

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.024

聚磷酸铵协同含磷三嗪成炭剂阻燃聚丙烯制备和性能

蓝国勇^{1,2}, 王炜垠¹, 薛乾¹, 蔡浩鹏¹, 王珊¹, 王钧¹

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 广西德福特科技有限公司, 广西来宾 546100)

摘要: 膨胀型阻燃剂因无卤、低烟、相对环保的特性在聚丙烯(PP)阻燃改性中应用广泛,而成炭剂性能直接决定阻燃效果。针对传统小分子成炭剂存在热稳定性差、阻燃效率低及相容性不足使材料性能难以提升等问题,设计并合成了一种新型三嗪类成炭剂聚三聚氰氯苯基磷酰二乙二胺(PTCA),并与聚磷酸铵(APP)复配用于PP阻燃改性。结果表明,添加25%质量分数的PTCA/APP后,PP阻燃性能显著提升,当PTCA与APP质量比为2:1时阻燃效果最好,极限氧指数提高至31.2%,复合材料达到了UL94 V-0级。锥形量热测试显示,PP复合材料总热释放量和热释放速率峰值较纯PP分别降低76.2%和92.8%,此外高PTCA含量的复合材料表现出优异的抑烟性能。扫描电子显微镜和能量色散X射线光谱分析结果表明,PTCA促进了致密稳定炭层的形成,阻隔作用显著。阻燃剂的加入使PP复合材料的力学性能有所下降,但提高PTCA比例可有效减轻这种损失。综合结果证明,PTCA/APP协同阻燃体系不仅有效改善了PP的阻燃效率和抑烟性能,还保持了材料的力学性能,为开发高效环保型阻燃剂提供了新思路。

关键词: 聚丙烯; 阻燃; 三聚氰氯; 聚磷酸铵; 苯基磷酰二氯

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)01-0184-09

Preparation and properties of flame-retardant polypropylene using polyphosphoric ammonium and phosphorus-containing triazine carbonizing agent

LAN Guoyong^{1,2}, WANG Weiyin¹, XUE Qian¹, CAI Haopeng¹, WANG Shan¹, WANG Jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Guangxi Defort Technology Co., Ltd., Laibin 546100, China)

Abstract: Intumescent flame retardants are widely used in the flame-retardant modification of polypropylene (PP) due to their halogen-free, low-smoke, and relatively eco-friendly characteristics, and the performance of the char-forming agent directly determines the flame-retardant effectiveness. To address the issues of traditional small-molecule char-forming agents, such as poor thermal stability, low flame-retardant efficiency, and inadequate compatibility that hinder material performance improvement, a novel triazine-based char-forming agent, poly (tricyanuric chloride-phenyl phosphonic diethylenediamine (PTCA) was designed and synthesized, and combined with ammonium polyphosphate (APP) for flame-retardant modification of PP. The results show that the addition of 25wt% PTCA/APP intumescent flame retardant significantly improve the flame-retardant performance of PP. When mass ratio of PTCA : APP is 2 : 1, the best flame-retardant effect is achieved, with the limiting oxygen index increasing to 31.2%, reaching UL94 V-0 rating. Cone calorimetry tests reveal that the total heat release and peak heat release rate of PP composites are reduced by 76.2% and 92.8%, respectively compared to neat PP. Additionally, composites with higher PTCA content exhibit excellent smoke suppression performance. The results of scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis indicate that PTCA promote the formation of a dense and stable char layer, providing significant barrier effects. The mechanical properties of PP composites decrease after adding the flame retardant, but increasing the proportion of PTCA can effectively reduce properties loss. Overall, PTCA/APP synergistic flame-retardant system not only effectively improve the flame-retardant efficiency and smoke suppression of PP, but also help to maintain the material's mechanical properties, offering a new approach for the development of high-efficiency, environmentally friendly flame retardants.

Keywords: polypropylene ; flame retardant ; cyanuric chloride ; ammonium polyphosphate ; phenylphosphonic dichloride

通信作者: 王珊, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为高分子电介质材料、功能性高分子及其复合材料

收稿日期: 2025-10-30

引用格式: 蓝国勇, 王炜垠, 薛乾, 等. 聚磷酸铵协同含磷三嗪成炭剂阻燃聚丙烯制备和性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 184-192.

LAN Guoyong, WANG Weiyin, XUE Qian, et al. Preparation and properties of flame-retardant polypropylene using polyphosphoric ammonium and phosphorus-containing triazine carbonizing agent[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 184-192.

膨胀阻燃剂(IFRs)因其低毒、低烟和环境友好等优点,在聚丙烯(PP)阻燃改性中被广泛研究与应用^[1-2]。IFRs主要由酸源、炭源和气源协同组成:酸源在高温条件下能够分解产生酸性物质,催化基体脱水炭化;炭源在高温受热时形成炭骨架,为阻燃提供关键的物理屏障;气源则在受热时释放气体,使炭层膨胀,增加隔热隔氧效果^[3-4]。三者协同作用可在材料表面形成膨胀致密的炭层,从而有效阻隔燃烧所需的热量和氧气向材料内部的传输,从而有效抑制燃烧的进一步蔓延。在IFRs体系中,炭源性能直接决定炭层的质量和阻隔作用。目前常用的炭源多为小分子成炭剂,但它们普遍存在热稳定性差、阻燃效率低和相容性不足等缺陷,导致炭层难以稳定形成,并易削弱复合材料的力学性能和加工性能,从而限制了IFRs的应用^[2,5-6]。

三嗪类化合物因其C—N共轭六元环结构热稳定性高、含氮量丰富,在成炭过程中表现优异,因此成为近年来阻燃研究的热点^[7-8]。三聚氯氰作为典型的三嗪类原料,其分子结构中的三个C—Cl键具有高度可控的反应活性,可与含氮、含氧等活性基团化合物反应,构建三嗪环骨架并调控分子结构^[8]。本研究设计了一种新型三嗪基成炭剂,通过乙醇胺与三聚氯氰反应引入羟基,并通过苯基膦酰二氯与乙二胺反应引入芳香族磷源单元,随后进一步反应构建最终分子结构。该设计兼具三嗪环骨架、活性官能团及芳香族磷单元,有助于提高成炭剂反应活性和与聚合物基体相容性,同时增强炭层石墨化和阻燃性能^[9-10]。

该成炭剂是由苯基膦酰二氯、三聚氯氰、乙醇胺和乙二胺合成的线性分子,该分子结构不仅使成炭剂在PP中稳定性更好,还使得阻燃体系成炭效率更高。通过与聚磷酸铵(APP)按不同比例复配组成新型的膨胀阻燃剂,并通过熔融复合在PP体系中进行阻燃改性。通过热重(TG)分析、极限氧指数(LOI)、垂直燃烧试验和锥形量热测试研究了这些阻燃PP复合材料的热稳定性和防火性能。此外,采用扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱(EDS)分析研究了阻燃PP复合材料在锥形量热测试后残炭的形貌。最后通过拉伸强度测试研究了阻燃剂对PP的力学性能影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:2500H,中国能源集团宁夏煤业有限公司;

三聚氯氰、APP:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

丙酮、乙醇胺、苯基膦酰二氯、氢氧化钠、乙二胺:分析纯,上海国药集团化学试剂公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum Two™,美国Perkin Elmer公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE III 400WB,德国布鲁克科技公司;

同步热分析仪:STA2500,德国耐驰公司;

LOI测定仪:JF-4,南京江宁分析仪器有限公司;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3,上海华岩仪器设备有限公司;

锥形量热(CCT)仪:FTT-0242,英国FTT公司;

SEM:JSM-7500F,日本电子株式会社;

电子万能试验机:E44.104,美特斯工业系统(中国)有限公司;

密炼机:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 三嗪成炭剂聚三聚氯氰苯基膦酰二乙二胺(PTCA)的合成

PTCA的合成路线如图1所示。首先,将乙二胺(1 mol)和丙酮(200 mL)加入反应瓶,在150 r/min机械搅拌下,滴加苯基膦酰二氯(0.5 mol)的丙酮溶液

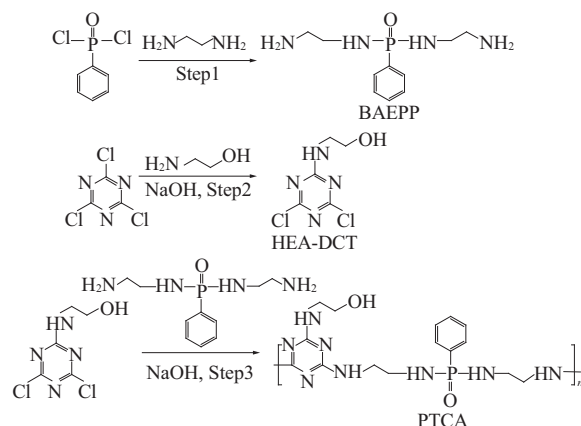


图1 PTCA的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of PTCA

(15 mL),冰水浴反应3 h;过滤除杂,减压蒸除丙酮及过量乙二胺,得黄色透明黏稠液体苯基磷酸二乙二胺(BAEP)。其次,将三聚氯氰(18.45 g, 0.1 mol)与丙酮(150 mL)加入反应瓶,150 r/min搅拌速率下滴加乙醇胺(0.1 mol)与NaOH的水溶液,控制pH值为8~9,冰水浴反应3 h,得2-(2-羟乙氨基)-4,6-二氯-1,3,5-三嗪(HEA-DCT)。最后,将BAEP分两次加入HEA-DCT的丙酮溶液,先在60 °C反应4 h,再升温至105 °C继续反应4 h,得终产物PTCA^[11-12]。

1.3.2 阻燃PP复合材料的制备

传统含APP膨胀型阻燃剂的PP阻燃复合材料在加入20%~30%的IFRs后才具有良好的阻燃效果^[1],因此将PTCA与APP按不同质量比复配后,与PP按25:75的质量比加入密炼机共混。使用前,APP和PTCA先在80 °C真空烘箱干燥12 h;密炼温度175 °C,转子转速60 r/min,混炼10 min。所得物料在180 °C、10 MPa下热压5 min成均匀片材,冷却定型后裁成所需规格,用于阻燃与力学性能测试。纯PP试样在相同工艺条件下制备,阻燃PP配方见表1。

表1 纯PP及阻燃PP复合材料的配方

Tab. 1 Formulas of PP and flame-retardant PP composites				
Samples	PP/%	APP/%	PTCA/%	<i>m</i> (APP): <i>m</i> (PTCA)
PP	100	0	0	
PP0	75	25	0	
PP1	75	18.75	6.25	3:1
PP2	75	16.66	8.34	2:1
PP3	75	12.5	12.5	1:1
PP4	75	6.25	18.75	1:2
PP5	70	6.25	18.75	1:3

1.4 测试与表征

FTIR分析:采用FTIR仪对PTCA进行表征。PTCA样品与KBr混匀压片后,采用透射模式进行测试,波数扫描范围为4 000~400 cm⁻¹。

固体核磁分析:采用NMR仪对PTCA进行¹³C固体核磁分析。

TG分析:采用同步热分析仪测试试样在空气氛围下的TG曲线。测试温度范围为25~800 °C,升温速率为10 °C/min。

LOI测试:采用LOI仪测试纯PP及阻燃PP试样的LOI值,参照ASTM D2863-23标准,试样尺寸为120 mm×6.5 mm×3 mm。

垂直燃烧测试:采用水平垂直燃烧测定仪对纯PP及阻燃PP试样进行垂直燃烧性能测定。参照

ASTM D635-22标准,试样尺寸为100 mm×13 mm×3 mm,评价标准采用UL-94。

CCT测试:采用CCT仪评估PP复合材料的燃烧热释放性能,参照ISO5660-1:2015标准。试样尺寸为100 mm×100 mm×3 mm,热辐射功率为50 kW/m²。

SEM观察:采用SEM对CCT测试后的残炭进行表面形貌分析,工作电压5.0 kV,并结合EDS研究元素分布。

拉伸性能测试:采用电子万能试验机对纯PP及阻燃PP复合材料的力学性能进行测试。试样为哑铃形(标距40 mm×5 mm×2 mm),拉伸测试在室温下以20 mm/min速率进行。每组测试五个样品,取拉伸强度和断裂伸长率平均值。

2 结果与讨论

2.1 PTCA的合成

图2为PTCA产物的FTIR谱图。3 253 cm⁻¹处的N—H伸缩振动略低于常规值,归因于氢键或化学环境变化;3 376 cm⁻¹的宽峰证实羟基存在且形成氢键。1 678、1 331 cm⁻¹分别对应三嗪环C=N和C—N振动;1 465、1 273、1 013 cm⁻¹依次归属P—Ph、P=O和P—N—C,提示磷与三嗪/苯环相连;1 614、1 562、1 511 cm⁻¹为苯环骨架振动。850 cm⁻¹处C—Cl峰消失,表明三聚氯氰的氯被完全取代,确证PTCA合成成功^[11-12]。

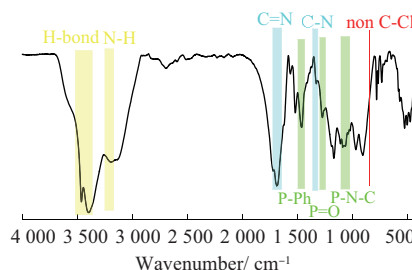


图2 PTCA的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PTCA

为进一步确认PTCA的化学结构,对其进行了固态¹³C NMR表征,谱图如图3所示。化学位移 δ 为165.31的强信号归属为三嗪环骨架碳(标记为a),与文献报道的三嗪环碳的 δ (150~160)一致^[11],确证了目标分子中三嗪环的成功构建。该环系作为成炭核心,将在凝聚相阻燃过程中提供稳定的碳源。 δ 为63.25与42.04两处信号分别对应HOCH₂—(f)和NHCH₂—(g)的碳,证实乙醇胺与乙二胺结构单元已完整接入分子链。 δ 为149.66、156.71、130.02及

133.23 系列信号可归属为苯环碳:149.66 (C—P 直接键合, c)、156.71 (与 P 相邻的碳, b)、130.02 (间位, e)和 133.23 (对位, d)。苯环的引入为分子提供了刚性骨架,有利于提高热分解温度与残炭致密度,从而增强 PTCA 的耐热稳定性和阻燃持久性。综上, ^{13}C NMR 结果从分子结构层面有力证明了 PTCA 中三嗪环、胺醇链段及苯基膦酸单元的共存,与预期的分子结构高度一致。

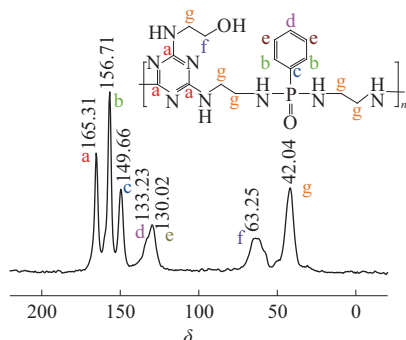


图3 PTCA的固体 ^{13}C -NMR谱图

Fig. 3 ^{13}C -SSNMR spectra of PTCA

2.2 PTCA的热稳定性测试

图4为PTCA在 N_2 气氛下的TG及DTG曲线。由图4可知,以5%失重为判据,其起始分解温度高于 300°C ,高于PP加工窗口,可确保加工阶段PP不发生明显降解。PTCA的热分解呈两步特征:308~ 652°C 区间失重约52%,对应 NH_3 、 H_2O 等挥发性片段的释放,为主分解阶段;652~ 787°C 区间失重减缓(约8%),源于残余大分子进一步交联及芳构化,炭层结构趋于致密。 800°C 残炭率达28%,表明PTCA具有优异的热稳定性与成炭能力,可满足PP熔融加工及阻燃需求。

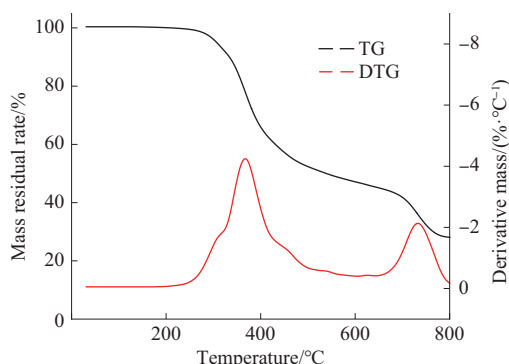


图4 PTCA的TG和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of PTCA

2.3 PP复合材料阻燃性能

采用LOI测试与垂直燃烧试验对PP复合材料

的阻燃性能进行系统评价,测试相应数据见表2。

表2 纯PP及阻燃PP复合材料的LOI值和垂直燃烧测试结果

Tab. 2 LOI values and vertical burning results of neat PP and flame-retardant PP composites

Samples	LOI/%	UL 94 (3.2 mm)			
		av-t1/s	av-t2/s	Dripping	Rating
PP	18.1	>30	—	Yes	NR
PP0	21.2	>30	—	Yes	NR
PP1	30.5	0.50	3.01	No	V-0
PP2	29.5	0.85	2.04	No	V-0
PP3	30.6	0.65	1.25	No	V-0
PP4	31.2	0.50	2.21	No	V-0
PP5	24.4	18.51	22.33	No	V-1

Notes: av-t1 is average self-extinguishing time after first ignition; av-t2 is average self-extinguishing time after second ignition.

由表2可知,纯PP的LOI值为18.1%,垂直燃烧测试未获得任何燃烧等级,表明其高度易燃;同时,只加入APP的PP0样品的LOI值有些许提升,但是其仍未有阻燃能力。此外,纯PP与PP0样品在燃烧过程中出现严重熔滴现象,滴落物直接引燃置于样条下方的脱脂棉。在添加25%质量分数的IFRs后,各配方PP复合材料的LOI值均显著提高。随着阻燃剂中PTCA含量的增加,PP复合材料的LOI值也呈现上升趋势,但APP:PTCA的质量比为1:3时,该样品的LOI值出现明显下降。当PTCA与APP以2:1的质量比引入时,PP4复合材料的LOI值达到31.2%,较纯PP提升72%,传统APP/季戊四醇/三聚氰胺膨胀阻燃体系需添加30%才能达到30%的LOI值^[1]。垂直燃烧测试结果进一步表明,五种不同配比的阻燃剂体系均能有效改善PP的阻燃特性,其中PP1、PP2、PP3、PP4样品的UL 94均达到V-0等级。具体表现为:第一次点燃后,样条在离开火源瞬间火焰即刻熄灭;第二次点燃后,虽余焰时间存在差异,但均在短时间内自熄,且燃烧过程中未出现熔滴现象;PP5仅达到V-1级别,这是由于PP5中的APP含量过少使得IFRs的酸源不足、脱水能力弱,无法形成致密的炭层,难以阻止材料与外部环境的物质交换与能量交换。

阻燃PP复合材料垂直燃烧测试后的图片如图5所示,PP1、PP2、PP3、PP4在燃烧部分形成了致密炭层,而PP5虽然形成了炭层,但炭层厚度较小,难以保护材料。PTCA在PP复合材料中具有良好的成炭能力,但PTCA的成炭过程需要足够的APP来支撑。由于PP0与PP5阻燃能力差,在后续阻燃机理表征过程中不再进行展示。

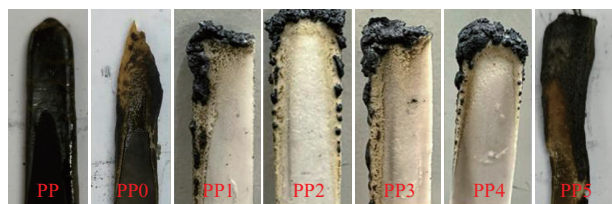


图5 阻燃PP复合材料垂直燃烧测试后的图片

Fig. 5 Photographs of flame-retardant PP composites after vertical burning test

2.4 PP复合材料的热稳定性测试

图6为纯PP及阻燃改性PP复合材料在空气气氛下的TG曲线,具体数据列于表3中,其中 $T_{5\%}$ 、 $T_{30\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 T_p 分别为热失重达到5%、30%、50%与失重速率最快时的温度。由图6可以看出,纯PP在空气中呈一步分解,主失重区为300~500 °C,对应 $T_{50\%}$ 和 T_p 分别为419.8 °C和455.7 °C,600 °C残炭率仅0.2%。引入IFRs后,阻燃PP呈现两步降解:第一步约在360 °C发生,明显早于PP基体分解,主要由IFRs提前吸热并释放磷酸等其他含磷物种,促进基体发生酯化及炭化反应;第二步随温度升高而进行,磷酸盐与炭质产物脱水交联,形成致密阻隔层,

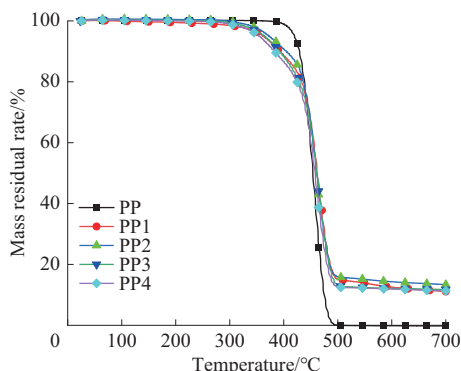


图6 纯PP及阻燃PP复合材料在空气气氛下的TG曲线

Fig. 6 TG curves of PP and flame-retardant PP composites under air atmosphere

表3 纯PP及阻燃PP在空气气氛下的热失重参数

Tab. 3 Thermogravimetric parameters for pure PP and flame-retardant PP in air atmosphere

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{30\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	Carbon residue rate at 600 °C/%
PP	419.8	443.9	453.8	455.7	<1
PP1	361.6	446.9	461.5	463.1	12.5
PP2	372.4	447.9	460.5	460.3	14.3
PP3	363.8	444.9	460.7	464.2	12.1
PP4	354.0	441.1	458.4	460.5	11.91

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{30\%}$ is temperature at 30% mass loss; $T_{50\%}$ is temperature at 50% mass loss; T_p is temperature at the maximum rate of mass loss.

从而降低基体分解速率,使 T_p 较纯PP明显延后。表3数据显示,IFRs-PP在600 °C残炭率显著升高,证实APP/PTCA协同作用有效促进PP形成连续炭层,能够抑制PP的热分解并显著提升阻燃性能。

2.5 燃烧性能

锥形量热测试结果见图7和表4。热释放速率(HRR)与总热释放量(THR)是表征火灾发展速率、蔓延趋势及强度的核心参数。纯PP在锥形量热试验中剧烈燃烧,由图7和表4可知,峰值热释放速率(pHRR)高达1 237 kW/m²,THR达122 MJ/m²。引入IFRs后,HRR与THR均显著降低,且随IFRs中PTCA比例增加,下降幅度进一步增大。其原因在于PTCA作为炭源,其含量提高可促进膨胀阻燃体系形成更加致密连续的炭层,有效抑制可燃气体及烟雾向燃烧区扩散,从而显著削弱聚合物基材的热反馈,最终表现为阻燃性能提升。当APP与PTCA以质量比1:2、总添加量25%引入PP时,复合材料的THR降至29 MJ/m²,pHRR降至89 kW/m²,较纯PP分别下降76.2%与92.8%;同时,pHRR出现明显后移,为火灾初期扑救争取了宝贵时间。此外,纯PP的HRR曲线仅呈现单一尖锐峰,归因于聚合物剧烈燃烧并快速耗尽;而阻燃体系则出现两个或以上的热释放峰。第一峰对应于膨胀炭层的快速构筑,后续峰则源于高温下可燃气体穿透初始炭层、层状结构破裂并伴随二次成炭的动态过程,从而呈现多峰特征^[7,13]。

烟雾释放的规律大体上与热释放规律是一致的,随着IFRs中PTAC含量的提升,总烟释放量(TSP)与峰值烟释放率(pSPR)都相应呈现下降。值得注意的是,当APP与PTAC以3:1的质量比加入PP基体时,虽然pSPR相较于纯PP有所下降,但TSR反而由原本的9.0 m²上升到12.5 m²。pSPR的下降是由于IFRs的加入,表面快速构筑膨胀炭层,烟雾须通过炭层微孔扩散,致使pSPR降低^[14]。但成炭剂在IFRs中所占比例偏低,导致所形成膨胀炭层不够致密,而IFRs本身在燃烧过程中也会产生烟雾,综合作用导致TSR反而升高。随PTCA的含量增加,这种情况得以缓解,在APP与PTCA以1:2的质量比加入PP基体中,25%的添加量使得PP复合材料拥有良好的抑烟性能。TSR为2.0 m²,pSPR为0.007 m²/s,相对于纯PP分别下降了77.8%和91.3%。这是由于在燃烧过程中充足的成炭剂固定了更多

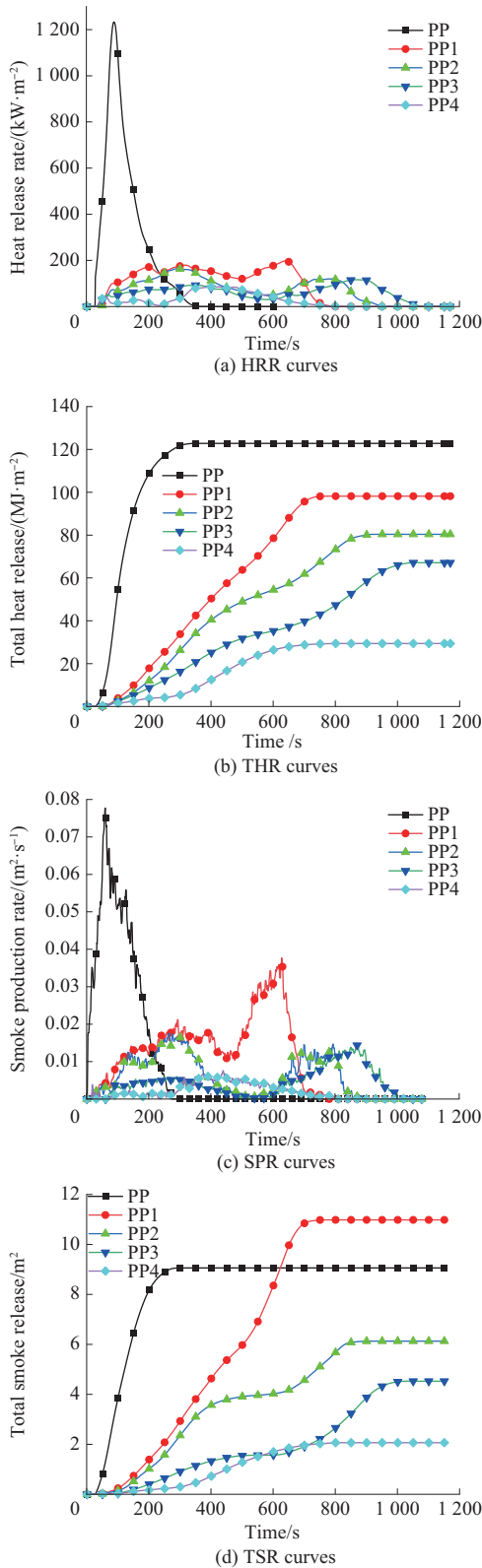


图7 纯PP及阻燃PP复合材料的CCT曲线

Fig.7 CCT curves of neat PP and flame-retardant PP composites

的碳元素使产生的烟雾减少,同时构建了严密的炭层阻碍燃烧体系内部与外部环境的热量与物质交换,又进一步降低了烟雾的释放。

表4 纯PP及阻燃PP复合材料锥形量热测试的燃烧参数
Tab.4 Combustion parameters of neat PP and flame-retardant PP composites tested in cone calorimeter

Samples	TTI/s	pHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	Av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	pSPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSR/m ²
PP	12	1 237	122	54.5	0.080	9.0
PP1	35	202	98	39.0	0.030	12.5
PP2	34	171	80	35.8	0.018	6.1
PP3	32	117	67	31.0	0.015	4.5
PP4	28	89	29	22.5	0.007	2.0

Notes: TTI is time to ignition; pHRR is peak heat release rate; THR is total heat release; av-EHC is average extinction heat contribution; pSPR is peak smoke production rate; TSR is total smoke release.

通常,低平均熄灭热贡献(av-EHC)值意味着良好的阻燃性。纯PP的av-EHC值为54.5 MJ/kg,随着PTCA含量的增加,av-EHC逐渐下降。PP4的av-EHC为22.5 MJ/kg,说明PTCA有良好的气相阻燃效果。这是由于PTCA含有三嗪环状结构,在受热分解时能够产生N₂和NH₃等不可燃气,从而稀释氧气和可燃气体的浓度;磷酰结构在受热时产生可以捕获·H和·OH的·PO₃自由基,阻断聚合物燃烧的链式反应,最终实现良好的气相阻燃^[1]。

2.6 残炭质量

图8为CCT测试后PP样品的残炭数码照片。PP在CCT测试后几乎没有留下任何炭渣。随着PTCA含量增加,膨胀炭层的高度逐渐增加。这种连续致密的炭层可以有效减少PP基体与燃烧环境之间的传热,隔离分解后的基体材料向外挥发,保护内部基体免受进一步燃烧,获得良好的阻燃性。

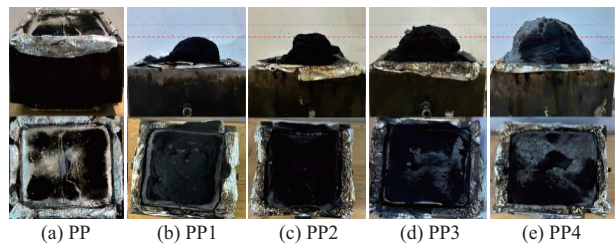


图8 锥形量热测试后PP样品残炭的光学照片

Fig.8 Optical photos of char residues of PP samples after cone calorimeter test

为深入表征残炭结构,采用SEM对CCT测试后的炭层进行观察,结果如图9所示。PP1的炭层表面分布大量孔径较大的连通孔隙,该结构为热量与可燃气体的对流传递提供通道^[15],故其阻燃性能在系列配方中最低。PP4样品的SEM照片呈现大面积连续且致密的炭层,表面几乎观察不到贯通型孔隙,表明IFRs体系促进了连续炭层的形成,其对

热辐射与挥发物扩散的阻隔作用增强。该致密炭层可有效阻断可燃气体迁移并抑制热传导,从而赋予PP4样品最佳的阻燃表现。

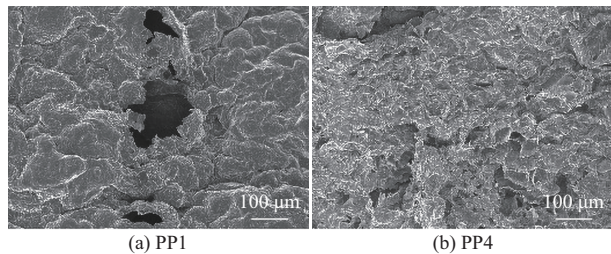


图9 锥形量热测试后PP样品残炭的SEM照片

Fig. 9 SEM photos of char residues of PP samples from cone calorimeter tests

图10是纯PP和阻燃PP复合材料在CCT试验中的质量损失随时间的变化曲线。可以看到,纯PP一经点燃,在400 s内几乎燃烧殆尽;而阻燃PP复合材料一方面质量损失随时间的变化相比较缓,并且PTCA含量越高,变化越缓慢。另一方面,燃烧终止时PTCA含量越高的阻燃PP复合材料表现出更多的质量残留。该结果与形貌分析一致,说明了膨胀形成的炭层可以有效减少PP基体与燃烧环境之间的传热,隔离分解后的基体材料向外挥发,保护内部基体免受进一步燃烧,获得良好的阻燃性。

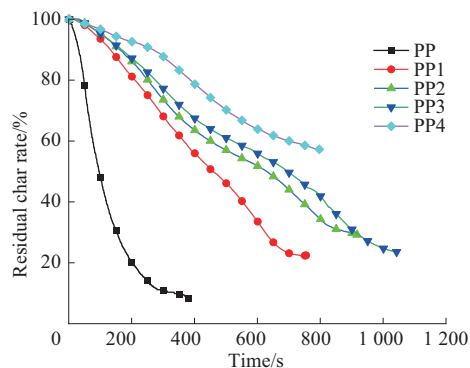


图10 PP及阻燃PP复合材料残炭率随时间的变化

Fig. 10 Residual char rate changes of PP and flame-retardant PP composites with time

2.7 阻燃机理

为了研究IFRs在PP中表现的高阻燃性能,对PP4样品的CCT焦炭进行了EDS分析,其元素分析数据见表5。由表5可以看到,残炭中含有N和P元素,说明IFRs参与了PP基体的炭层的形成。基于前人研究和以上调查结果,提出了APP/PTCA IFRs的阻燃机理。

图11为PP及阻燃PP复合材料残炭的FTIR谱

表5 残炭元素分析结果

Tab. 5 Result of elementary analysis of char residues

Sample	C	O	N	P
PP4	35.61	41.29	6.88	16.22

图。从残炭的FTIR谱图可以看出,随着PTCA的含量增加,羟基峰出现明显的减弱,这是由于PTCA促进了APP成炭效应,使更多的APP参与了成炭过程,残留下磷酸减少。同时其他部分的红外峰无明显差异,说明PTCA的含量不会影响燃烧过程中的反应类型。燃烧初期阶段,APP受热分解,生成磷酸的非燃性液态膜并且产生 NH_3 等不可燃气体^[12,16-17]。同时,PTCA也开始分解为三聚氰胺和N—P化合物。PP的热降解和氧化降解也发生在这一阶段。此后,磷酸又进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸进一步聚合生成聚偏磷酸,此过程中不断有 H_2O 蒸汽产生。磷酸衍生物和N—P化合物通过脱水和交联反应与PP碳链上的含O官能团反应,形成复杂的残留物和连续炭层结构^[11,18]。在这个过程中,不仅由磷酸生成的覆盖层起到覆盖效应,而且由于生成的聚偏磷酸是强酸,是很强的脱水剂,使PP复合材料脱水而炭化,改变了聚合物燃烧过程的模式并在其表面形成炭膜以隔绝空气,从而发挥更强的阻燃效果。残炭能够膨胀的原因在于,三嗪化合物、胺类化合物和聚烯烃都可以与APP降解形成的低聚磷酸生成交联结构。同时,APP释放的氨气会使熔融交联产物膨胀,形成致密而坚固的膨胀炭层^[11]。三聚氰胺会进一步分解为CO和 NH_3 等其他挥发性气体,使得生成的炭层膨胀扩大。同时,磷酸盐和焦磷酸盐等磷氧自由基被释放到气相中,通过自由基淬灭效应,捕捉在氧气和燃料的化学反应中产生的少量 $\text{OH}\cdot$ 和

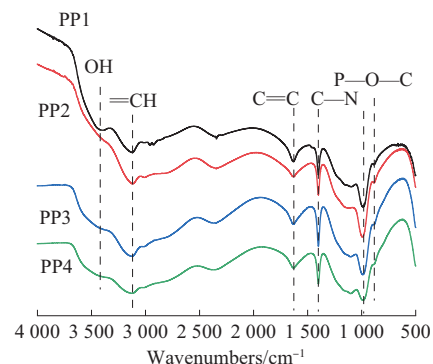


图11 PP及阻燃PP复合材料残炭的FTIR谱图

Fig. 11 FTIR spectra of char residues from PP and flame-retardant PP composites

H·自由基,从而中断链式反应,促使火焰熄灭^[5,19,20]。

2.8 力学性能

通常,大量阻燃剂的引入会破坏PP基体的连续性,从而导致其力学性能下降。表6为纯PP及阻燃PP复合材料的力学性能。纯PP的拉伸强度为20.5 MPa,断裂伸长率为504.1%。当加入25%阻燃剂后,复合材料的力学性能均有所降低,PP1、PP2、PP3和PP4的拉伸强度分别为16.2、16.4、17.9、18.5 MPa,相较于纯PP分别下降了20.9%、20.0%、12.7%、9.8%,同时断裂伸长率也出现相同的趋势。可以看出,尽管阻燃剂的加入普遍削弱了复合材料的力学性能,但随着PTCA比例的增加,材料的性能下降幅度逐渐减小。这是由于大分子PTCA与PP基体具有更好的相容性,从而在一定程度上缓解了阻燃剂引入带来的力学性能损失。

表6 纯PP及阻燃PP复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Tab. 6 Tensile strength and elongation at break of PP and flame-retardant PP composites

Samples	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%
PP	20.5±0.3	504.1±9.6
PP1	16.2±0.4	141.2±3.4
PP2	16.4±0.4	163.3±4.2
PP3	17.9±0.3	192.9±2.3
PP4	18.5±0.5	208.2±4.1

图12为PP及阻燃PP复合材料的断面SEM照

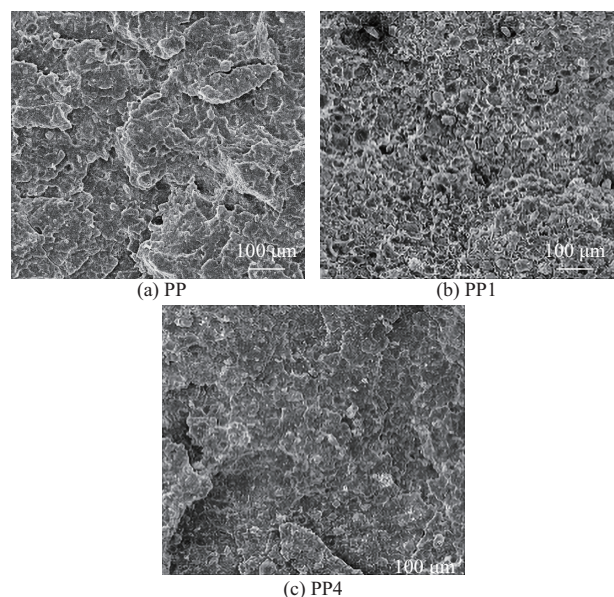


图12 PP及阻燃PP复合材料的断面SEM照片

Fig. 12 SEM photos of fracture surface of PP and flame-retardant PP composites

片。从图12中纯PP、PP1和PP4复合材料的断面形貌可以看出,纯PP样品的断面均匀,未观察到明显颗粒或杂质。而在PP1样品中,可见大量分散的APP颗粒,这些颗粒在复合材料中形成局部缺陷,是导致力学性能下降的主要原因。随着PTCA含量增加,PP4复合材料中未分散的颗粒明显减少,微观结构更加均匀,从而有效缓解了力学性能的下降。该结果表明,PTCA的加入不仅改善了IFRs与PP基体的相容性,也促进了复合材料断面结构的连续性和均质性。

3 结论

(1)通过苯基磷酰二氯、三聚氯氰、乙醇胺和乙二胺合成新型成炭剂PTCA,并将其与APP按不同比例复配,构建新型IFRs,随后通过熔融共混方法在PP体系中实现阻燃改性。

(2)PTCA表现出良好的热稳定性,其初始分解温度约为300 °C,在800 °C时残炭率约为28%,显示出显著的成炭性能。

(3)将APP与PTCA复配得到的IFRs可显著提升PP的阻燃性能。加入适当比例的IFRs后,PP复合材料的LOI值显著提高,UL 94等级均达到V-0级。当PTCA添加质量分数为66.6%时,LOI值超过30%。同时,随着PTCA比例增加,PP复合材料的pHRR和THR显著降低,其中PTCA:APP质量比为2:1时,THR和pHRR相较于纯PP分别降低76.2%和92.8%。

(4)残炭形貌分析表明,IFRs可促进PP在燃烧过程中形成炭层,且随着PTCA含量增加,炭层结构更致密,有效阻隔了热量与可燃气体的传递,从而进一步增强阻燃效果。

(5)IFRs的引入会降低PP复合材料的力学性能,但随着PTCA含量增加,界面相容性改善,内部缺陷减少,从而缓解了力学性能下降。

参考文献

- [1] CAMINO G, COSTA L, MARTINASSO G. Intumescent fire-retardant systems[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1989, 23(4):359-376.
- [2] 冀美宇,赵逸哲,张文超,等.季戊四醇磷酸酯协同聚磷酸铵对环氧树脂阻燃抑烟性能的研究[J]. *中国塑料*, 2024, 38(11):1-7. Ji Meiyu, ZHAO Yizhe, ZHANG Wenchao, et al. Synergistic effect of 1-oxo-4-hydroxymethyl-2, 6, 7-trioxo-1-phosphabicyclo[2.2.2]octane and ammonium polyphosphate on flame retardancy and smoke suppression of epoxy composites[J]. *China Plastics*, 2024, 38(11):1-7.

- [3] MA Z W, FENG J B, HUO S Q, et al. Mussel-inspired, self-healing, highly effective fully polymeric fire-retardant coatings enabled by group synergy[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(44). DOI:10.1002/adma.202410453.
- [4] HUO S Q, SONG P G, YU B, et al. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets:Recent advances and future perspectives [J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 114. DOI: 10.1016/j.prog-polymsci.2021.101366.
- [5] SALMEIA K A, GAAN S. An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 113:119–134.
- [6] 谭海博,陈奕燊,陈勇军,等. 磷酸铝修饰三嗪大分子成炭剂包覆聚磷酸铵的制备及其阻燃聚丙烯的研究[J]. *塑料工业*, 2025, 53(7):128–136.
- TAN Haibo, CHEN Yishen, CHEN Yongjun, et al. Preparation of acid-zirconium modified triazine macromolecular carbonization agent coated with polyphosphoric acid ammonium and its flame-retardant polypropylene[J]. *China Plastics Industry*, 2025, 53(7): 128–136.
- [7] 魏欢,徐智,刘生鹏,等. 新型多羟基三嗪基炭化剂对聚丙烯的阻燃作用[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(6):149–155, 161.
- WEI Huan, XU Zhi, LIU Shengpeng, et al. Flame retardant effect of a novel polyhydroxy triazine-based charring agent on polypropylene[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(6):149–155, 161.
- [8] MA L L, LIU H, WEN X, et al. Polyhydric SiO₂ coating assistant to graft organophosphorus onto glass fabric for simultaneously improving flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 243. DOI:10.1016/j.compositesb.2022.110176.
- [9] ZHI M Y, YANG X, FAN R, et al. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: Fundamentals, recent developments, and perspectives[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 201. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109976.
- [10] CHI Z Y, GUO Z W, XU Z C, et al. A DOPO-based phosphorus-nitrogen flame retardant bio-based epoxy resin from diphenolic acid: Synthesis, flame-retardant behavior and mechanism[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 176. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109151.
- [11] DAI J F, LI B. Synthesis, thermal degradation, and flame retardance of novel triazine ring-containing macromolecules for intumescent flame retardant polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(4):2 157–2 165.
- [12] XIE H L, LAI X J, LI H Q, et al. Synthesis of a novel macromolecular charring agent with free-radical quenching capability and its synergism in flame retardant polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 130:68–77.
- [13] YEOH G H, DE CACHINHO CORDEIRO I M, WANG W, et al. Carbon-based flame retardants for polymers: A bottom-up review [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(42). DOI: 10.1002/adma.202403835.
- [14] ZHANG Q, ZHU G R, XIAO X X, et al. Controllable micro cross-linking towards multifunctional flame-retardant aliphatic polyamide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472. DOI:10.1016/j.cej.2023.144983.
- [15] TANG W, QIAN L J, PROLONGO S G, et al. Dendritic copolymers from P-, N- and Si-based monomer and melamine phosphate generate thermal deformation toughening and a rapid charring flame retardant effect in polypropylene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471. DOI:10.1016/j.cej.2023.144716.
- [16] FENG C M, LIANG M Y, CHEN W J, et al. Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant EVA composite with efficient charring agent[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 113:266–273.
- [17] XING W Y, SONG L, LU H D, et al. Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene with MP/TPMP[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20(8):696–702.
- [18] 王凌峰,徐百平,谈灵操. 多阻燃剂协同实现PP泡沫的高效阻燃改性[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(4):1–7.
- WANG Lingfeng, XU Baiping, TAN Lingcao. Multi-flame retardants synergistically achieve efficient flame retardant modification of PP foams[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(4): 1–7.
- [19] CHEN L, ZHAO D, WANG X L, et al. Durable macromolecular firefighting for unsaturated polyester via integrating synergistic charring and hydrogen bond[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 443. DOI:10.1016/j.cej.2022.136365.
- [20] FENG J B, MA Z W, WU J P, et al. Fire-safe aerogels and foams for thermal insulation: From materials to properties[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(3). DOI:10.1002/adma.202411856.