

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.010

焦磷酸哌嗪类阻燃剂阻燃 PLA 性能

吕强^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院科聚孚新材料有限责任公司, 重庆 400037; 2. 重庆市高性能工程塑料工程技术研究中心, 重庆 400037)

摘要: 为研究自制的焦磷酸哌嗪类阻燃剂 (FR-1420) 对聚乳酸 (PLA) 的阻燃效果及阻燃机理, 添加不同含量的 FR-1420 阻燃 PLA, 采用垂直燃烧、极限氧指数 (LOI)、热重 (TG) 分析、锥形量热 (CCT)、扫描电子显微镜 (SEM) 等测试手段对复合材料的性能进行了系统分析。结果表明, FR-1420 质量分数为 15% 时, 可使 PLA 的 LOI 提高至 31%, 垂直燃烧测试后样条表面形成致密的膨胀炭层, 阻燃等级达到 V-0 级; TG 结果表明, 无卤阻燃 PLA 与纯 PLA 的热分解过程相似, 但残炭率大幅度提高; CCT 结果表明, FR-1420 可以有效地降低 PLA 的火灾危险性, 当 FR-1420 质量分数达到 15% 时, 热释放速率峰值和总热释放速率分别降低至 123 kW/m² 和 22 MJ/m², 降低幅度分别为 54% 和 50%, 同时减缓了质量损失; 残炭的 SEM 分析发现, FR-1420 通过催化 PLA 形成封闭蜂窝状连续膨胀炭层, 抑制可燃气体的挥发、隔绝氧气与热量的传递, 从而达到优异的阻燃效果。

关键词: 聚乳酸; 无卤阻燃; 膨胀成炭; 热降解; 火灾危险性

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0055-05

Properties of Piperazine Pyrophosphate Flame Retardants using in PLA

Lyu Qiang^{1, 2}

(1. Chongqing Copolyforce New Material Co., Ltd., China Coal Technology and Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China; 2. Chongqing Engineering Technology Research Center of High Performance Engineering Plastics, Chongqing 400037, China)

Abstract : In order to study self made the flame retardance and mechanism of piperazine pyrophosphate flame retardant on polylactic acid (PLA), different contents of homemade flame retardant FR-1420 were added to flame retardant PLA. The properties of the composites were systematically analyzed by vertical burning test, limiting oxygen index (LOI), thermogravimetric (TG) analysis, cone calorimetric test (CCT) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that when FR-1420 is added 15%, the LOI reaches 31% and vertical burning reaches V-0 grade. TGA shows that the thermal decomposition process of halogen-free flame retardant PLA is similar to pure PLA, but the carbon residue content is greatly increased at 700℃. CCT results show that FR-1420 can effectively reduce the fire risk of PLA. When the addition amount of FR-1420 reaches 15%, the peak heat release rate and total heat release rate reduces to 123 kW/m² and 22 MJ/m², respectively, reduces by 54% and 50%. At the same time, the mass loss is slowed down. Moreover, SEM shows that FR-1420 catalyzes PLA to form a closed honeycomb continuous expansion carbon layer, which inhibits the volatilization of combustible gas and isolated the transfer of oxygen and heat, thus achieving excellent flame retardant effect.

Keywords : polylactic acid ; halogen-free ; expansion carbon layer ; thermal degradation ; fire risk

塑料制品具有许多特有的优异性能, 比如质轻, 化学性稳定, 不会锈蚀, 耐冲击性好, 透明性和耐磨耗性好, 绝缘性好, 导热性低, 着色性好, 加工成本低, 取材容易等, 从问世以来就受到人们的青睐, 短短几十年的时间就已经渗透到工业及生活的各个领域, 成为人类不可或缺的材料之一。但是由于绝大

部分塑料不易降解, 给环境带来了严重的影响, 造成了触目惊心的“白色污染”。

针对日益严重的环境问题, 2020 年 1 月国家发改委发布最严“限塑令”的《关于进一步加强塑料污染治理意见》, 可以预见在未来不可降解塑料制品会逐步减少使用。采用生物降解材料代替聚乙烯

通信作者: 吕强, 助理研究员, 主要从事功能化高分子材料加工改性、全生物降解材料、阻燃剂及抗静电剂的合成等研究开发工作

收稿日期: 2022-01-16

引用格式: 吕强. 焦磷酸哌嗪类阻燃剂阻燃 PLA 性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):55-59.

Lyu Qiang. Properties of piperazine pyrophosphate flame retardants using in PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):55-59.

(PE)、聚丙烯(PP)等难降解材料,是解决“白色污染”的重要方案^[1-2]。目前市场上最受关注的生物降解材料主要是聚乳酸(PLA), PLA 不仅以可再生资源为原料、具有完全生物可降解性,而且具有良好的机械加工性能,能够进行各种成型加工,如挤出、制膜、注塑、吹塑、纤维成型等,目前已经在包装、服装、纺织、无纺布、农林业、医疗卫生用品等领域得到广泛应用^[3-6]。经过改性的 PLA 材料还可以取代传统工程塑料应用于 IT、电子电器、汽车等行业。然而, PLA 存在着与绝大多数高分子材料相同的弊病就是易燃,极限氧指数(LOI)只有 19%,在垂直燃烧测试中也没有级别,为了进一步扩大 PLA 的应用范围,必须对其进行阻燃改性^[7-9]。

近年开发的焦磷酸哌嗪类阻燃剂具有阻燃效率高、耐热性能好、耐水性能佳、密度轻、白度高、不易析出等优点,广泛应用在 PP, PE, 热塑性弹性体、尼龙等高分子材料中^[10-11]。苏淑倩等^[12]采用焦磷酸哌嗪(PAPP)与聚磷酸三聚氰胺(MPP)按质量比为 2 : 1 复合,复配阻燃剂质量分数为 26%,阻燃 PP 复合材料的 LOI 提高至 35.5%,通过 UL94 V-0 级。胡志^[13]以焦磷酸哌嗪类复配阻燃剂阻燃 PE,当阻燃剂质量分数分别达到 28% 和 30% 时,PE 材料的阻燃等级分别达到 UL94 的 V-0 级和通过 MT113-1995《煤矿井下用聚合物制品阻燃抗静电性通用试验方法和判定规则》中的酒精喷灯试验。苏俊业等^[14]以焦磷酸哌嗪系阻燃剂阻燃热塑性弹性体树[PE/聚烯烃弹性体(POE)/乙烯-乙酸乙烯酯(EVAC)],阻燃剂质量分数达到 25% 时,复合材料的 LOI 达 27.4%,垂直燃烧等级可达到 UL94 V-0 级,同时阻燃材料韧性保持较好。许肖丽等^[15]以 PAPP, MPP 以及蒙脱土(MMT)三组分复配阻燃 PA6,阻燃剂质量分数为 30% 时, LOI 为 39.5%,垂直燃烧等级达到 UL94 V-0(1.6 mm) 级。笔者采用自制阻燃剂 FR-1420 阻燃 PLA,研究复合材料的阻燃性能、热降解行为、火灾危险性以及阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA : REVODE110, 浙江海正生物材料股份有限公司;

无卤阻燃剂 FR-1420 : 将 PAPP, MPP 和其它助剂按质量比为 60 ~ 65 : 30 ~ 35 : 3 ~ 5 的配比加入高速混合机中混合 5 ~ 8 min 制得, 自制;

抗氧剂 1010 与抗氧剂 168 : 两种抗氧剂按

1 : 1 复配, 市售。

1.2 设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市曙光机械厂;

双螺杆挤出机: TSD-35 型, 主机长径比 52, 南京奥宇机械有限公司;

注塑机: M-90 型, 宁波海天塑机集团有限公司;
垂直燃烧测试仪: TTec-GBT2408 型, 泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

LOI 分析仪: TTec-GBT2406-1 型, 泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

热重(TG)分析仪: TG 209 F1 型, 德国 NETZSCH 公司;

锥形量热仪: TTec-GBT16172 型, 泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM) : INSPECT F 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

实验时, 按表 1 的配比将 PLA、阻燃剂及抗氧剂混合均匀。然后在双螺杆挤出机中挤出造粒, 各区段温度控制在 170 ~ 190 ℃, 机头温度为 170 ℃, 螺杆转速为 280 r/min。将所得粒料在 80 ℃ 下干燥 6 h, 经注塑机注塑成标准试样。

表 1 无卤阻燃 PLA 配方

样品编号	PLA-R110	FR-1420	% 抗氧剂
PLA-01	100	0	0.3
PLA-SFR01	95	5	0.3
PLA-SFR02	90	10	0.3
PLA-SFR03	85	15	0.3

1.4 性能测试

垂直燃烧性能按 GB/T 11020-2005 测试, 试样尺寸 130 mm × 13 mm × 3.2 mm ;

LOI 按 GB/T 2406-2009 测试, 试样尺寸 130 mm × 6.5 mm × 3.2 mm ;

TG 分析: 升温速率为 10 ℃ /min, 加热范围为 40 ~ 700 ℃, 氮气气氛, 气体流速均为 60 mL/min ;

锥形量热测试: 辐照强度为 35 kW/m², 样品尺寸为 100 mm × 100 mm × 3 mm ;

SEM 测试: 观察锥形量热燃烧得到的残炭表面形貌, 加速电压为 10 kV。

2 结果与讨论

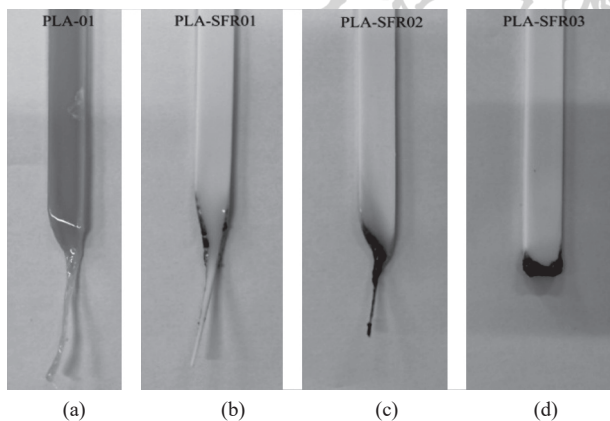
2.1 垂直燃烧和 LOI 测试

添加不同含量 FR-1420 阻燃 PLA, 测试其 LOI 及垂直燃烧级别, 结果列于表 2。由表 2 数据可看出,

阻燃剂 FR-1420 对于提高 PLA 阻燃性能具有显著的效果,当 FR-1420 的质量分数为 5%、10% 和 15% 时,LOI 由纯 PLA 的 19% 分别提高至 23%、26% 和 31%。在垂直燃烧测试中纯 PLA 供火后会一直燃烧,燃烧级别为无级别,由无卤阻燃 PLA 垂直燃烧测试后的照片(图 1)可看出,会产生严重的熔滴现象,并没有任何炭层产生;当 FR-1420 质量分数为 5% 时,第一次供火后迅速熄灭,燃烧后的样条表面出现明显的炭层,很好地抑制了熔滴现象,但是第二次供火后熄灭时,由于炭层致密度不够,会滴落引燃脱脂棉,故达到 V-2 级;从图 1 发现 PLA 复合材料样条燃烧后所形成的炭层含量随着阻燃剂添加量的增加而增加,当阻燃剂质量分数增至 15% 时,两次供火后均迅速熄灭,并形成致密膨胀炭层,无熔滴现象,达到 V-0 级。因此,可以推断 FR-1420 阻燃 PLA 主要是通过燃烧后在基材表面形成致密的炭层隔绝氧气、抑制燃烧,达到阻燃效果。

表 2 无卤阻燃 PLA 垂直燃烧及极限氧指数测试数据

样品编号	LOI/%	垂直燃烧	是否熔滴
PLA-01	19	无级别	是
PLA-SFR01	23	V-2	是
PLA-SFR02	26	V-2	是
PLA-SFR03	31	V-0	否



a—PLA-01 ; b—PLA-SFR01 ; c—PLA-SFR02 ; d—PLA-SFR03

图 1 无卤阻燃 PLA 垂直燃烧后残炭照片

2.2 热降解行为分析

图 2 为 TG 及热失重速率 (DTG) 曲线,相关数据列于表 3 中。通过对比曲线发现,无卤阻燃 PLA 与纯 PLA 的热分解过程相似,主要失重均发生在 300 ~ 400 °C;FR-1420 的加入一定程度上促进 PLA 提前降解,纯 PLA 的初始分解温度(材料失重 5% 时)为 343 °C,FR-1420 添加量分别为 5%、10%、15% 时,初始分解温度分别降至 337、328 °C 和 326 °C,降低幅度不是很大;阻燃 PLA 和纯 PLA

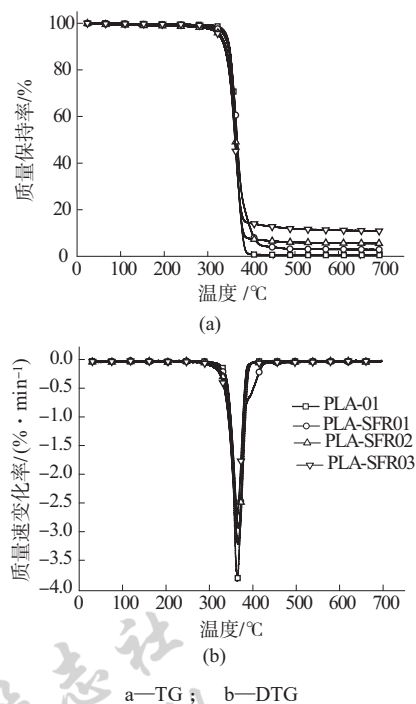


图 2 无卤阻燃 PLA 的 TG 及 DTG 曲线

表 3 无卤阻燃 PLA 的 TG 测试数据

样品编号	初始分解温度 / °C	最大分解温度 / °C	最大失重速率 / (% · min ⁻¹)	残炭率 / %
PLA-01	343	365	3.8	0.5
PLA-SFR01	337	367	2.9	2.9
PLA-SFR02	328	365	3.2	5.5
PLA-SFR03	326	362	2.7	10.9

最大分解温度均维持在 360 ~ 370 °C,说明阻燃剂 FR-1420 在 PLA 体系中的耐热性较好。纯 PLA 在 700 °C 下基本没有残炭剩余,随着阻燃剂的加入,残炭率也逐渐增加,当 FR-1420 质量分数为 15% 时,残炭率提高至 10.9%,说明阻燃剂 FR-1420 加入具有催化 PLA 成炭的功能,提高了基材在固相中的残留,更好地发挥凝聚相阻燃作用。

2.3 热释放速率及总热释放速率

锥形量热仪是消防测试领域最重要的实验室规模的测试仪器,可以帮助消防安全工程师及研究人员对材料的燃烧行为进行定量分析^[16-17]。图 3 是锥形量热测试的无卤阻燃 PLA 及纯 PLA 的热释放速率(HRR)、总热释放速率(THR)以及质量损失(ML) 随时间的变化曲线,相关数据列于表 3。由图 3a 可知,纯 PLA 点燃后 HRR 急剧上升,短时间内达到较高值,峰值 HRR (PHRR) 高达 269 kW/m²。当阻燃剂 FR-1420 在 PLA 中的添加量较低时,其热释放并未得到明显抑制,添加质量分数 5% 的 FR-1420 的 PLA 的 PHRR 仅降至 266 kW/m²,与纯

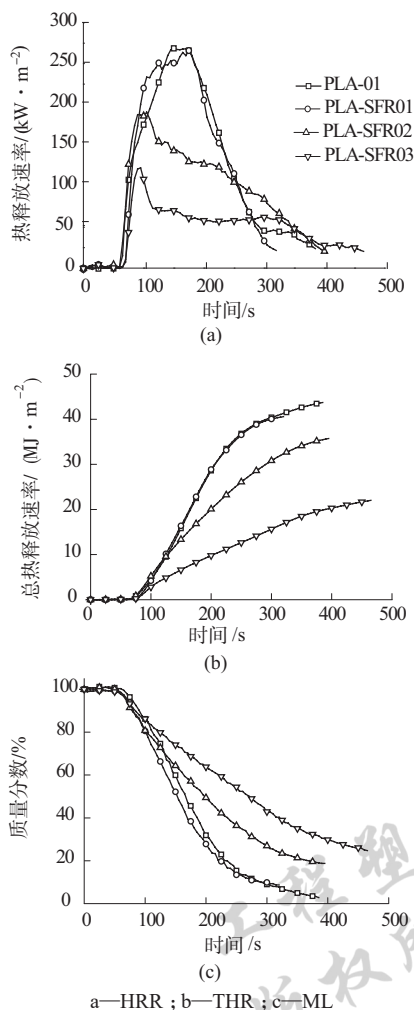


图3 无卤阻燃 PLA 锥形量热测试曲线

PLA 相差不多,主要原因是阻燃剂较少,所形成的炭层也较少而且疏松,无法有效地隔绝热量和氧气的传播,因而也不能达到良好的阻燃效果。随着阻燃剂添加量的增多,炭层的形成就越充分,PHRR 下降得就越多,其阻燃效果得到明显改善,当 FR-1420 的质量分数分别达到 10% 和 15% 时,其 PHRR 分别降至 190 kW/m^2 和 123 kW/m^2 ,降低幅度分别为 29% 和 54%,这说明阻燃剂 FR-1420 的加入大幅度降低了材料的火灾危险性。THR 也是常用的评价材料火灾危险性的参数,由图 3b 可知,阻燃改性后的 PLA 的 THR 明显降低,而当 FR-1420 质量分数为 15% 时,THR 为 22 MJ/m^2 ,降低幅度达到 50%,同时相比于 FR-1420 质量分数为 10% 时 THR 为 36 MJ/m^2 的降低幅度也很大,这就在一定程度上与前面垂直燃烧的测试结果相呼应。由图 3c 可以看出,纯 PLA 的热降解是相当迅速的,基本没有残炭生成。加入阻燃剂后,PLA 的质量损失明显变慢,说明单位时间内阻燃材料热分解变慢,从而使易燃气

体放出的速率变慢,这也是 HRR 和 THR 降低的一个原因。燃烧后阻燃 PLA 的剩余质量明显增加,与前面 TG 的测试结果相呼应,说明阻燃剂的加入有利于成炭。

表4 无卤阻燃 PLA 的锥形量热测试数据

样品编号	PHRR/($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	THR/($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	残炭率/%
PLA-01	269	44	3
PLA-SFR01	266	41	9
PLA-SFR02	190	36	19
PLA-SFR03	123	22	25

2.4 残炭分析

图 4 为锥形量热燃烧后的残余物照片。从图 4 可以明显地看出,纯 PLA 完全燃烧,而加入阻燃剂后材料有明显的膨胀成炭现象,而且随着阻燃剂添加量的增加,成炭量及致密性也逐步提高。由图 4d 可以看出,当 FR-1420 的质量分数达到 15% 时,形成了连续、致密、完整的膨胀炭层。

图 5 为锥形量热残炭内表面 SEM 照片。从图 5a 观察到,当 FR-1420 的质量分数为 5%,内表面所形成炭层的分离的颗粒状未形成连续、致密的炭层,

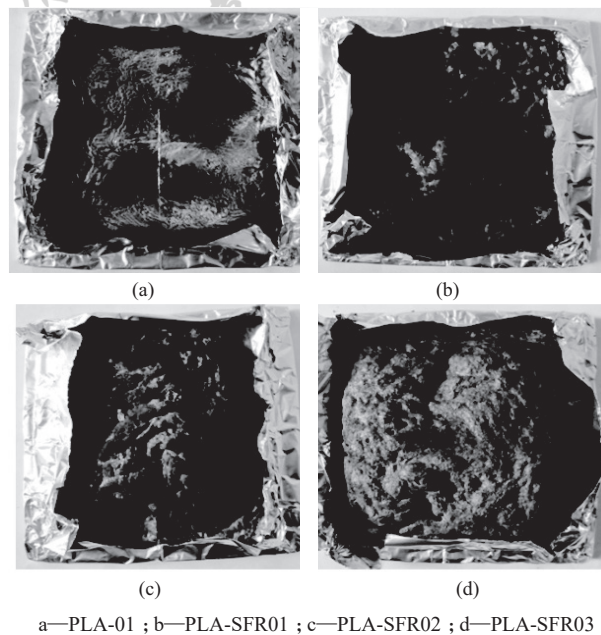
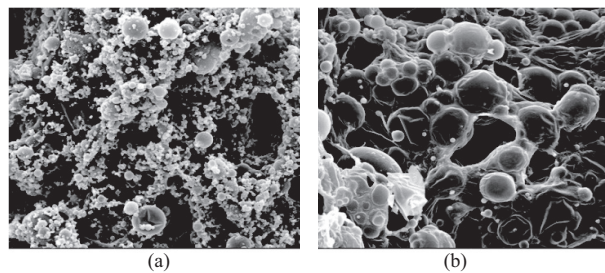


图4 无卤阻燃 PLA 锥形量热残炭照片



a—PLA-SFR01 ; b—PLA-SFR03

图5 无卤阻燃 PLA 锥形量热残炭 SEM 图片

不能有效地隔绝可燃气体的逸出,因而不能达到良好的阻燃效果;由图 5b 可见,当 FR-1420 的质量分数为 15% 时,炭层变成规整的封闭蜂窝状连续膨胀结构,这种炭层结构有效地抑制了可燃气体的挥发、隔绝氧气与热量的传递。因此,可以说明 FR-1420 阻燃 PLA 为典型的凝聚相膨胀成炭阻燃机理^[12]。

3 结论

(1) 无卤阻燃剂 FR-1420 对 PLA 有着优异的阻燃效果,其质量分数为 15% 时,可使 PLA 的 LOI 达到 31%,垂直燃烧达到 V-0 级。

(2) 无卤阻燃 PLA 与纯 PLA 的热分解过程相似,但是 700℃ 下残炭率大幅度提高,说明 FR-1420 的热稳定性良好且具有催化基材成炭的功能。

(3) FR-1420 的加入大幅度降低了 PLA 的热释放速率和总热释放速率,减缓了质量损失,可以有效地降低 PLA 的火灾危险性。

(4) FR-1420 通过催化 PLA 形成封闭蜂窝状连续膨胀结构炭层,有效地抑制了可燃气体的挥发、隔绝氧气与热量的传递,为典型的凝聚相膨胀成炭阻燃机理。

参考文献

- [1] 陈学思,陈国强,陶友华,等. 生态环境高分子的研究进展[J]. 高分子学报,2019,50(10):1 068-1 082.
Chen Xuesi, Chen Guoqiang, Tao Youhua, et al. Research progress in eco-polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(10):1 068-1 082.
- [2] Rahul M R, Amol V J, Douglas E H. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [3] Wee Y, Kim J, Ryu H. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications[J]. Food Technology and Biotechnology, 2006, 44(2):163-172.
- [4] Benvenuta-Tapia J J, Vivaldo-Lima E. Reduction of molar mass loss and enhancement of thermal and rheological properties of recycled poly (lactic acid) by using chain extenders obtained from RAFT chemistry[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 153. DOI. j.reactfunctpolym.2020.104628.
- [5] 黄晓兰,李彩玲,刘幸琪,等. 绿色可降解生物高分子聚乳酸改性及应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(7):162-166.
Huang Xiaolan, Li Cailing, Liu Xingqi, et al. Research progress on modification and application of green degradable biopolymer PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7):162-166.
- [6] 李伦,郑红娟. 医用聚乳酸材料改性方法及研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(8):171-175.
Li Lun, Zheng Hongjuan. Modification Methods and research progress of medical polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):171-175.
- [7] Jin X, Cui S, Sun S, et al. The preparation of a bio-polyelectrolytes based core-shell structure and its application in flame retardant polylactic acid composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 124. DOI.10.1016/j.compositesa.2019.105485.
- [8] 伍聪,杨丹丹,吴刚,等. 苯基次磷酸盐离子聚合物/聚磷酸铵协同阻燃增韧改性聚乳酸[J]. 高分子学报,2021,52(2):176-185.
Wu Cong, Yang Dandan, Wu Gang, et al. Flame retardant and toughening modification of poly(lactic acid) with phenylhypophosphate ionomer/ammonium polyphosphate[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(2):176-185.
- [9] Wang D Y, Song Y P, Lin L, et al. A novel phosphorus-containing poly (lactic acid) toward its flame retardation[J]. Polymer, 2010, 52(2):233-238.
- [10] Yang K, Xu M J, Li B. Synthesis of N-ethyl triazinepiperazine copolymer and flame retardancy and water resistance of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(7):1 397-1 406.
- [11] 陈建江. 聚磷酸哌嗪的合成及其在阻燃聚丙烯中的实验应用研究[J]. 盐科学与化工, 2019, 48(6):13-16.
Chen Jianjiang. Synthesis of piperazine polyphosphate and its experimental application in flame retardant Polypropylene[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2019, 48(6):13-16.
- [12] 苏淑倩,周福龙,杜玉莹,等. 焦磷酸哌嗪/MPP 对 PP 阻燃作用和力学性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(3):1-4.
Su Shuqian, Zhou Fulong, Du Yuying, et al. Effect of piperazine pyrophosphate /MPP on flame retardancy and mechanical properties of PP[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021, 33(3):1-4.
- [13] 胡志. 矿用无卤阻燃抗静电聚乙烯材料的研制[J]. 矿业安全与环保, 2017, 44(3):16-19.
Hu Zhi. Development of mine halogen-free flame-retarded anti-static polyethylene[J]. Mining Safety and Environmental Protection, 2017, 44(3):16-19.
- [14] 苏俊业,胡志,钟志强. 非 APP 磷氮型阻燃剂在热塑性弹性体中的应用研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(8):143-146.
Su Junye, Hu Zhi, Zhong Zhiqiang. Application of non-APP phosphorus-nitrogen flame retardant in thermoplastic elastomer[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(8):143-146.
- [15] 许肖丽,肖雄,胡爽. 焦磷酸哌嗪复配阻燃剂在 PA6 材料中的阻燃配方优化及性能研究[J]. 上海塑料, 2020(1):13-17.
Xu Xiaoli, Xiao Xiong, Hu Shuang. Optimization of flame retardant formulation and properties of pyrophosphate piperazine composite flame retardant in PA6 materials[J]. Shanghai Plastics, 2020(1):13-17.
- [16] Morgan A B, Bundy M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics[J]. Fire and Materials: An International Journal, 2007, 31(4):257-283.
- [17] Schartel B, Hull T R. Development of fire-retarded materials-interpretation of cone calorimeter data[J]. Fire and Materials: An International Journal, 2007, 31(5):327-354.