

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.005

MPP/EG阻燃改性PP/EPDM发泡复合材料

吴志强, 李明朝, 王云飞, 沈春晖, 高山俊

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 高填充量的阻燃剂会对聚丙烯(PP)发泡材料的力学性能和泡孔结构造成影响。为制备兼具力学性能、阻燃性能和发泡效果良好的PP发泡复合材料,使用三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)和膨胀石墨(EG)共同作用提高PP/三元乙丙橡胶(EPDM)发泡复合材料的阻燃性能。研究发现MPP/EG总添加量为20份且MPP和EG的质量比为1:1时,材料垂直燃烧等级达到V-0级,极限氧指数为29.9%。并且通过热重分析和锥形量热分析可知,该配比下800℃的残炭率为13.59%,且炭层非常致密,材料的热释放速率峰值降至178.00 kW/m²,比未阻燃改性前低了81.54%。同时利用扫描电子显微镜对阻燃改性后的试样断面进行分析,观察材料内部泡孔结构,结果发现阻燃效果最佳(MPP和EG的质量比为1:1,总添量为20份)的试样,其泡孔平均直径为64.51 μm。为减少阻燃剂对材料发泡性能的影响,进一步按照MPP和EG的质量比为1:1的配比降低MPP/EG总添加量至15份时,泡孔平均直径下降至56.47 μm,泡孔密度达到了3.917×10⁶个/cm³。而微小密集的泡孔同样能够扩大受力面积,使材料的力学性能得到提升。

关键词: 聚丙烯;三元乙丙橡胶;发泡;三聚氰胺聚磷酸盐;膨胀石墨;阻燃

中图分类号: TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0027-08

MPP/EG Flame Retardant Modified PP/EPDM Foamed Composite

Wu Zhiqiang, Li Mingchao, Wang Yunfei, Shen Chunhui, Gao Shanjun

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : High filling levels of flame retardants can affect the mechanical properties and cellular structure of polypropylene (PP) foamed materials. To produce PP foamed composites with excellent mechanical properties, flame retardancy, and foaming performance, melamine polyphosphate (MPP) and expanded graphite (EG) were employed together to enhance the flame retardancy of PP/ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) foamed composites. The research discovers that at MPP/EG total addition level of 20 phr and MPP:EG mass ratio of 1:1, the vertical burning level of the composite achieves V-0 and the limiting oxygen index is 29.9%. Through thermogravimetric analysis and cone calorimetry, it is found that the residual carbon rate at 800 °C is 13.59%, and the carbon layer is very dense, with the peak heat release rate of the composite reduces to 178.00 kW/m², which is 81.54% lower than that without flame retardant modification. Scanning electron microscope was used for analyzing the cross-section of the samples after flame retardant treatment to observe the internal cell structure of the composite. It is revealed that sample with the best flame retardant effect (MPP/EG total addition of 20 phr and MPP:EG mass ratio of 1:1) has a average cellular diameter of 64.51 μm. To alleviate the impact of flame retardants on the foaming performance of the composite, the MPP/EG total addition is further reduced to 15 phr according to MPP:EG mass ratio of 1:1, and the average cellular diameter decreases to 56.47 μm, while the cellular density increases to 3.917×10⁶ cells/cm³. The small and dense cells can also expand the stress area, improving the mechanical properties of the composite.

Keywords : polypropylene ; ethylene propylene diene monomer rubber ; foaming ; melamine polyphosphate ; expanded graphite ; flame retardant modification

聚合物材料的易燃特性所带来的安全隐患问题,极大地限制了它的应用范围,对聚合物材料进

行阻燃改性,在火灾安全防范上具有重要意义^[1]。聚丙烯(PP)发泡材料是近年来广受关注的材料之

通信作者: 高山俊,博士,教授,主要研究方向为生物大分子改性及阻燃剂合成及应用

收稿日期: 2023-03-30

引用格式: 吴志强,李明朝,王云飞,等. MPP/EG阻燃改性PP/EPDM发泡复合材料[J].工程塑料应用,2023,51(6):27-34.

Wu Zhiqiang, Li Mingchao, Wang Yunfei, et al. MPP/EG flame retardant modified PP/EPDM foamed composite[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 27-34.

一,对比纯PP,发泡PP在保持良好冲击性能、高使用温度及较好耐化学性等优点的同时,解决了PP收缩率的问题,并具有更低的密度,能够有效地节约成本,这使得发泡PP在汽车、建筑、包装、工业等领域具有更大的应用潜力^[2-3]。由于PP熔体强度低的特点,不适合直接发泡,一般可以通过添加弹性体材料提高PP的发泡性能,如三元乙丙橡胶(EPDM),其化学性能稳定且具有长支链,分子链间缠结更加紧密,与PP共混可以增大PP分子链段运动阻力,有效增强PP熔体强度从而提高PP的发泡性能^[4]。然而,PP发泡材料具有易燃特性,它的着火点低,燃烧时温度高,产生的热量大,容易使火势进一步蔓延^[5]。在保障发泡PP有良好泡孔结构的同时提高阻燃性,是扩大PP发泡材料应用范围的有效方法之一^[6]。

最常见的阻燃改性方法的是向PP中加入阻燃剂进行改性,阻燃剂种类很多,从环保因素等方面考虑,含有卤素的阻燃剂在燃烧时会释放有毒气体,故不含卤素的阻燃体系在PP中的应用越来越广泛,而含磷阻燃剂被认为是卤素阻燃剂的最佳替代品之一^[7-8]。聚磷酸铵(APP)和三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)都是常见的磷系阻燃剂,但磷系阻燃剂单独使用时成炭效果不佳,无法形成完整致密的炭层,导致阻燃效果差,一般会和其它阻燃剂复配使用^[9]。除了阻燃性能以外,材料的发泡性能和力学性能同样重要,而较大的阻燃剂用量必然会降低材料的综合性能,因此需要高效阻燃剂之间协同作用来降低阻燃剂用量^[10]。可膨胀石墨(EG)具有高阻燃效率和低成本特性,能够在低添加量下提高聚合物基体的阻燃性。但由于EG的“爆米花效应”会导致炭层结构松散,不能有效发挥炭层的物理防护屏障作用,使阻燃性能降低^[11]。许多研究发现,将EG与磷系阻燃剂结合,可以有效抑制“爆米花效应”,使炭层变得紧密,从而提高阻燃性能^[12]。Yao等^[13]研究了EG与APP在聚氨酯中的协同阻燃作用,固定阻燃剂添加量为20%,当EG:APP质量比为2:1时,阻燃效果最好,其极限氧指数(LOI)值与单独使用20% EG相比提高2.9%,与单独使用20% APP相比提高16.3%,说明EG与APP之间存在协同阻燃效应。

笔者使用MPP和EG对PP发泡复合材料进行阻燃改性,增加阻燃剂成炭能力,促进凝聚相在阻燃中的作用,探究MPP/EG复配体系中两者的配比

和总添加量对材料阻燃性能的影响,以达到使材料在拥有良好阻燃性的同时,还具有优质发泡效果的目的。最后综合材料的发泡效果、阻燃性能和力学强度,得到了最佳的阻燃改性配方。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:工业级,1100NK,中石化泰国分公司;

EPDM:工业级,陶氏4820,广东威林工程塑料有限公司;

低密度聚乙烯(PE-LD):工业级,MB9500,宁波乐金甬兴化工有限公司;

偶氮二甲酰胺(ADC):工业级,上海麦克林生化有限公司;

纳米二氧化硅(SiO_2):分析纯,上海麦克林生化有限公司;

氧化锌(ZnO)、硬脂酸锌(ZnSt):分析纯,阿拉丁工业公司;

MPP:工业级,山东世安化工有限公司;

EG:工业级,青岛岩海碳材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ-30型,南京杰恩特机电有限公司;

密炼机:SU-70型,武汉启恩科技有限公司;

热压机:R-3201型,武汉启恩科技有限公司;

UL-94垂直燃烧仪:PX-03-001型,苏州菲尼克斯质检仪器有限公司;

LOI测定仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

同步热分析仪:STA2500型,德国耐驰公司;

锥形量热仪:CZF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

电子万能试验机:E44.104型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

电子悬臂梁冲击试验机:XJJD-5.5型,承德市考思科学检测有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Zeiss Ultra Plus型,德国蔡司公司。

1.3 试样制备

将PE-LD与ADC混合,采用密炼机制备ADC质量分数为15%的ADC发泡母粒。以质量比为9:1的PP/EPDM作为基体,添加10份的发泡母粒、3份的 SiO_2 以及一定量的热稳定剂 ZnO/ZnSt ,通过双螺

杆挤出机混合制备预发泡前体。通过密炼机将预发泡前体、MPP和EG按照表1的配比混合,制备具有阻燃性能的发泡复合材料。密炼机温度设置为170℃,转速60 r/min,密炼30 min;挤出机各段具体温度分别设置为160, 170, 175, 175, 175, 180, 175℃,机头温度为175℃,主机转速为50 r/min,喂料速度为10 r/min。

表1 MPP/EG阻燃PP发泡体系各组试样原料用量 份

编号	PP	EPDM	发泡剂母粒	SiO ₂	ZnO/ZnSt	MPP	EG
1 [#]	90	10	10	3.0	0.8/0.2	0	0
2 [#]	90	10	10	3.0	0.8/0.2	20	0
3 [#]	90	10	10	3.0	0.8/0.2	15	5
4 [#]	90	10	10	3.0	0.8/0.2	10	10
5 [#]	90	10	10	3.0	0.8/0.2	5	15
6 [#]	90	10	10	3.0	0.8/0.2	0	20
7 [#]	90	10	10	3.0	0.8/0.2	7.5	7.5
8 [#]	90	10	10	3.0	0.8/0.2	5.0	5.0

将密炼机共混得到的材料均匀放置于条型金属模具中,然后置于热压机中,设置温度为185℃,材料软化熔融时开始加压至10 MPa,同时调升温度至195℃,保压5 min后通冷却水降温,温度降至室温后取出,采用特定尺寸的模具,制备出适用的热压发泡样条。

1.4 测试与表征

垂直燃烧试验:具体试验步骤参照GB/T 2408-2008,样条尺寸为130 mm×13 mm×3 mm。

LOI测试:具体测试步骤参照GB/T 2406.2-2009,样条尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

热重(TG)分析:采用同步热分析仪对材料的热稳定性进行测试,在氮气条件下,称取8~10 mg的试样进行测试,测试温度范围为30℃-800℃,升温速率为10℃/min。

锥形量热测试:具体测试步骤参照GB/T 16172-2007,采用锥形量热仪对材料在燃烧时的热释放性能进行表征,试样尺寸为100 mm×100 mm×4 mm。

微观形貌表征:采用SEM观察阻燃改性后材料断面的微观结构,若观测的是燃烧后的炭层结构,则直接将炭层进行表面喷金处理,然后观察。

力学性能测试:拉伸性能按照GB/T 1040.2-2006在室温下以20 mm/min的拉伸速率测试;弯曲性能按照GB/T 1449-2005在室温下以2 mm/min的弯曲速率测试,测试时设置跨距60 mm;冲击性能按照GB/T 1843-2008测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

表2是采用MPP/EG复配阻燃改性PP发泡复合材料的垂直燃烧等级和LOI测试结果。由表2可以清楚地看到改性后的发泡材料的阻燃性能有显著提升,特别是当MPP:EG质量比为1:1和1:3时,发泡复合材料的垂直燃烧等级达到了V-0级别,LOI也分别为29.9%和28.4%。即使单独添加20份的EG时,材料的阻燃等级也达到了V-1级,说明EG对制备的发泡复合材料有良好的阻燃效果。单独使用EG时的阻燃性能比MPP/EG协效改性时有所降低。这是因为膨胀后的炭层之间粘结力不足,无法形成致密、坚固的炭层附着于材料表面,甚至会在燃烧时如同爆米花一样地“炸开”,出现“飞灰”现象。产生的轻质“飞灰”会飘浮于空中,造成人体呼吸道感染,同时降低材料的阻燃性能。而添加MPP后,不仅能保存EG的成炭特点,而且MPP在燃烧时也能释放出不可燃气体来稀释氧气的浓度,从而提高阻燃性能。更重要的是MPP生成的聚磷酸类的粘稠状物质可以增强EG生成的蓬松炭层,让炭层更加致密坚固^[14]。

表2 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料的阻燃性能

编号	MPP用量/份	EG用量/份	垂直燃烧等级	LOI/%
1 [#]	0	0	—	16.6
2 [#]	20	0	—	22.4
3 [#]	15	5	V-1	27.4
4 [#]	10	10	V-0	29.9
5 [#]	5	15	V-0	28.4
6 [#]	0	20	V-1	26.5
7 [#]	7.5	7.5	V-1	27.0
8 [#]	5	5	V-2	23.1

注:—表示材料未能通过垂直燃烧测试。

在实际试验中,由于EG粒径较大(150~180 μm),密度相对于复合材料也较高,对材料的发泡会有一定负作用,所以过多的添加会造成材料质量增加、发泡效果恶化、力学性能降低、燃烧时仍有“飞灰”等问题。由此可以认为达到V-0等级的试样中,4[#]试样(MPP:EG质量比为1:1)的综合性能最佳。为进一步减少阻燃剂的添加,从而降低成本和保存更好的力学性能,固定MPP与EG的质量比,改变复配阻燃剂的总添加量(分别为15份、10份,对应表1的7[#]和8[#]试样)对发泡材料进行改性,垂直燃烧试验和LOI测试的结果也列于表2。结果显示,当复配阻燃剂总添加量为15份时,虽然比起20份时

离火自熄的效果略有不足,但阻燃发泡复合材料的阻燃等级仍保持在V-1级别。当阻燃剂总添加量继续减少时,材料的阻燃性能开始急剧下降并产生熔滴,因为低添加量的阻燃剂无法快速生成足够的凝聚相和炭层包覆在材料表面,导致燃烧时发生滴落,同时气相阻燃作用也有所削弱。当阻燃剂总添加量低于10份时,材料未能通过垂直燃烧测试。

2.2 热稳定性能

图1和图2分别是不同质量比的MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料的TG图和一阶微分(DTG)图,表3是具体的热稳定性能数据,其中 $T_{-5\%}$ 表示失重5%时的温度, $T_{\max}$ 表示失重速率最大时的温度, $D_{\max}$ 表示最大失重速率值(无负号)。综合图1、图2和表3可以看出,所有材料在200~210℃左右有微小的失重,这刚好对应发泡剂ADC分解的温度。未阻燃的试样的 $T_{-5\%}$ 为426.8℃,比阻燃改性后的试样高很多。这是因为试样中的阻燃剂提前分解生成气体和凝聚相物质为阻燃做准备。此外,加入EG后,阻燃试样的 $T_{-5\%}$ 随着EG用量的增加不断降低,说明EG比MPP分解温度更低。相比之下,失重速

率最大时对应的温度差别不大,但阻燃改性后试样的最大失重速率有明显的下降,说明阻燃改性显著缓解了材料的分解过程,阻止了燃烧的蔓延。当EG用量为10份时,最大失重速率降低至16.23%/min,之后再增加EG用量,其降幅开始减少,说明当MPP:EG质量比为1:1时,两者已经开始有良好的协同阻燃效应。当EG用量继续增加时,可能生成的炭过多,MPP无法分解足够的有机凝聚相来粘接炭层,此时虽然残炭多但不够致密,减弱了阻燃效果,这也和上一节中的燃烧性能所对应。从800℃的残炭率也可以看出这一规律:EG用量为10份时,相比于未加EG的试样,残炭率提升明显,达到13.59%,当EG用量超过10份后,残炭率基本保持不变,只添加20份的EG,虽然600℃之后的残炭率最高,但在接近800℃时残炭率也开始快速下降(如图1所示),最后与EG用量为10份的残炭率(13.59%)相差不大。

2.3 热释放性能

阻燃性能和热稳定性能测试结果表明,阻燃剂总添加量为20份且MPP:EG质量比为1:1时材料(4[#])的阻燃效果最佳,为此挑选更有代表性的部分试样进行锥形量热测试,包括作为对照组的1[#]未阻燃试样、2[#]只添加MPP的试样和6[#]只添加EG的试样,阻燃效果最佳的4[#]试样,以及降低阻燃剂总添加量的7[#]试样。

对上述MPP/EG阻燃试样进行锥形量热测试后的热释放速率和热释放总量随时间的变化情况分别如图3和图4所示,具体数据列于表4。从图3和图4可以看出,通过阻燃改性发泡复合材料的热释放速率和热释放总量均有明显下降。单独使用MPP或EG时阻燃效果稍差,热释放速率峰值从964.27 kW/m²分别降至527.84 kW/m²和539.29 kW/m²,热释放总量从112.56 MJ/m²分别下降至108.43 MJ/m²和96.01 MJ/m²。然而当采用EG和MPP复配

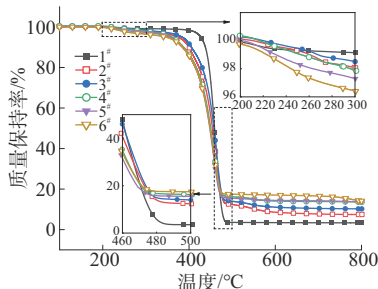


图1 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料的TG图

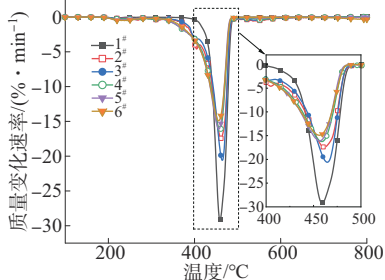


图2 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料的DTG图

表3 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料的热稳定性能数据

编号	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$D_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	800℃残炭率/%
1 [#]	426.8	458.8	29.22	3.33
2 [#]	373.8	461.3	17.44	7.44
3 [#]	383.4	464.9	20.60	10.25
4 [#]	359.3	458.7	16.23	13.59
5 [#]	353.6	456.1	16.12	13.78
6 [#]	345.7	456.3	14.92	14.14

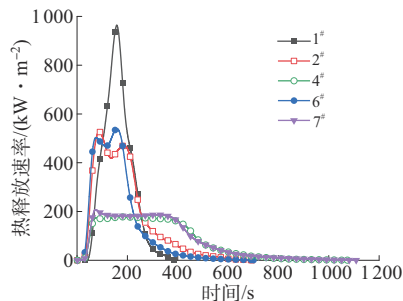


图3 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料的热释放速率曲线

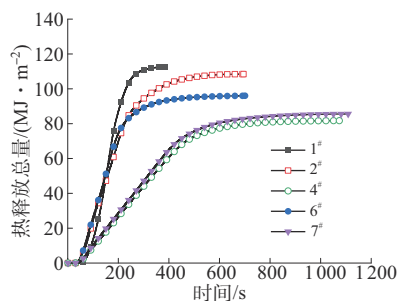


图4 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料的热释放总量曲线

表4 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料的锥形量热数据

编号	热释放率峰值/ (kW·m ⁻²)	热释放速率峰值 对应时间/s	热释放总量/ (MJ·m ⁻²)
1 [#]	964.27	158	112.56
2 [#]	527.84	88	108.43
4 [#]	178.00	163	81.73
6 [#]	539.29	157	96.01
7 [#]	207.36	74	85.56

后,阻燃效果得到显著提升,当阻燃剂的总添加量为20份时,材料的热释放速率峰值从964.27 kW/m²降为178.00 kW/m²,比未改性前低了81.54%,热释放总量也从112.56 MJ/m²减少至81.73 MJ/m²,成功地抑制了燃烧行为。同时在MPP与EG复合体系下进一步减小阻燃剂总添加量至15份,此时的热释放速率峰值和热释放总量分别为207.36 kW/m²和85.56 MJ/m²,虽比4[#]试样有所增加,但数值仍然远低于单组分阻燃剂,说明适当减少阻燃剂总添加量,MPP与EG仍具有良好的协同阻燃效果。这和前文阻燃性能测试结果相照应,其内部原因也在前文中提到,在此不再赘述。值得一提的是,虽然有持续的热源供应,阻燃剂的加入明显有效压制住火势的爆发,稳定材料的放热速率,相对应的是延长了燃烧持续的时间,这说明了阻燃剂在燃烧中起到连续抑制效果^[15],可以有效减缓火势,减少火灾带来的各种损失。

2.4 炭层形貌

挑选了MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料体系中比较有代表性的部分试验组(2[#],4[#],6[#],7[#]),研究其燃烧后的残炭形貌。图5是以上4组MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料试样LOI测试后的表现炭层。观察图5燃烧炭层,图5a的2[#]试样只添加了MPP,其炭层厚度明显低于其它试样,但肉眼观察炭层表面较为平整光滑,能够有效包覆住燃烧残留物,以此隔绝氧气,减缓热量传递和减少熔滴的产生^[16]。图5b显示,当引入EG时,炭层结构发生了明显的改变。由于EG受热急剧膨胀,材料燃烧时熔

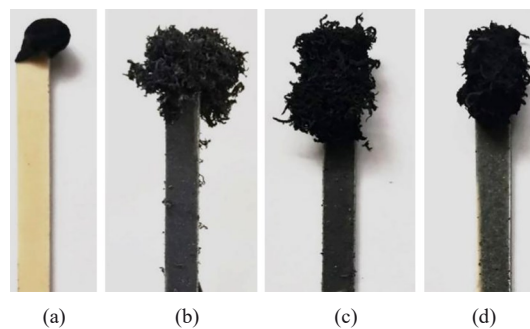
a—2[#]试样; b—6[#]试样; c—4[#]试样; d—7[#]试样

图5 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料在LOI测试后的表现炭层

体无法支撑成倍体积的增加而“胀开”形成蠕虫状的炭层结构^[17]。在单独使用20份EG改性时,因为残炭太多,燃烧时材料如同“爆米花”一样炸开,加上炭层间没有足够的粘附力,大量残炭从材料上脱离飞出,形成飞灰飘浮于空气中,对人体的呼吸系统带来严重威胁。当EG与MPP共用时,MPP燃烧形成的黏态物质能有效固定蓬松的炭层,让炭层更加致密,进一步提升阻燃性能,这也是垂直燃烧性能达到V-0级的重要原因。但是当MPP和EG总添加量减少到15份时,虽然残炭的量减少了一部分,但是炭层依然能够完整覆盖燃烧材料,保证良好的阻燃性能。

图6是添加20份MPP(2[#]),20份EG(6[#])和10份MPP/10份EG(4[#])三组试样燃烧后的炭层微观形貌。由图6a可知,单独采用MPP对发泡复合材料改性时,其燃烧后的炭层较松散,可以看出炭层是由如同“云层”一样的小块堆积而成,块与块之间存在较大的缝隙,这些缝隙成为了空气的运输通路,在

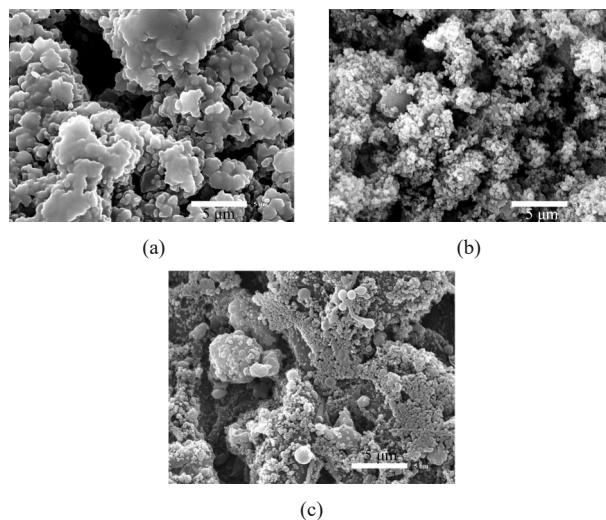
a—2[#]试样; b—6[#]试样; c—4[#]试样

图6 MPP/EG阻燃改性PP发泡复合材料燃烧后的炭层SEM图(×5 000)

材料燃烧时,虽然有炭层的包覆但无法完全隔绝氧气,所以单独采用MPP改性时,阻燃效果并不显著。由图6b可知,单独使用EG改性时,炭层十分蓬松,其上有许多“爆米花”状的小块残炭,虽然残炭之间堆积较为密集使炭层上的缝隙较少,但仍能作为空气和燃料的连接通道,无法阻隔火焰燃烧。由图6c可知,采用MPP/EG阻燃改性后的试样燃烧炭层出现了明显的不同,其在宏观上为蓬松的蠕虫状结构,但从微观形貌中发现,蠕虫状残炭结构的表面都十分致密。单独的EG燃烧后炭层高度膨胀,材料表面只是生成鳞片状疏松的多孔炭层,但是与MPP共用时,有机类的MPP分解生成的聚磷酸酯类给炭层提供了足够的粘结力。

2.5 力学性能

表5是不同比例的MPP/EG复配阻燃改性PP发泡复合材料的拉伸、弯曲和冲击性能数据。当固定阻燃剂总添加量为20份时,随着EG用量的增加,阻燃改性后的发泡复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均降低,这可能是EG的加入使复合材料分散性变差,劣化了泡孔结构,但EG用量对断裂伸长率的影响较小,单独添加20份EG,断裂伸长率较MPP/EG阻燃改性的材料还有所提升。为了探究是泡孔结构还是基体所导致的性能变差,加做了一组10份MPP/10份EG改性未发泡复合材料的对照组。结果发现其拉伸强度只有18.51 MPa,弯曲强度也仅为28.1 MPa,冲击强度为16.61 kJ/m²,未发泡材料的拉伸和弯曲强度竟然远低于发泡对照组。笔者对这种反常的现象进行探究,通过对弯曲断面(图7)的观察,发现虽然没有加入发泡剂,但是在材料的内部依然含有较多的大孔结构。这种直径约为500 μm的大孔无疑成为了材料内部的缺陷,减小实际受力面积的同时还造成应力的集中,导致力学性能大幅降低^[18]。出现这种现象的原因可能是EG在进行材料共混和成型加工的时候,在加工温度下

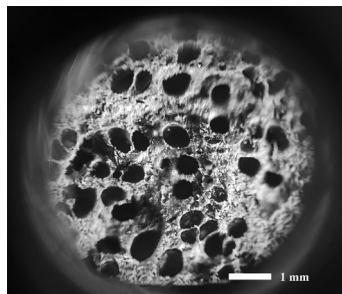


图7 10份MPP/10份EG改性未发泡复合材料弯曲断面

已经受热膨胀,由于只有热压机的外压,材料内部有充足的空间让其生长形成了劣质大孔结构。而添加了发泡剂的复合材料,发泡剂的分解使得内部形成数量极大的气泡核,这会让材料内部形成内压,泡孔自行长大的同时会互相挤压,防止泡孔过度发育,直至与外部压力平衡得到良好的微孔结构,使材料力学性能得到一定提升。另外,如进一步减少阻燃剂总添加量发现,总添加量为15份的7[#]试样的力学性能要高于同MPP/EG质量比下的总添加量为20份的4[#]试样。这一方面是因为阻燃剂总添加量降低减少了对材料力学性能的不利影响,另一方面,7[#]试样的泡孔结构优于4[#]试样,能够进一步提升材料总体的力学性能。再进一步减少阻燃剂总添加量,虽然8[#]试样的弯曲、冲击强度及断裂伸长率继续提升,但拉伸强度下降,甚至低于4[#]试样,且阻燃性能较差,表明阻燃剂总添加量应维持在一个合适的范围内。

2.6 发泡性能

通过对PP发泡复合材料进行阻燃改性,材料的阻燃性能有了明显的提升。但是笔者研究的目的是研制出可应用于实际的轻质发泡材料,所以在保证材料有足够阻燃性能的同时也必须兼顾其发泡效果,故着重分析了1[#],2[#],4[#],6[#],7[#]试样的发泡情况。

图8是采用不同阻燃体系改性后PP发泡复合材料2[#],4[#],6[#],7[#]试样的断面微观形貌,表6为1[#],2[#],4[#],6[#],7[#]试样的发泡性能相关数据。结合图8及表6的数据可以看出,材料的密度不仅和材料组分有关,发泡的好坏对密度影响也很大。单独使用MPP改性时,MPP粉末对材料的泡孔结构影响较小,泡孔的平均直径比未阻燃时略有增大。说明MPP与材料有良好的相容性且能够较均匀地分散于发泡材料中。当单独添加EG之后,其泡孔结构却明显劣化,不仅泡孔的平均直径增加到了87.43 μm,泡孔密度也急剧下降,低至4.116×10⁵个/cm³。这样稀

表5 MPP/EG阻燃改性发泡复合材料的力学性能

编号	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
1 [#]	27.31	15.28	35.9	24.29
2 [#]	21.38	7.97	32.0	14.67
3 [#]	22.39	7.32	30.9	12.66
4 [#]	21.98	7.44	30.2	11.98
5 [#]	19.36	7.39	29.6	11.13
6 [#]	18.79	8.38	29.1	11.38
7 [#]	22.21	8.97	31.6	15.77
8 [#]	20.37	9.21	33.8	16.65

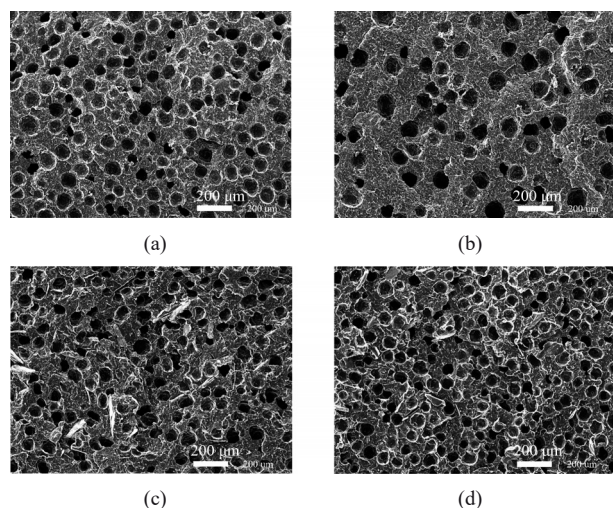
a—2[#]试样; b—6[#]试样; c—4[#]试样; d—7[#]试样

图8 不同阻燃体系改性后PP发泡复合材料的断面SEM图

表6 不同阻燃体系改性后PP发泡复合材料的发泡性能数据

编号	阻燃体系	表观密度/ (g·cm ⁻³)	泡孔平均直 径/μm	泡孔密度/ (个·cm ⁻³)
1 [#]	无	0.526	54.39	3.201×10 ⁶
2 [#]	20份MPP	0.725	62.38	3.095×10 ⁶
4 [#]	10份MPP/10份EG	0.737	64.51	2.643×10 ⁶
6 [#]	20份EG	0.873	87.43	4.116×10 ⁵
7 [#]	7.5份MPP/7.5份EG	0.711	56.47	3.917×10 ⁶

疏的大孔结构,不仅显著增大了复合材料的密度,达到了0.873 g/cm³,还会降低材料的力学性能,这也与前文力学性能的测试结果相符合。另外,当单独加入EG改性时,泡孔之间的间隙变小从而增加了泡孔的密度。当MPP和EG总添加量为20份时,对应的4[#]试样泡孔直径为64.51 μm,较单独添加EG的6[#]试样下降明显,但略高于单独添加MPP的2[#]试样,泡孔密度为2.643×10⁶个/cm³,低于2[#]试样,观察图8c发现,材料中分散着粒径较大的EG碎片,致使部分泡孔变形、坍塌甚至破坏,这也会对其材料力学性能造成影响,如弯曲强度和冲击强度低于泡孔结构更加均匀的2[#]试样。但当阻燃剂总添加量为15份时,虽然材料里面依然含有EG碎片,但是材料的泡孔结构变得很小,如图8d所示,而且其泡孔的平均直径也降低至56.47 μm,这几乎达到了未阻燃改性的发泡效果,泡孔密度更是明显增大为3.917×10⁶个/cm³,超过了未阻燃时的材料泡孔密度。这可能是在发泡成型的过程中,发泡剂分解形成气泡核的同时,EG也随之膨胀,在泡孔生长的过程中,EG的膨胀增加了泡孔与泡孔之间的内应力,使得泡孔间相互挤压的力变大,减小了泡孔直径。同时少量的MPP也充当了部分成核剂的作用,与SiO₂形成了

不同粒径的成核剂梯度,能够有效防止无机粒子的团聚,从而诱发更多的气泡成核,使得泡孔的数量有所增加。

3 结论

(1)采用EG和MPP进行复配时,发现EG的加入对PP发泡复合材料的阻燃性能提高十分明显,但其阻燃性能不随EG添加量的增加呈线性规律,而是先升高后下降,在阻燃剂总添加量为20份且MPP和EG的质量比为1:1时,垂直燃烧等级达到V-0级,此时LOI为29.9%,说明EG和MPP之间有了良好的协效作用。在此配比下,800℃下残炭率为13.59%,炭层非常致密,材料的热释放速率峰值降至178.00 kW/m²,比未阻燃改性前低了81.54%,热释放总量也减少至81.73 MJ/m²。

(2)通过对PP发泡复合材料力学性能的测试发现,加入EG后,随着EG添加量的增加,发泡复合材料的力学性能不可避免地下降。为减小材料力学性能的劣化,固定MPP和EG的质量比为1:1,降低阻燃剂的总添加量,发现随着总添加量的减小,力学性能得到有效改善,不过其阻燃性能也有所降低,难以达到力学性能和阻燃性能兼得的效果。在总添加量为15份时,材料的阻燃等级依然能够达到V-1等级,LOI为27.0%,足够满足生活应用中大部分的阻燃要求。

(3)通过SEM对泡孔的形态和孔径进行了观察,发现10份MPP和10份EG组合的泡孔平均直径为64.51 μm,相对于单独添加EG的试样其泡孔直径有明显下降。并且当阻燃剂总添加量进一步下降为15份时,其泡孔平均直径进一步下降到56.47 μm,泡孔直径分布也更加集中且往小尺寸方向移动,泡孔密度达到了3.917×10⁶个/cm³,甚至超过了未阻燃的发泡材料。

参考文献

- [1] 王建斌,王若磊.聚丙烯的阻燃改性及性能研究[J].山东化工,2022,51(18):36-39.
Wang Jianbin, Wang Ruolei. Flame retardant modification and properties of polypropylene[J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(18):36-39.
- [2] 胡书浩,刘士强,白绘宇.聚丙烯的阻燃改性及其用于包装材料的研究进展[J].塑料包装,2022,32(4):1-9,24.
Hu Shuhao, Liu Shiqiang, Bai Huiyu. Research progress of flame-retardant modification of polypropylene and its application in packaging materials[J]. Plastic Packaging, 2022, 32(4):1-9, 24.
- [3] Li Depeng, Li Chixiang, Jiang Xiulei, et al. Synergistic effects of

- intumescent flame retardant and nano- CaCO_3 on foamability and flame-retardant property of polypropylene composites foams[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2018, 54(3):615–631.
- [4] 程实,胡凌骁,丁玉梅,等. PP/EPDM/滑石粉微孔发泡复合材料的制备和性能[J]. *塑料*, 2014, 43(5):75–77, 74.
Cheng Shi, Hu Lingxiao, Ding Yumei, et al. Preparation and properties of microcellular PP/EPDM/talc composite materials[J]. *Plastics*, 2014, 43(5):75–77, 74.
- [5] Moustafa H, Youssef A M, Nour M A. Investigation of morphology, mechanical, thermal and flame retardant properties of an EVA/EPDM blend by combination of organoclay with Na^+ -tripolyphosphate[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(43):36 467–36 474.
- [6] Zhao Wenjing, Kundu C K, Li Zhiwei, et al. Flame retardant treatments for polypropylene: Strategies and recent advances[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106382.
- [7] Kim Y, Lee S, Yoon H. Fire-safe polymer composites: Flame-retardant effect of nanofillers[J]. *Polymers*, 2021, 13(4). DOI: 10.3390/polym13040540.
- [8] Lu Lingang, Guo Nan, Qian Xiaodong, et al. Thermal degradation and combustion behavior of intumescent flame-retardant polypropylene with novel phosphorus-based flame retardants[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(10). DOI:10.1002/app.45962.
- [9] 马立群,肖添远,孟爽,等. 磷系阻燃剂在常用塑料中的应用进展[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(11):136–139.
Ma Liqun, Xiao Tianyuan, Meng Shuang, et al. Application progress of phosphorous flame retardant in common plastics[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(11):136–139.
- [10] Liu Quanyi, Wang Donghui, Li Zekun, et al. Recent Developments in the flame-retardant system of epoxy resin[J]. *Materials*, 2020, 13(9). DOI:10.3390/ma13092145.
- [11] Cheng Zhou, Liao Duijun, Hu Xiaoping, et al. Synergistic fire retardant effect between expandable graphite and ferrocene-based non-phosphorus polymer on polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 178. DOI:10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109201.
- [12] Bai Gang, Guo Chuigen, Li Liping. Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 50:148–153.
- [13] Yao Weiguo, Zhang Dongyang, Zhang Yixin, et al. Synergistic flame retardant effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate in water-blow polyurethane foam[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 2019. DOI: 10.1155/2019/6921474.
- [14] Zhang Xiang, Zhang Fan. Application of a novel P-N intumescent flame retardant to polypropylene[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 550–553:724–727.
- [15] 郭垂根,陈永祥,白钢,等. 改性炭黑/膨胀石墨/聚磷酸铵阻燃木塑复合材料的性能研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(8):68–73.
Guo Chuigen, Chen Yongxiang, Bai Gang, et al. Study on performance of flame retarded wood plastic composites with modified carbon black (M-CB)/expandable graphite (EG)/ammonium polyphosphate (APP)[J]. *Materials Reports*, 2015, 29(8):68–73.
- [16] Wang Gang, Li Wenzhi, Bai Shibing, et al. Synergistic effects of flame retardants on the flammability and foamability of PS foams prepared by supercritical carbon dioxide foaming[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(5):9 306–9 315.
- [17] Xu Ling, Liu Xuan, An Zhenhua, et al. EG-based coatings for flame retardance of shape stabilized phase change materials[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 161:114–120.
- [18] Shi Zhiyuan, Yu Ronghua, Lou Shenhui, et al. A new strategy for constructing polypropylene composite foams with excellent ablation resistance and flame retardancy[J]. *Polymer*, 2022, 251. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124940.