

高效膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的阻燃机理

李磊¹, 周俊²

(1. 苏州俄邦工程塑胶有限公司, 江苏 苏州 215021 ;
2. 国材(苏州)新材料科技有限公司, 江苏 苏州 215021)

摘要: 本文采用多聚磷酸铵(APP)、实验室自制三嗪系成炭(CFA), 聚丙烯(PP 3080)调整相应比例, 采用熔融共混挤出法制备了三元复合材料无卤阻燃聚丙烯, 并研究了固定 APP 和 CAF 比例为 3:1 作为复合阻燃剂的前提下, 分别按照复合阻燃剂和聚丙烯(PP 3080)以 20:80、24:76、28:72、32:68 的比例制成的三元复合材料对阻燃性能的影响。结果表明, 在三元复合阻燃 PP 体系中, 复合阻燃剂添加当加入 24%(质量分数)时, 与原料 PP 相比, PHRR、 $\Delta V-EHC$ 、 $\Delta V-SEA$ 分别降低了 72.3%、23.4%、44.5%, TPHRR 是原料 PP 的 1.89 倍, 呈现出优异的阻燃效果。

关键词: 聚磷酸铵; 三嗪成炭剂; 聚丙烯; 阻燃机理

中图分类号: TQ335.14

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)01-0025-06

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2024.01.006

聚丙烯(PP)作为一种常用的塑料, 在汽车、小家电、纺织、快速消费品、建筑等行业得到广泛应用^[1]。然而, 由于它的易燃性, 近些年来火灾事故频发, 对人们的生命安全和财产造成了巨大的损害, 因此对聚丙烯 PP 的阻燃性能越来越受到社会的广泛关注。随着人们环保和安全意识的逐渐提高, 绿色环保、高效的无卤阻燃剂已成为阻燃 PP 的发展趋势^[2-3]。本研究采用聚磷酸铵(APP)和实验室合成的三嗪成炭剂(CFA)作为膨胀型阻燃剂来阻燃 PP, 在前期已取得了良好的阻燃性能和综合力学性能^[4]。本文主要通过锥形量热法、热重法、红外分析等手段研究了 APP 与 CFA 复合阻燃 PP 的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原料和设备

PP, 3080, 台塑聚丙烯(宁波)有限公司;
APP, 聚合度 > 2000, 浙江传化合成材料有限公司;
三嗪成炭剂 CFA, 实验室合成;
PTFE, 大金氟化工(中国)有限公司;
抗氧化剂, 168、1010, 西尼尔化工科技有限公司;
双螺杆挤出机, SHJ36 南京诚盟化工机械有限公司;

真空烘箱, DGF25003C 重庆恒大仪器干燥厂。

1.2 试样制备

APP 经过表面处理与 CFA 以 3:1 的比例混合均匀后作为阻燃剂, APP/CFA(3/1)与 PP 以 20:80、24:76、28:72、32:68 的比例在高速混合机中混合 5~10 min, 然后加入一定量的其他助剂通过双螺杆挤出机熔融共混挤出、造粒, 挤出温度控制在 170~190 °C 之间, 将挤出的塑料粒子放入鼓风烘箱中 120 °C 条件下干燥 2Hr。试样分别记作 PP/APP/CFA20、PP/APP/CFA24、PP/APP/CFA28、PP/APP/CFA32。

1.3 性能测试

(1) 热稳定性分析

热重分析(TGA)空气氛围下, 将 5~10 mg 的试样在热重分析仪上进行热重分析, 分析温度范围为 30~700 °C, 升温速率 10 °C/min。

(2) 锥形量热法(CONE)测试: 按照 ISO 5660-1 测试。热辐射功率为 35 kW/m²; 试样尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm; 仪器: FTT0007 型锥形量热仪, 英国 FTT 公司。

(3) 成炭形态观察

作者简介: 李磊(1985-), 男, 中级职称、硕士研究生、主要研究高分子先进复合材料的共混改性。

收稿日期: 2023-07-27

锥形量热法测试后的炭层表面、截面喷金，利用扫描电镜（日立 S-4700）进行观察。

(4) 红外分析

在不同温度下处理的 PP/APP/CFA 复合材料采用溴化钾压片，利用 Nicolet Avatar360 傅立叶红外光谱仪测试，扫描范围 4 000~400 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 阻燃 PP 的热稳定性

表 1、图 1、图 2 为原料 PP 和 PP/APP/CFA 三元复合材料的热失重数据和相应曲线。可以观察到，PP 原料在 280~450 $^{\circ}\text{C}$ 的区间内只有一个热分解阶段。与此同时，该原料的热分解速率 (DTG) 曲线在 340.5 $^{\circ}\text{C}$ 处出现一个最大热分解峰，且在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时几乎无残炭。PP/APP/CFA 三元复合阻燃体系初始分解温度较 PP 的分解温度有所提高，大约为 20~50 $^{\circ}\text{C}$ ，其热分解过程主要在 300~600 $^{\circ}\text{C}$ 区间，首先是阻燃剂分解过程，随着温度的升高原料 PP 开始分解，最大失重率较 PP 的明显降低，其中加入 28% (质量分数) 阻燃剂时，最大热降解速度由原料 PP 的 15.12%· min^{-1} 降至 5.03%· min^{-1} ，降幅达到 66.73%。在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭量明显增加，随着阻燃剂用量的增加，残炭量逐渐增大。实验表明阻燃剂的加入不仅能有效地起到了提高原料 PP 热稳性的作用，而且能够有效促进原料 PP 成炭，进一步提高阻燃 PP 的阻燃效果。

表 1 PP/APP/CFA 三元复合复合材料的热分析数据

样品编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	炭化率 /%
PP	270.8	15.12	340.5	—
PP/APP/CFA20	288.0	6.28	383.6	4.55
PP/APP/CFA24	294.6	6.09	376.5	9.39
PP/APP/CFA28	296.8	5.03	369.2	17.88
PP/APP/CFA32	318.6	5.30	390.7	24.21

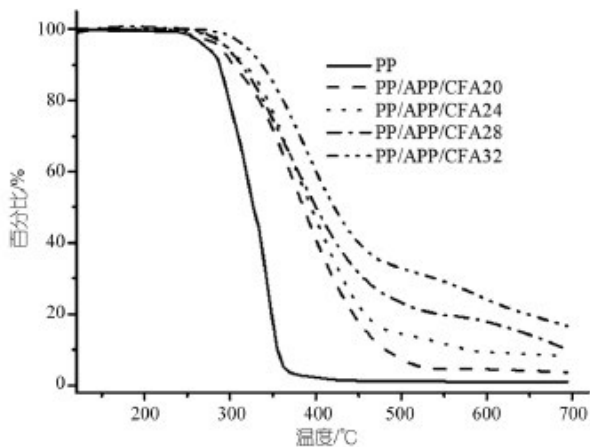


图 1 PP/APP/CFA 三元复合材料的热重分析曲线

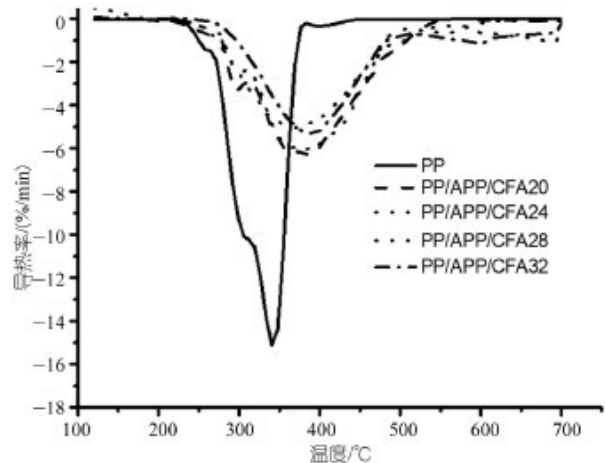


图 2 PP/APP/CFA 三元复合材料的导数热重分析线

2.2 PP/APP/CFA 阻燃体系的燃烧参数

图 3 展示了 PP/APP/CFA 阻燃体系的热释放速率 (HRR) 随时间的变化曲线，HRR 曲线可以反映材料火灾的强度和火势的蔓延速度。从 HRR 数据变化来看，原料 PP 在 72 s 时被点燃，HRR 很快达到最大值 924 kW/m^2 ，该曲线只有一个较为尖锐的峰。随着阻燃剂的加入，PP/APP/CFA 三元复合阻燃体系的 HRR 逐渐减小，最大热释放速率 (PHRR) 明显的降低。如由 PP/APP/CFA32 的 PHRR 为 88 kW/m^2 ，与原料 PP 的 PHRR (924 kW/m^2) 相比，下降了 90%。PP 在降解时会生成大量的易燃低聚物，因此表现出较大的 PHRR。而 PP/APP/CFA 三元复合材料中的阻燃剂在分解时会生成一些诸如 H_2O 、磷化合物、 NH_3 和 N_2 等气体或者其他不燃性产物，它们既可以稀释可燃性挥发物，也可以起到降低燃烧区温度的作用^[4]。同时，阻燃剂分解时会生成膨胀炭层，起到阻隔作用，降低基体树脂的降解速率。所以，PP/APP/CFA 三元复合材料比原料 PP 具有更低的 PHRR。结合表 2 中 PP/APP/CFA 三元复合阻燃体系的燃烧参数可以看出，阻燃体系达到 PHRR 的时间明显延迟，平均热释放速率 (AHRR) 明显减小，说明阻燃剂的加入使阻燃 PP 的燃烧速度明显降低，而且降低了 PP 燃烧时放出的热量。主要是由于 PP/APP/CFA 三元复合阻燃体系在燃烧初期形成了膨胀型的炭层，阻隔了氧气和热量的传递，对下层基体树脂起到了保护作用，延缓了阻燃材料的燃烧，从而表现出达到 PHRR 的时间延长，AHRR 减小。

从表 2 可以看出 PP/APP/CFA 三元复合材料的点燃时间 (TTI) 减小，根据文献报道^[5-6]，受热后的聚丙烯，热量易于传递，导致材料表面的热量减少，从

表 2 35 kW/m² 条件下 PP/APP/CFA 三元复合材料的燃烧参数

	TTI/s	T _{PHRR} /s	PHRR/(kW·m ⁻²)	AHRR/(kW·m ⁻²)	av-EHC/(MJ·(kg) ⁻¹)	av-SEA/(m ² ·(kg) ⁻¹)
PP	72	212	924	367.22	55.04	542.12
PP/APP/CFA20	54	305	342	259.44	46.22	421.27
PP/APP/CFA24	49	400	256	164.42	42.17	300.79
PP/APP/CFA28	42	400	122	72.12	35.31	90.70
PP/APP/CFA32	47	420	88	42.18	30.15	50.01

注：TTI：点火时间；T_{PHRR}：达到 PHRR 的时间；PHRR：峰值热释放率；AHRR：平均峰值放热率；av-EHC：平均有效燃烧热；FPI：防火性能指数。

而使热降解所需的时间变长，释放可燃性挥发物的时间也变长，最终点燃时间也会变长。三元复合材料体系 (PP/APP/CFA) 受热时会在表面形成膨胀的炭层，能够有效地阻止外部热量和氧气的传递，从而导致材料表面温度迅速升高。这会导致材料表面的降解速度更快，并产生可燃性挥发物，使得点燃时间缩短。图 4 是 PP/APP/CFA 三元复合材料的释放热总量 (THR) 曲线。与原料 PP 相比，PP/APP/CFA 的 THR 明显减小，且随着阻燃剂的用量增加，阻燃材料的 THR 下降幅度增大。燃烧结束时，原料 PP 的 THR 为 213.02 MJ/m²，而阻燃剂用量为 32% (质量分数) 时，PP/APP/CFA32 的 THR 降至 39.28 MJ/m²，是原料 PP 的 18.43%。材料燃烧时释放的热量越少，反馈给材料的热量就越少，这样就可以使阻燃材料热降解速度降低，使火灾的传播速度延缓，从而降低火灾发生的危险性。

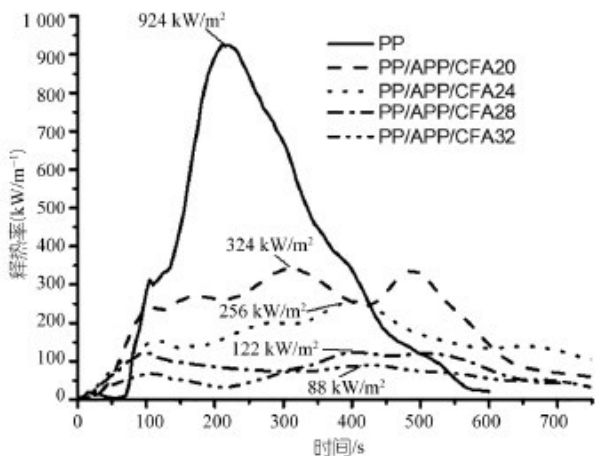


图 3 PP/APP/CFA 三元复合材料的热释放速率

从 HRR 曲线形状来看，原料 PP 的 HRR 呈现单峰状，而阻燃体系的 HRR 曲线为多峰状。原因是材料发生热氧化降解，开始燃烧，HRR 增大，出现第一个热释放速率峰值，此时阻燃剂受热会形成膨胀型炭层，该炭层能够有效延缓热释放速率的增长，使热释放速率放缓；随着燃烧的进行，热量逐渐增加，膨胀

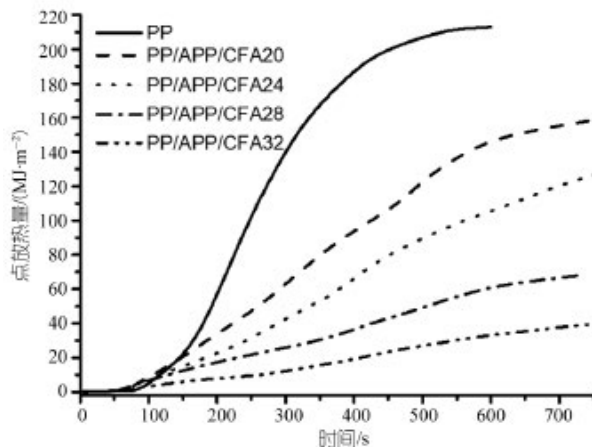


图 4 PP/APP/CFA 三元复合材料的总放热量

炭层由于不够稳定而在燃烧过程中破坏，另外阻燃剂释放出来的不燃性气体和燃烧产生的水蒸气会使膨胀的炭层稳定性降低而破裂，使内部基体暴露在热辐射之下，从而有热量再次放出，导致第二个峰出现。实验证明^[7]，当燃烧初期材料表面形成更高质量和更具热稳定性的炭层时，其隔热隔氧作用会变得更加强大。这将降低第一个热释放速率峰值，并延长第二个热释放速率峰值的出现时间，从而防止内部材料发生热降解并促进燃烧。图 5 展示了以 PP 为原料和不同材料 (PP、APP 和 CFA24) 为原料的有效燃烧热 (EHC) 曲线。EHC 曲线反映了可燃挥发性气体在气相火焰中的燃烧程度，其值越大，火灾危险性越高。因此，在生产 and 储存过程中应严格遵守相关的安全规定和标准，以确保设备和人员的安全。由图 5 和表 2 可见，阻燃体系有效燃烧热均明显低于原料 PP 的有效燃烧热，PP/APP/CFA32 的平均有效燃烧热 (av-EHC) 下降至原料 PP 的 54.77%。主要由于阻燃剂受热形成致密膨胀炭层起到了阻隔作用，减缓基体树脂分解速率，导致易燃性挥发物质组分含量降低，并抑制其在一定程度上的逸出，进而减少了气相可燃性挥发物质的生成量，同时阻燃剂热降解过程中生成氨气、水等不燃性气体，稀释了可燃性气体在气相中的浓度，从而

发挥良好的气相抑制作用。

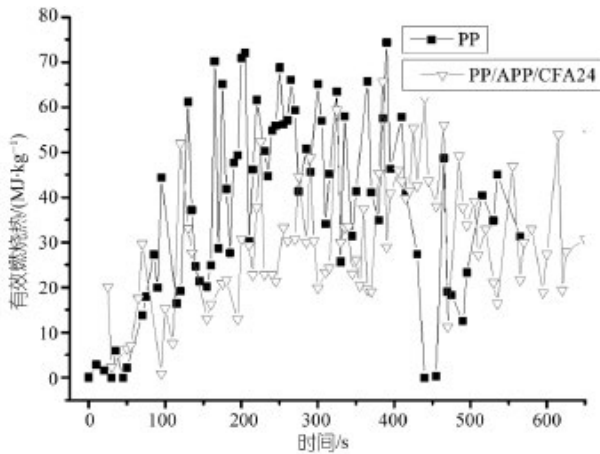


图5 PP和PP/APP/CFA24的有效燃烧热曲线

2.3 PP/APP/CFA 复合材料生烟性能

图6、7分别是PP/APP/CFA复合材料的比消光面积(SEA)和释烟总量曲线。SEA表示挥发单位质量的燃料所产生烟的能力。TSR表示单位面积试样燃烧过程中总释烟量。二者的大小是人们在火灾中是否能够脱险的一个重要因素。结合表2中数据,可以看出,与原料PP相比,PP/APP/CFA三元复合复合材料的平均比消光面积(av-SEA)及TSR明显降低,随着阻燃剂含量增加,降低的程度增大。主要是由于复合材料受热过程中形成的炭层形成有效阻止了烟雾扩散,有效控制了释烟量及生烟速率,降低了复合材料在火灾中的危险性。

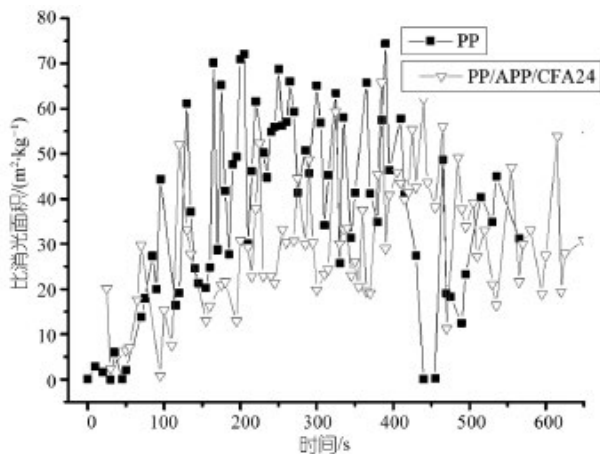


图6 PP和PP/APP/CFA复合材料的比消光面积曲线

2.3 PP/APP/CFA 三元复复合材料成炭形貌

聚丙烯燃烧中形成的残炭的结构对材料的阻燃性能具有重要的影响^[8]。阻燃聚丙烯材料燃烧过程中形成的炭层致密、连续、稳定性好,能够有效的起到阻

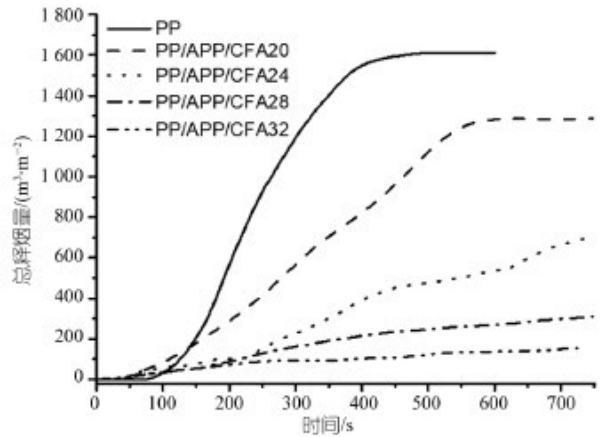


图7 PP和PP/APP/CFA复合材料的总烟雾释放曲线

隔层作用,有效的隔绝空气进入和阻止可燃性小分子挥发物逸出,抑制热量传递,保护基体树脂,那么阻燃材料的阻燃性能一定优异;相反如果炭层不连续、不够致密,燃烧中容易破裂,则起不到隔氧隔热的作用,阻燃效果就会下降。

图8为PP/APP/CFA24三元复合材料成炭表面和内部的SEM照片,可见加入阻燃剂后阻燃材料的残炭表面致密均匀,呈现出大小不同的泡状结构,残炭内部里面含有许多连续的孔洞,这些孔相互连接,形成了网状的结构,对表面炭层起到良好的支撑作用,这种残炭结构能够有效阻挡了可燃性小分子物质、热量的相互传递和氧气进入燃烧区,从而阻燃材料表现出良好的阻燃效果。

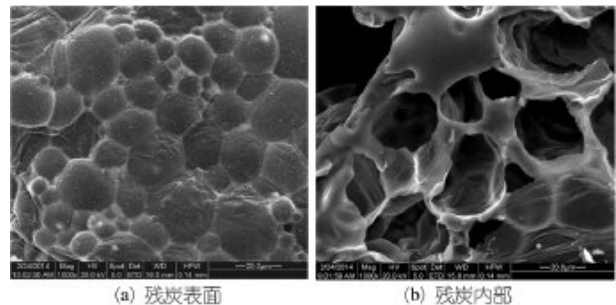


图8 PP/APP/CFA24残炭的扫描电镜照片

2.4 PP/APP/CFA 的阻燃机理

PP/APP/CFA三元复合材料的阻燃机理主要通过不同温度下对阻燃PP煅烧后红外分析进行了研究。PP/APP/CFA24在不同温度下煅烧后的红外谱图如图9所示。可以看出,阻燃材料中N—H的特征吸收峰3370、3130、1680 cm⁻¹处随着温度升高变弱,证明有氨气生成^[9];随温度继续升高,在1250~1000

cm^{-1} 附近的磷酸、焦磷酸等特征吸收峰形成宽的吸收带,表明有磷酸类物质生成^[10]; $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰磷氮氧化物的吸收峰^[11];随温度升高, $1\,685\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰位移至 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 处,说明有聚芳香炭结构的形成^[12];当温度升至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,出现 $1\,074$ 、 983 、 880 cm^{-1} 处吸收峰,为 P—O—P 特征吸收峰^[2],说明残炭中有磷酸酯类或聚磷酸酯类物质存在。根据以上分析,PP/APP/CFA三元复合材料受热,阻燃剂受热生成磷酸或聚磷酸,磷酸能够促进炭源脱水成炭,并且还会形成 P—O—P 的焦磷酸结构^[13]; NH_3 和水蒸气释放的气体能使炭层膨胀,这样一来膨胀的炭层能够防止可燃气体蔓延到燃烧区域,并且阻止燃烧的热量传递到基体树脂中。同时,这些气体也能稀释可燃气体的浓度,减少有效燃烧热量,迅速扑灭火焰。表明 APP/CFA 阻燃 PP 是通过凝聚相和气相两种阻燃机理阻燃^[14]。

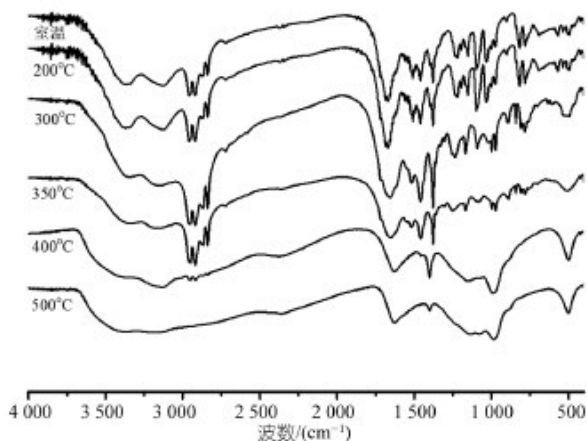


图9 PP/APP/CFA24三元复合材料在不同温度下燃烧后的红外谱图

3 结论

本实验利用 APP 和 CFA 复合阻燃 PP, 制得的三元复合阻燃 PP 呈现出优异的阻燃性能。PP/APP/CFA三元复合阻燃材料燃烧时阻燃剂中的炭源、酸源、气源能够迅速成炭并释放出不可燃性的气体,使复合材料结炭形成内部多孔、表面致密的残炭结构,减少了可以挥发物质中的可燃性气体的百分比,从而能突显出凝聚相和气相两种阻燃机理的作用。当加入 24%(质量分数)阻燃剂阻燃 PP 时,与原料 PP 相比,PHRR、av-EHC、av-SEA 分别降低了 72.3%、23.4%、44.5%,TPHRR 是原料 PP 的 1.89 倍,呈现出优异的阻燃效果。

参考文献:

- [1] Liang J Z. Toughening and reinforcing in rigid inorganic particulate filled poly(propylene): A review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(7):1 547-1 555.
- [2] Zhou S, Wang Z, Gui Z, et al. Flame retardation and thermal degradation of flame-retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol phosphate[J]. Fire and Materials, 2008, 32(5):307-319.
- [3] Liu Y, Yi J, Cai X. The investigation of intumescent flame-retarded polypropylene using poly(hexamethylene terephthalamide) as carbonization agent[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 107(3):1 191-1 197.
- [4] Xing W, Hu Y, Song L, et al. Thermal degradation and combustion of a novel UV curable coating containing phosphorus[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(7):1 176-1 182.
- [5] Li B, Sun C Y, Zhang X C. An Investigation of Flammability of Intumescent Flame Retardant Polyethylene Containing Starch by Using Cone Calorimeter[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999, 20(1):146-149.
- [6] Bertelli G, Camino G, Marchetti E, et al. Parameters affecting fire retardant effectiveness in intumescent systems[J]. Polymer degradation and stability, 1989, 25(2): 277-292.
- [7] 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, (01):83-89.
- [8] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, et al. Recent advances for intumescent polymers[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(6):499-511.
- [9] Lv P, Wang Z Z, Hu K L, et al. Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(3):523-534.
- [10] Wang Z, Lv P, Hu Y, et al. Thermal degradation study of intumescent flame retardants by TG and FTIR: Melamine phosphate and its mixture with pentaerythritol[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86(1):207-214.
- [11] Weil E D, Zhu W, Patel N, et al. A systems approach to flame retardancy and comments on modes of action[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54(2-3):125-136.
- [12] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer[J]. Polymer, 2010, 51(11):2 435-2 445.
- [13] Tian N, Wen X, Gong J, et al. Synthesis and characterization of a novel organophosphorus flame retardant and its application in polypropylene[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24(7):653-659.
- [14] 欧育湘, 陈宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.

The flame retardant mechanism of high-efficiency expandable flame retardant for flame retardant polypropylene

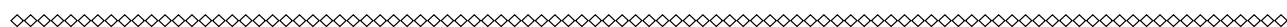
Li Lei¹, Zhou Jun²

(1.Suzhou Erbang Engineering Plastics Co. LTD., Suzhou 215021, Jiangsu, China;
2.Sinoma (Suzhou) New Materials Technology Co. LTD., Suzhou 215021, Jiangsu, China)

Abstract: This article uses ammonium polyphosphate (APP), laboratory made triazine based carbonization (CFA), polypropylene (PP 3080), and adjusts the corresponding proportion to prepare a ternary composite material of halogen-free flame-retardant polypropylene by melt blending extrusion method. At the same time, this article studied the effect of ternary composite materials made of composite flame retardant and polypropylene (PP 3080) in the ratios of 20:80, 24:76, 28:72, and 32:68, with a fixed APP and CAF ratio of 3:1 as the prerequisite for composite flame retardant, on the flame retardant performance. The results showed that in the ternary composite flame retardant PP system, when 24% (mass fraction) composite flame retardant was added, PHRR, av EHC, and av SEA were reduced by 72.3%, 23.4%, and 44.5%, respectively, compared to the raw PP. TPHRR was 1.89 times that of the raw PP, showing excellent flame retardant effect.

Key words: ammonium polyphosphate; triazine carbonization agent; polypropylene; flame retardant mechanism

(R-03)



时隔五年 金宇轮胎集团重启 PCR 业务 Jinyu Tire Group restarted its PCR business after 5 years

2023年12月12日,金宇轮胎集团在越南西宁省举行了PCR项目奠基仪式。项目总体设计产能为1000万条,分三期建设,首期300万条预计2025年达产。本次PCR建设是金宇(越南)轮胎有限公司扩建项目,金宇(越南)轮胎有限公司于2020年落户越南,目前TBR日产已经达到6000条。

在过去的五年中,金宇轮胎集团因战略调整等原因,暂时中止了PCR业务,专注于TBR的发展,在TBR的质量、产能和市场等方面取得长足进步。同时,经过五年的沉淀和酝酿,金宇决定重启PCR业务,并对PCR业务有了更高的目标和期望。

金宇轮胎集团董事长常咸旭在奠基仪式上表示:金宇重启PCR业务,是经过深思熟虑后的理性选择。一方面是为了回应市场需求,丰富整个供应链合作伙伴的业务模块,共同创造可持续发展的市场竞争优势;另一方面,也是为了满足公司自身发展需要,完善公司的产品结构,提升公司的市场竞争实力。通过这一战略决策的实现,金宇将更好地服务市场和客户,实现长期可持续发展。

首期投产的PCR产品销售方向将基于欧美市场的主流需求,面向全球中高端市场。为了满足这一目标,新工厂从产品设计、质量标准、工艺布局、设备数控、智能物流等方面全面对标世界一流轮胎企业,致力于打造一个业内一流的PCR轮胎生产基地。

金宇轮胎集团始终秉持“共同利益高于一切”的核心价值观,新的PCR工厂建设也是将这一核心理念贯彻始终:通过绿色智能制造工艺降低碳排放标准,推进“本土化”战略为当地社会创造新的就业机会,凭借稳定的品质和良好的服务助力合作伙伴市场布局,依靠产品舒适性和安全性满足客户的驾乘体验。

重启PCR业务,标志着金宇轮胎集团进一步补齐短板,提速并跑,迎难而上,持续发展。

摘编自“中国轮胎商务网”

(R-03)