The composites polybutylene adipate/terephthalate (PBAT)/F-ATP were then synthesized via addition of F-ATP into PBAT matrix, and further analyzed for the flame retardancy property by LOI, UL-94, CCT, TG-IR, Raman spectrometer and SEM. The results showed that the F-ATP displayed no aggregation and its thermal stability was significantly improved. PBAT-3 composites with 10% (mass fraction) flame retardant F-ATP exhibited the best flame-retardant performance, with its LOI value and UL-94 grade reaching 23.5% and V-1 grade and great improvement in the droplet phenomenon. Moreover, PBAT-3 composites, in comparison to PBAT/ATP composites with 10% (mass fraction) ATP, showed decreases in the PHRR and THR values by 4.99% and 26.11%, respectively. Meanwhile, PBAT-3 composites also showed a decrease in release of gaseous products during the whole combustion process, indicating good gas phase flame retardant effect. The outstanding flame retardant performance of PBAT/F-ATP composites was mainly attributed to the dense and continuous carbon layer formed due to the addition of flame retardant F-ATP, which effectively insulated the heat/mass transfer between the interior and exterior of the composite.

**Key words:** polybutylene adipate/terephthalate; attapulgite; Fischer-Tropsch wax; mechanical properties; flame retardant properties; rubber and plastics auxiliaries

收稿日期: 2022-11-20; 定用日期: 2022-12-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221049

基金项目: 山西省重点研发项目 (202102040201004); 山西省高等学校科技创新项目 (2021L315); 山西省研究生优秀创新项目 (2021Y685); 中国科学院可再生能源重点实验室开放基金项目 (E129kf0601); 太原科技大学研究生联合培养示范基地项目 (JD2022016)

作者简介: 王波 (1988—), 男, 副教授, E-mail: wangbo@tyust.edu.cn.

聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 具有良好的生物降解性、延展性和抗冲击性,在“双碳”背景下广泛应用于包装材料等领域<sup>[1-4]</sup>。但其阻燃性能差,燃烧时熔融滴落现象严重,使 PBAT 制品的火灾危险系数增加<sup>[5]</sup>。对其进行阻燃改性能够最大限度降低其火灾危险系数,而添加阻燃剂是提高其阻燃性能的常用方法之一<sup>[6-9]</sup>。

凹凸棒土 (ATP) 是一种以含水富镁硅酸盐为主的、具有层链状过渡结构的黏土矿物,被广泛应用于阻燃领域<sup>[10-11]</sup>。其在燃烧过程中可以形成具有优良热稳定性的炭层,产生不可燃性气体,阻止热量传递的同时稀释聚合物周围的可燃性气体,减缓燃烧速率,从而提高聚合物的阻燃性能。YANG 等<sup>[12]</sup>的研究结果表明,ATP 显著降低了聚苯乙烯的峰值热释放速率 (PHRR)。当 ATP 添加量为 20% (以复合材料总质量计,下同) 时,其 PHRR 值从 1212 kW/m<sup>2</sup> 降低为 838 kW/m<sup>2</sup>。杨福兴<sup>[13]</sup>采用熔融共混法制备了 ATP/尼龙 6 复合材料,当 ATP 添加量为 7% 时,复合材料的极限氧指数 (LOI) 由 22.6% 提升至 24.5%。顾飞等<sup>[14]</sup>证明了 ATP 可以显著降低聚丙烯的热释放速率和烟生成速率,从而提高聚丙烯的阻燃性能。然而,由于 ATP 具有较强的分子间作用力,导致其与 PBAT 的界面相容性差,从而严重影响阻燃效果。为此,有必要对其进行表面改性,改善其与 PBAT 的界面相容性。费托蜡 (FTW) 是一种高度规整的长碳链烷烃聚合物,由于其与聚合物相容性良好、价格低廉、在阻燃体系中具有良好的成炭效果,极有潜力用于聚合物填料表面改性及阻燃领域<sup>[15]</sup>。但由于其分子链上无官能团导致其无法单独使用。因此,制备 FTW 和 ATP 复合阻燃剂并应用于 PBAT 阻燃具有重要意义。

本文拟用 FTW 对 ATP 进行表面改性,制备与 PBAT 具有良好相容性的阻燃剂 F-ATP。采用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 及热重分析仪 (TG) 对 F-ATP 的形貌、结构及热稳定性进行测试与表征。同时,用熔融共混法制备 PBAT/F-ATP 复合材料。通过 LOI 测试、垂直燃烧

测试 (UL-94)、锥形量热仪 (CCT)、热重-红外联用仪 (TG-IR)、激光共聚焦显微 Raman 光谱仪和 SEM 等对复合材料的阻燃性能及其阻燃机理进行分析与研究,为发展新型无机矿物阻燃剂提供研究思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

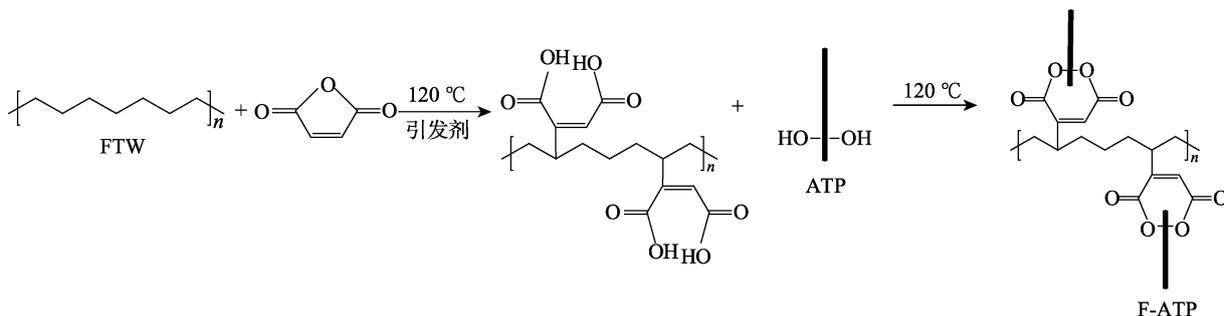
PBAT (牌号 1908, 熔点 110~120 °C, 熔融指数 4.0 g/10 min), 山西金晖兆隆高新科技股份有限公司; ATP, 工业级, 江苏澳特邦非金属矿业有限公司; FTW, 工业级, 天津恒盛鑫源国际贸易有限公司; 马来酸酐、过氧化二异丙苯、二甲苯、丙酮, AR, 天津市天力化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

TSH-25 型双螺杆挤出机, 南京创博机械设备有限公司; MA1200 II /370 型注塑机, 海天塑机集团有限公司; M10 型万能试验机, 美国 Instron 公司; GT-7045-HML 型冲击试验机, 高铁检测仪器有限公司; SU-70 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; JF-3 型氧指数测定仪、CZF-3 型垂直燃烧测试仪, 江宁分析仪器公司; STA449 F3 型同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; iCone 型锥形量热仪, 英国 Fire Testing Technology 公司; TGA-1 型热重分析仪, 美国 Mettler Toledo 公司; FTIR-8400S 型红外光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; LabRAM HR800 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪, 法国 Horiba 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 阻燃剂 F-ATP 的制备

将 5 g FTW 和 0.6 g (6.1 mmol) 马来酸酐倒入 100 mL 二甲苯中; 将 0.02 g 过氧化二异丙苯引发剂溶于 50 mL 二甲苯中并加入上述体系; 在 120 °C 下恒温反应 5 h, 反应结束后进行产物酸值测定, 为 35 mg KOH/g<sup>[16]</sup>。将 1 g ATP 加入到上述体系中, 随后保持反应温度不变, 反应 2 h 后减压蒸馏脱除二甲苯, 使用等体积比的丙酮与水混合溶液将反应产物洗涤至中性, 在 70 °C 下干燥至恒重, 得到阻燃剂 F-ATP。其合成反应路线如下所示。



1.2.2 PBAT/F-ATP 复合材料的制备

按照表 1 的配比分别称取 PBAT 和 F-ATP 或 ATP, 将其混合均匀后加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出, 双螺杆挤出机螺杆转速为 120 r/min, 各段温度设定为: 一段 160 °C; 二段 170 °C; 三段 175 °C; 四段 175 °C。挤出完成后, 将挤出机所得物料通过造粒机牵引造粒。将所得粒料加入到注塑机中分别注塑成测试用标准样品, 注塑温度设置为 160 °C, 模具温度为 50 °C, 注塑压力设置为 0.6 MPa。

表 1 复合材料配方表  
Table 1 Formula of composites

样品名称	w(PBAT)/%	w(F-ATP)/%	w(ATP)/%
PBAT	100	0	0
PBAT/ATP	90	0	10
PBAT-1	97	3	0
PBAT-2	95	5	0
PBAT-3	90	10	0

注: 复合材料总质量为 1000 g。

1.3 结构表征与性能测试

SEM 测试: 将样品的断面和燃烧后的残炭用导电胶粘在载物台上, 喷金后进行测试。

TG 测试: 称取 3~5 mg 样品置于坩锅中, 在 N<sub>2</sub> 气氛中进行测试, 设置温度从室温升至 800 °C, 升温速率 20 °C/min, 气体流量为 20 mL/min。由热重曲线分析起始分解温度 T<sub>5%</sub> (样品失重 5% 时对应的温度) 和最大分解温度 T<sub>max</sub> (样品质量损失最大时对应的温度), 以此探究复合材料的热稳定性。

FTIR 测试: 扫描范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>, KBr 压片法制样, 其与样品质量比为 1:100。

LOI 测试: 参照 GB/T 2406—1993 对样品的 LOI 进行测定, 每个样品平行测定 5 次, 取平均值。

UL-94 测试: 参照 GB/T 2408—2008 对复合材料样品的燃烧等级进行测定, 每个样品平行测定 5 次, 取平均值。

TG-IR 测试: 取 30 mg 样品, 通入氩气, 设置升温速率为 10 °C/min, 气体流量为 20 mL/min, 测试温度为 30~600 °C, 红外谱图范围为 4000~500 cm<sup>-1</sup>, 步长为 4 cm<sup>-1</sup>。

CCT 测试: 参照标准 ISO 5660-1—2015 进行测试, 样品尺寸为 100 mm×100 mm×2 mm, 辐照强度为 50 kW/m<sup>2</sup>。

Raman 光谱测试: 波长 352 nm, 扫描范围 800~2000 cm<sup>-1</sup>。

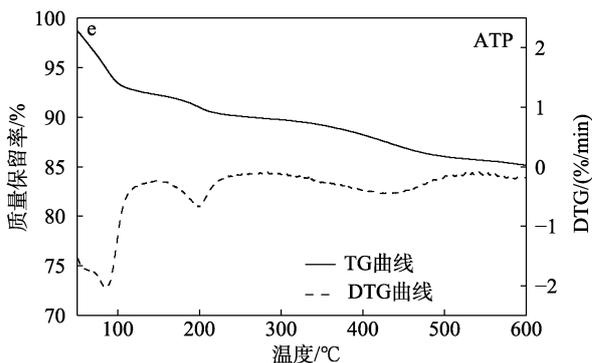
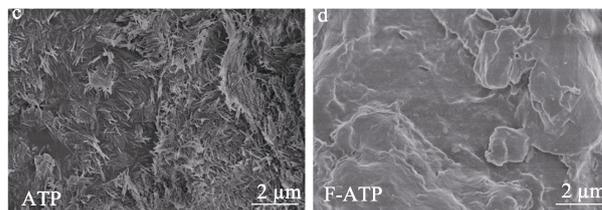
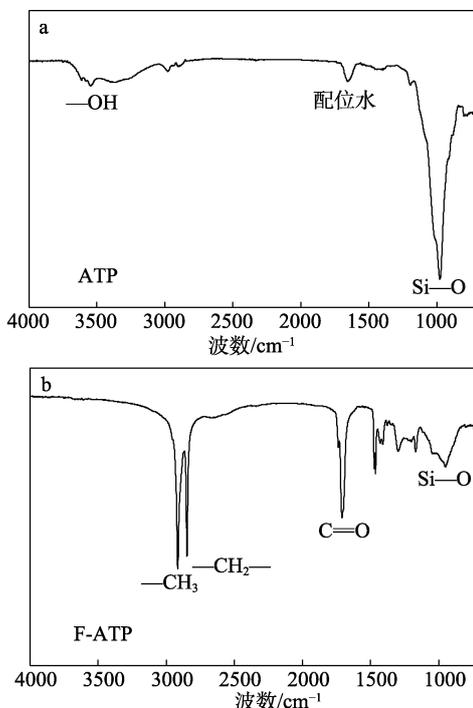
力学性能测试: 参照 GB/T 1040.3—2006, 采用万能试验机以 5 mm/min 拉伸速率测定样品的拉伸强度; 参照 GB/T 1843—2008, 使用冲击试验机对样品的冲击性能进行测试。每个样品平行测定 5 次,

取平均值。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 F-ATP 的表征分析

图 1a 是 ATP 的 FTIR 谱图。可以看出, 4000~3000 cm<sup>-1</sup> 处是 —OH 的伸缩振动吸收峰, 1600 cm<sup>-1</sup> 处是 ATP 中配位水和吸附水分子的弯曲振动吸收峰, 1090 cm<sup>-1</sup> 附近是 Si—O 键的伸缩振动吸收峰<sup>[17]</sup>。图 1b 是 F-ATP 的 FTIR 谱图, 可以看出, 2923 和 2855 cm<sup>-1</sup> 处分别为 —CH<sub>3</sub> 和 —CH<sub>2</sub>— 的伸缩振动吸收峰, 均属于 FTW 的特征峰<sup>[16]</sup>。最重要的是, F-ATP 中 —OH 的特征峰消失, Si—O 的特征峰仍存在, 这表明 ATP 表面改性成功进行, 证实了阻燃剂 F-ATP 的成功合成。



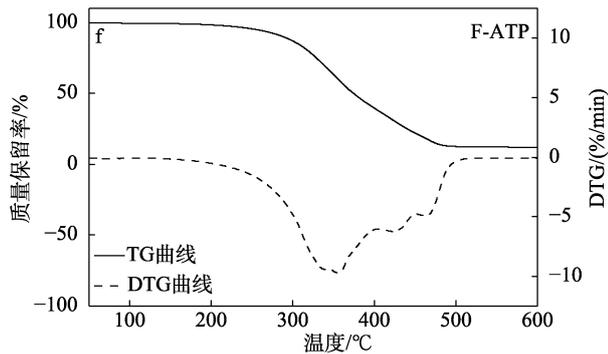


图1 ATP和F-ATP的FTIR谱图(a、b)、SEM图(c、d)和TG曲线(e、f)

Fig. 1 FTIR spectra (a, b), SEM images (c, d) and TG curves (e, f) of ATP and F-ATP

图1c是未改性ATP的SEM图,可以看出,未改性的ATP呈明显的棒状形态,由于其具有较强的分子间作用力和极性,与非极性的PBAT界面相容性差,与PBAT共混后,容易相互吸附形成团聚,从而严重影响材料的各项性能;图1d是F-ATP的SEM图,由于ATP与FTW发生反应,表面羟基脱除,分子之间松弛解聚,使得其极性减弱,在FTW中均匀分散,无法再观察到清晰的棒状ATP形态,预期与PBAT具有良好的相容性。

图1e是未改性ATP的TG曲线。可以看出,ATP的热分解过程主要分为3个阶段:第1阶段在150℃以内,主要是ATP中吸附水的挥发;第2阶段是在150~250℃之间,这一阶段的质量损失主要是结晶水吸热并脱除;第3阶段是在温度高于300℃区间,主要归因于高温使ATP内部结构遭到破坏,孔道塌陷,化学结构完全被破坏;同时,从图1f中可以看出,ATP经过改性后150℃以内的热失重峰消失,这说明反应有效去除了ATP中的吸附水。另外,ATP结晶水的热失重峰移动到300℃以上,结构破坏的温度从430℃移动到460℃,这证明表面改性促进了F-ATP热稳定性提高,符合与PBAT熔融共混加工的要求。

## 2.2 PBAT/F-ATP复合材料的断面SEM分析

图2为PBAT/ATP和PBAT-3复合材料断面的SEM图。由图2可见,加入未改性的ATP后,由于ATP与PBAT基体相容性较差,在PBAT与ATP的界面间出现大面积的团聚和裂纹,这主要是因为ATP与PBAT基体界面结合力弱,过量ATP粒子在PBAT基体中团聚,形成表面“缺陷”,在受到外力作用时会发展成破坏性裂纹<sup>[18]</sup>,严重影响了材料的力学性能。而在PBAT-3复合材料断面的SEM图中上述情况均很大程度上得以改善,未观察到明显的团聚现象,这说明经改性后的ATP与PBAT间的相

容性明显得到改善。这是因为,FTW与ATP表面的一OH发生反应,极大地减弱了ATP的极性。另外,FTW的存在起到了一定的润滑作用,促进了ATP在PBAT基体中的分散。

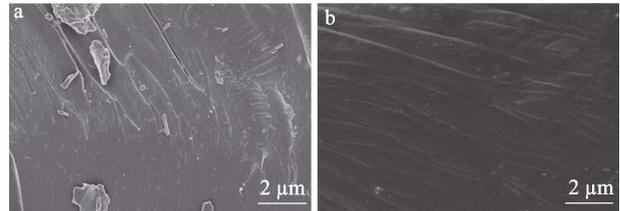


图2 PBAT/ATP(a)和PBAT-3(b)断面的SEM图  
Fig. 2 Fracture surface SEM images of PBAT/ATP (a) and PBAT-3 (b)

## 2.3 PBAT/F-ATP复合材料的阻燃性能分析

PBAT/F-ATP复合材料的燃烧测试结果如图3所示。由图3可见,纯PBAT的LOI值为19.0%,未达到UL-94等级。加入10%(质量分数,均以复合材料总质量计,下同)ATP后,PBAT/ATP复合材料的阻燃性能有所提高,LOI值达21.5%,UL-94达到V-2级,熔滴现象得到明显改善。当加入F-ATP后,PBAT/F-ATP复合材料的阻燃性能明显提高,且随着F-ATP质量分数的增加,PBAT/F-ATP复合材料的LOI值不断增大,当添加10%F-ATP后,PBAT-3复合材料的LOI值为23.5%,UL-94达到V-1级,出现轻微熔滴现象。PBAT/F-ATP复合材料LOI值和燃烧等级的提高归结于F-ATP优异的阻燃效果,一方面F-ATP在燃烧过程中释放水蒸气等不燃性气体,稀释了可燃性气体的浓度,减缓了燃烧速率;另一方面,F-ATP燃烧后形成了大量的残炭并覆盖在复合材料的表面,阻止后续的燃烧,且随着F-ATP质量分数的增加,炭层覆盖程度更广,PBAT/F-ATP阻燃性能得到进一步提高。此外,F-ATP在PBAT基体中相容性变好也是PBAT复合材料阻燃性能提高的重要原因之一。

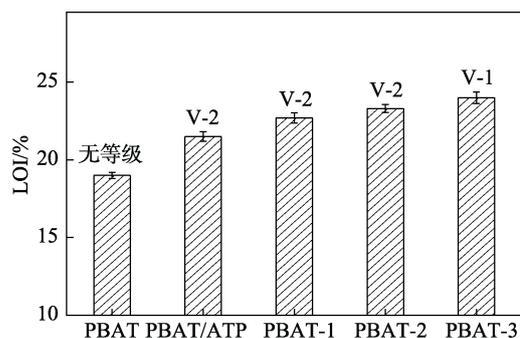


图3 PBAT/F-ATP复合材料的LOI和UL-94测试结果  
Fig. 3 LOI and UL-94 test results of PBAT/F-ATP composites

热释放速率 (HRR) 与总热释放量 (THR) 是研究热释放过程与防火安全性方面的重要参数<sup>[19]</sup>。CCT 测试通过模拟真实的燃烧环境, 对真实火灾中阻燃材料的燃烧行为进行预测, 进而评价材料的燃烧性能<sup>[20]</sup>。PBAT/F-ATP 复合材料的 CCT 测试结果如表 2 所示。

表 2 PBAT/F-ATP 复合材料的 CCT 测试结果  
Table 2 CCT results of PBAT/F-ATP composites

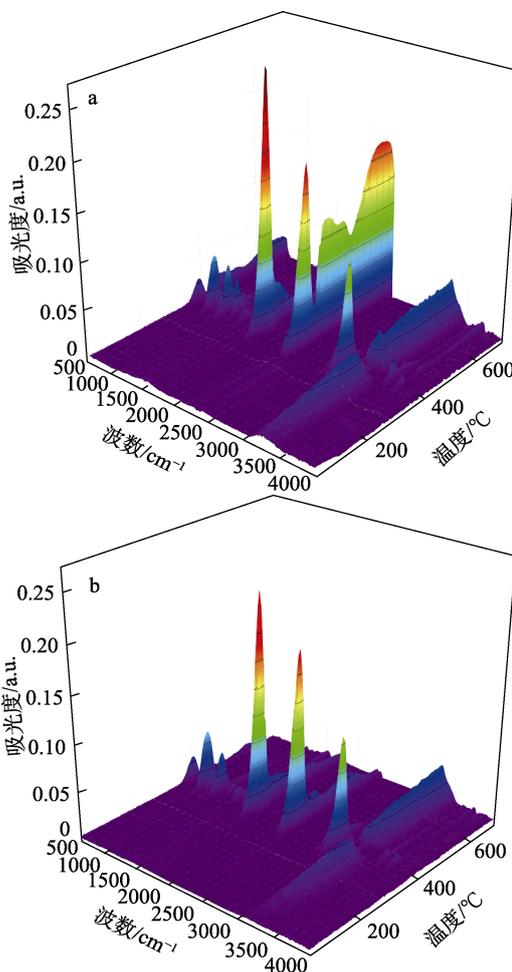
指标	PBAT	PBAT/ATP	PBAT-3
PHRR/(kW/m <sup>2</sup> )	968.75	737.30	700.53
THR/(MJ/m <sup>2</sup> )	64.7	62.8	46.4
FPI/(m <sup>2</sup> ·s/kW)	0.022	0.025	0.026
TSR/(m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	27.7	14.1	3.0
EHC/(MJ/kg)	60.41	58.83	30.41

由表 2 可见, 纯 PBAT 点火后迅速燃烧, 其 PHRR 为 968.75 kW/m<sup>2</sup>, THR 值 64.7 MJ/m<sup>2</sup>, 这表明纯 PBAT 的热裂解速率快, 燃烧中产生挥发性可燃气体快, 火灾的危险性大。相较于纯 PBAT, PBAT/ATP 复合材料的 PHRR 与 THR 分别降低了 23.9% 和 2.9%, 这表明 ATP 对 PBAT 有一定的阻燃效果, 但由于 ATP 与 PBAT 相容性的问题, 阻燃效果有限。而当 F-ATP 质量分数为 10% 时, PBAT-3 复合材料的 PHRR 与 THR 值明显降低, 分别为 700.53 kW/m<sup>2</sup> 和 46.4 MJ/m<sup>2</sup>, 与 ATP 质量分数为 10% 的 PBAT/ATP 复合材料相比, 分别降低了 4.99% 和 26.11%。这主要是因为, F-ATP 中含有丰富的镁、铝等阻燃元素, 这些元素燃烧后沉积在复合材料的表面, 催化成炭, 形成致密且连续的炭层, 起到隔热隔氧的作用, 保护底层的 PBAT/F-ATP 复合材料, 阻止其进一步燃烧, 从而降低复合材料的 PHRR 和 THR 值。此外, 火灾性能指数 (FPI) 是点燃时间 (TTI) 与 PHRR 的比值, 它与大型火灾中达到闪燃的时间有关。FPI 可认为是评价整体火灾隐患的指标, FPI 值越高, 火灾危险性越小<sup>[21]</sup>。加入 F-ATP 后, PBAT-3 复合材料的 FPI 显著升高, 说明 F-ATP 具有优异的阻燃效果。从单位面积总产烟量 (TSR) 数据可以看出, PBAT-3 的抑烟效果相比 PBAT/ATP 更加明显; 有效燃烧热 (EHC) 是用来表征材料产生挥发气体燃烧程度的重要参数。加入 F-ATP 后, PBAT 复合材料的 EHC 显著降低。相较于纯 PBAT, PBAT-3 复合材料的 EHC 值降低了 49.7%, 这说明 F-ATP 可以有效抑制烟雾产生, 从而显著降低真实火灾事故的死亡率。

#### 2.4 PBAT/F-ATP 复合材料的 TG-IR 分析

为了进一步分析 PBAT/F-ATP 复合材料的阻燃

机理, 利用 TG-IR 对复合材料热降解过程中释放的气态分解产物进行检测。图 4a~c 为复合材料在 N<sub>2</sub> 气氛下热解释放气态产物的 TG-IR 三维图。与纯 PBAT 相比, PBAT/ATP 和 PBAT-3 复合材料气态产物的释放量在整个燃烧过程中均有所降低。燃烧过程中纯 PBAT 气态产物的释放量在中后期维持较高的平台值, 而添加 F-ATP 的样品峰值点较少, 且出现时间也有所延迟, 说明复合材料在燃烧过程中气态产物的燃烧效率大幅度降低, 燃烧能力变弱, 燃烧过程被延缓, 从而使其燃烧过程的危险性降低。图 4d 为复合材料在 400 °C 的 FTIR 谱图。与纯 PBAT 相比, PBAT/ATP 和 PBAT-3 的吸收峰强度明显减弱。其中, —CH<sub>2</sub>、芳环和 C=O 的特征峰分别出现在 2978、1578 和 1721 cm<sup>-1</sup> 处, 这表明 PBAT/F-ATP 复合材料的主要气态分解产物由酯类化合物和不饱和烷烃等组成。此外, 2354 和 681 cm<sup>-1</sup> 处对应于 CO<sub>2</sub> 的振动吸收峰, 993 cm<sup>-1</sup> 处对应于 —OH 的振动吸收峰, 这表明燃烧过程中有 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等气体产生, 大量的水蒸气作为不可燃气体稀释了 PBAT 复合材料周围可燃性气体的浓度, 减缓了燃烧速率, 起到了气相阻燃的作用。



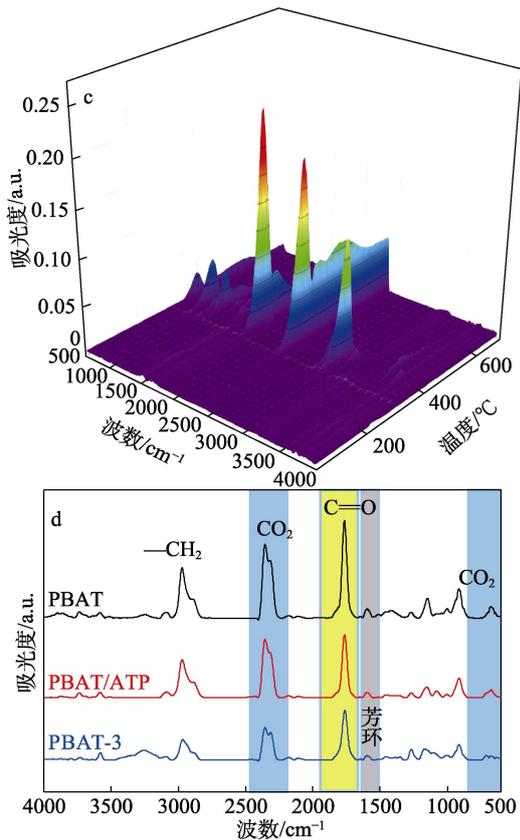


图 4 PBAT (a)、PBAT/ATP (b)、PBAT-3 (c) 的 TG-IR 三维图及复合材料在最大分解速率 (400 °C) 时对应的 FTIR 谱图 (d)  
 Fig. 4 TG-IR of PBAT (a), PBAT/ATP (b), PBAT-3 (c) and FTIR spectra of composites at the maximum decomposition rate (400 °C) (d)

为了进一步探讨挥发性物质在燃烧过程中的变化, 对 TG-IR 结果中 PBAT/F-ATP 复合材料典型的热解产物 (CO<sub>2</sub>、C=O、芳香化合物) 进行分析和表征, 结果如图 5 所示。PBAT-3 复合材料热解产生的 CO<sub>2</sub>、羰基化合物和芳香族化合物等典型气相产物的吸光度均呈现出最低值, 而且这些典型气相产物的出峰位置均有所延迟, 这表明阻燃剂 F-ATP 的加入使得热解气相产物的产生和释放得到了明显抑制, 从而提高了 PBAT 的阻燃性能。

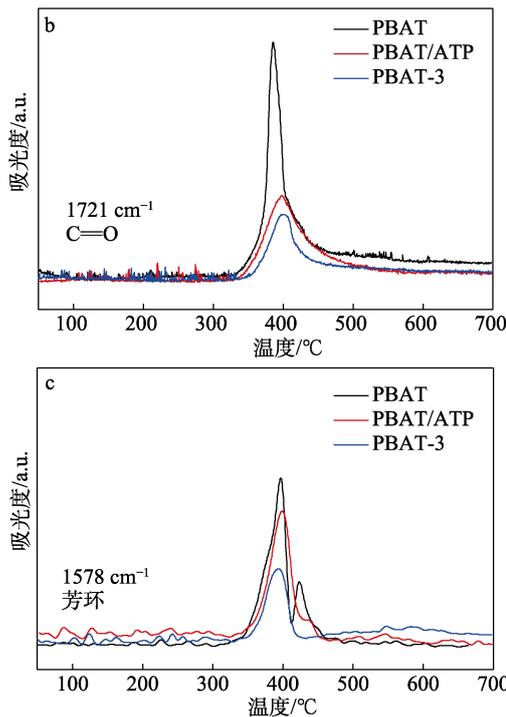
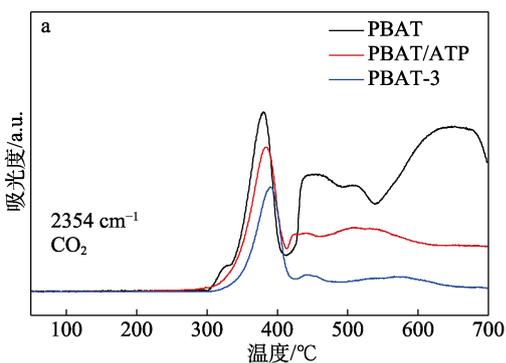


图 5 PBAT/F-ATP 复合材料挥发性产物随温度的变化趋势图  
 Fig. 5 Change trend of volatile products for PBAT/F-ATP composites

2.5 PBAT/F-ATP 复合材料的残炭分析

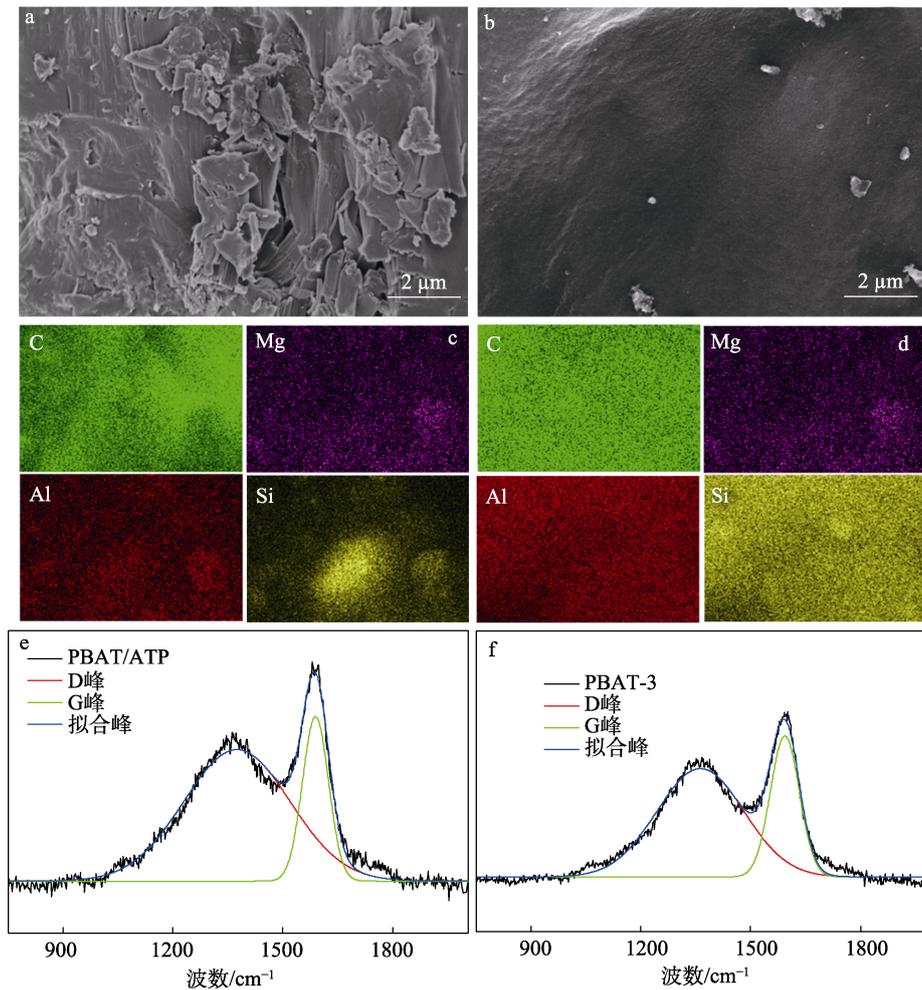
图 6 为 PBAT/ATP 和 PBAT-3 复合材料残炭的 SEM、Mapping 元素分布与 Raman 曲线。

从图 6a 可以看出, PBAT/ATP 复合材料残炭表面形貌疏松且不连续, 存在数量多、体积大的孔洞, 导致其阻隔作用较差。同时 Mapping 元素分布表明, PBAT/ATP 复合材料残炭中包含 C、Mg、Al、Si 等元素, 且可以直观观察到其残炭中 Si 元素存在严重团聚现象, 这也侧面验证了 ATP 与 PBAT 相容性差, 分布不均匀, 导致其阻燃作用不显著, 这与 LOI 和 CCT 测试结果一致。从图 6b 可以看出, F-ATP 加入后, 复合材料的炭层质量得到明显改善, 表面呈现连续、均匀、平滑且致密的整块状, 未见气泡或孔洞。同时, 在 Mapping 元素分布中可以看出 PBAT-3 残炭中 Si 元素呈现均匀分布状态, 这也验证了表面改性的 F-ATP 与 PBAT 基体的相容性变好, 这也是 PBAT 复合材料阻燃性能变好的主要原因。

利用 Raman 谱图来分析 PBAT/F-ATP 复合材料的残炭质量, 结果如图 6e 和 f 所示。图中, PBAT/ATP 和 PBAT-3 的残炭样品均分别在 1350 和 1586 cm<sup>-1</sup> 处出现了石墨的 D 峰和 G 峰。通常使用 D 峰和 G 峰的峰强比 (R) 来评估炭层的质量, R 值越小炭层石墨化程度越高, 质量越好<sup>[22]</sup>。PBAT/ATP 复合材料的 R 值为 0.67, 而 PBAT-3 的 R 值仅为 0.58。这说明 PBAT-3 复合材料在燃烧过程中形成的炭层石

墨化结构更完善，有效隔绝了热量的传递和阻止材料暴露在空气中，阻止了火焰进一步蔓延进而达

到阻燃的目的，从而提高了 PBAT 复合材料的阻燃性能。



a、c、e—PBAT/ATP; b、d、f—PBAT-3

图 6 PBAT/ATP 和 PBAT-3 复合材料残炭的 SEM 图 (a、b)、Mapping 元素分布 (c、d) 和 Raman 曲线 (e、f)  
Fig. 6 SEM images (a, b), Mapping element distribution (c, d) and Raman spectra (e, f) of char residues for PBAT/ATP and PBAT-3 composites

### 2.6 PBAT/F-ATP 复合材料的阻燃机理分析

图 7 为 PBAT/F-ATP 复合材料阻燃机理示意图。

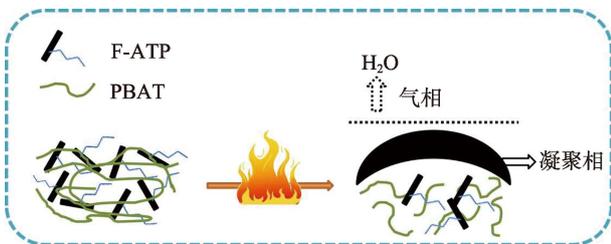


图 7 PBAT/F-ATP 复合材料的阻燃机理示意图

Fig. 7 Flame-retardant mechanism of PBAT/F-ATP composites

ATP 含水量较高，受热分解时首先释放出其孔道内的自由水，从而稀释复合材料周围可燃性气体的浓度，有效抑制复合材料界面的传热，进而抑制

复合材料进一步燃烧。同时，在加热过程中，生成的气态产物使碳质残渣混合物膨胀，形成膨胀型的炭层。在凝聚相中，随着复合材料表面温度升高，F-ATP 中丰富的 Mg、Al 等阻燃元素燃烧后沉积在复合材料的表面，实现了催化基体成炭作用，加速了 PBAT 复合材料的炭化；此外，F-ATP 燃烧后生成硅酸盐等质地坚硬、密实的炭层，在 PBAT 复合材料表面均匀分布，有利于形成均匀连续且致密的物理屏障，有效地隔绝了聚合物在裂解过程中产生的可燃性气体向外扩散和燃烧区域的热量向材料内部传递，阻碍了热量与能量的传递，延缓了复合材料的热分解过程，提高了 PBAT 复合材料的阻燃性能。

### 2.7 PBAT/F-ATP 复合材料的力学性能分析

PBAT/F-ATP 复合材料的力学性能测试结果如

图8所示。

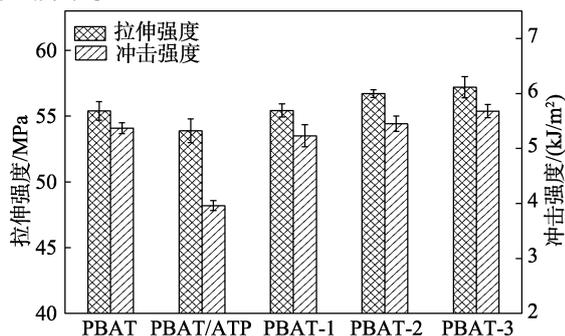


图8 PBAT/F-ATP复合材料的拉伸强度(a)与冲击强度(b)  
Fig. 8 Tensile strength (a) and impact strength (b) of PBAT/F-ATP composites

从图8中可以看出,纯PBAT拉伸强度和冲击强度分别为55.40 MPa和5.37 kJ/m<sup>2</sup>。当添加10%未改性的ATP时,由于相容性差,ATP在PBAT基体中分布不均匀,导致复合材料的拉伸强度与冲击强度均有不同程度降低<sup>[23]</sup>。当添加F-ATP时,随其质量分数增加,复合材料的拉伸强度与冲击强度升高,当F-ATP质量分数为10%时,PBAT-3复合材料的拉伸强度与冲击强度分别提高到57.21 MPa和5.68 kJ/m<sup>2</sup>,相较于纯PBAT分别提高了3.27%和5.77%。这主要是因为,在PBAT-3受到外力时F-ATP中的ATP链段作为应力集中点将作用力分散在材料各个部位,从而带来复合材料力学性能的提升<sup>[24]</sup>。另外,随着F-ATP与PBAT的相容性的改善,避免了团聚带来的“缺陷”也是复合材料力学性能改善的重要原因。

### 3 结论

(1)用FTW对ATP进行表面改性制备阻燃剂F-ATP,结果表明,该阻燃剂成功制备,ATP的团聚现象经改性后得到明显的改善,且阻燃剂F-ATP的热稳定性优于ATP,符合与PBAT熔融加工的条件。

(2)采用熔融共混法制备了PBAT/F-ATP复合材料,其阻燃性能测试结果表明,F-ATP在PBAT基体中分散良好;相较于添加相同量ATP的复合材料,添加F-ATP复合材料的阻燃性能提高。F-ATP质量分数为10%时,PBAT-3复合材料的LOI值达到23.5%,UL-94达到V-1级,PHRR和THR值达到700.53 kW/m<sup>2</sup>和46.4 MJ/m<sup>2</sup>,相较于纯PBAT,分别降低了4.99%和26.11%。

(3)PBAT/F-ATP复合材料残炭的SEM与Raman光谱结果表明,复合材料燃烧后产生的炭层均匀且连续致密,有效隔绝了热量传递和阻止材料暴露在空气中,阻止了火焰蔓延,从而达到阻燃的

目的。

(4)PBAT/F-ATP复合材料的力学性能测试结果表明,加入10% ATP,由于过量的ATP与PBAT相容性差,导致PBAT/ATP复合材料的拉伸强度与冲击强度下降。而改性后PBAT-3复合材料的拉伸强度与冲击强度分别比纯PBAT提高了3.27%和5.77%,这表明FTW明显改善了ATP与PBAT的相容性。这与样品冲击样条断面SEM所得的结论一致。

本研究得到了对PBAT具有优异阻燃效果的F-ATP阻燃剂。未来拟在此基础上继续优化配方工艺,对比不同无机矿物的效果,制备出具有更好性能和更强价格优势的阻燃剂。

### 参考文献:

- [1] LIU T Y (刘天祚), LIANG B (梁兵), LONG J P (龙佳朋). Synthesis and application of a biodegradable PBAT composite compatibilizer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 598-603, 632.
- [2] LI X (李鑫), LI X (李想), YIN Z X (尹紫璇), et al. Present situation and development of PBAT-based biodegradable[J]. *Plastics (塑料)*, 2022, 51(4): 142-145.
- [3] YANG J H (杨菁卉), YANG F X (杨福馨), LI S J (李绍菁), et al. Preparation and degradation of PBAT/starch filled degradable films[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2020, 51(10): 10075-10080.
- [4] GU X H, HOU J Y, AI S Y. Effect of silane modified nano-SiO<sub>2</sub> on the mechanical properties and compatibility of PBAT/lignin composite films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(18): 52051.
- [5] HE W (何伟), WANG Y R (王义燃), LIN W (林伟), et al. Study on preparation of phosphorus doped modified graphite carbon nitride and its flame retardancy property of PBAT[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2021, 49(9): 33-38.
- [6] LI Z L (李宗霖). Preparation and properties of attapulgite flame retardant modified plastics[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University (天津工业大学), 2013.
- [7] XU X N (徐晓楠). Study on properties of PBT flame retarded by brominated epoxy resin synchronized with antimony trioxide[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2009, 37(7): 33-36.
- [8] VIRETTO A, TAGUET A, SONNIER R. Selective dispersion of nanoplatelets of MDH in a HDPE/PBT binary blend: Effect on flame retardancy[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 126: 107-116.
- [9] SONG Y C (宋远超), CHEN G W (陈国文), YAO H L (姚慧玲), et al. Action mechanism and application progress of silicon flame retardants[J]. *Silicone Material (有机硅材料)*, 2018, 32(6): 496-500.
- [10] FU F Q (伏芬琪), SHI Z L (石宗利). Recent advances of polymer attapulgite nanocomposite[J]. *Surface Technology (表面技术)*, 2006, 35(5): 48-50.
- [11] ZHANG S (张胜), ZOU H (邹欢), GU X Y (谷晓昱), et al. Performance of flame retardant EVA/NBR composites reinforced by attapulgites[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2013, 27(11): 23-27.
- [12] YANG F, NELSON G L. Combination effect of nanoparticles with flame retardants on the flammability of nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability* 2011, 96(3): 270-276.
- [13] YANG F X (杨福兴). Preparation and characterization of attapulgite and microencapsulated red phosphorus/PA6 composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2008.
- [14] GU F (顾飞), REN Q (任强), LI J C (李锦春). Intumescent flame retardant and attapulgite synergistic flame-retarded polypropylene[J]. *Modern Plastics Processing and Applications (现代塑料加工应用)*, 2013, 25(4): 29-32.

(下转第1604页)