

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.024

磷-氮系膨胀型阻燃剂改性玻纤增强聚丙烯

李丽英,杨玮婧,孟永智,申宏鹏,胡琳

(神华宁夏煤业集团煤制油化工研发中心,银川 750411)

摘要:采用双螺杆挤出机共混的方法制备了磷-氮系膨胀型阻燃剂与玻璃纤维改性聚丙烯(PP)的共混物,通过垂直燃烧、扫描电子显微镜表征、力学性能测试、氧化诱导期和热重分析等研究了改性体系的阻燃性能、力学性能和热稳定性等。结果表明,磷-氮系膨胀型阻燃剂 SS-111 提高了玻纤增强 PP 的阻燃性能,当阻燃剂添加量超过 30% 后,垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级;由于玻纤的增强作用,复合体系随阻燃剂 SS-111 添加量的增大,除弯曲弹性模量较未添加时有 600~700 MPa 的提高外,其他力学性能变化不大;阻燃剂还使复合体系的氧化诱导期延长,高温氮气条件下,阻燃剂提前分解形成阻隔层减缓了 PP 的热分解,体系热稳定性提高。

关键词:聚丙烯;膨胀型阻燃剂;氧化诱导期;热分解

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0115-05

Phosphorus-Nitrogen Intumescent Flame Retardant Modified Glass Fiber Reinforced Polypropylene

Li Liying, Yang Weijing, Meng Yongzhi, Shen Hongpeng, Hu Lin

(R & D Center of SNCG Coal Chemical Industry Company, Yinchuan 750411, China)

Abstract : The blends of phosphorus -nitrogen intumescent flame retardant and glass fiber modified polypropylene were prepared by methods of blending in twin screw extruder. Flame retardant properties, mechanical properties and thermal stability of the blends were studied through vertical combustion, scanning electron microscopy, mechanical property test, oxidation induction time and TG test. The results showed that phosphorus -nitrogen intumescent flame retardant SS-111 improved flame retardant properties of glass fiber reinforced polypropylene, when the content of flame retardant SS-111 was more than 30%, vertical combustion level reached UL94 V-0. Because of enhancement of glass fiber, the increase of the flame retardant SS-111 amount, in addition to the bending modulus of the blends improved 600-700 MPa than blends without flame retardant SS-111, other mechanical properties changed little. Flame retardant SS-111 also prolonged the oxidation induction time of the blends, and it's decomposition could form barrier layer to slow down the thermal decomposition of the polypropylene under the condition of high temperature nitrogen, thermal stability of the blends were improved.

Keywords : polypropylene ; intumescent flame retardant ; oxidation induction time ; thermal decomposition

随着聚丙烯(PP)在汽车、建筑、纺织、包装等领域的广泛推广,它已经迅速成为人们日常生活中随处可见的树脂材料之一。然而 PP 是一种易燃材料,燃烧发热量大且容易产生熔滴,极易传播火焰,应用过程中存在诸多的不安全因素。因此,人们对 PP 的阻燃性能提出了越来越高的要求^[1-2]。

PP 1100N 是神华宁煤集团 Novolen 气相法聚合生产的中流动性均聚注塑塑料,适用于制作桌椅、整理箱、各种日用品和家具等,对其进行增强增韧改性后,还可以向汽车、建筑工业上推广^[3-5]。为提高其在应用领域中的适用性和安全系数,对其进行阻燃改性成为产品开发的一个重要方向。笔者采用磷-氮系膨胀型阻燃剂改性玻璃纤维增强的 PP 1100N,通过阻燃性能、力学性能和热稳定性的分析,研究了

不同添加量阻燃剂对质量分数 15% 的玻璃纤维增强 PP 1100N 性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP : 1100N, 熔体流动速率(MFR)为 12 g/10 min,神华宁夏煤业集团煤制油分公司;

磷-氮系膨胀型无卤阻燃母粒: SS-111,广州顺式化工有限公司;

玻璃纤维: 508A,巨石集团有限公司;

马来酸酐接枝 PP 相容剂: KT-1,沈阳科化集团。

联系人: 李丽英,工程师,主要从事煤基聚烯烃产品开发

收稿日期: 2017-06-21

1.2 仪器及设备

水平垂直燃烧测定仪: CZF-4 型, 南京上元分析仪器有限公司;

双螺杆挤出造粒机: ZSK26 型, 科倍隆(南京)机械有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 200F3 型, 德国耐驰机械仪器有限公司;

热重(TG)分析仪: TG209F3 型, 德国耐驰机械仪器有限公司;

注塑机: BT80V- II 型, 博创机械股份有限公司;

万能材料试验机: 5966 型, 美国 Instron 公司;

简支梁冲击试验机: CEAST 9050 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4800 型, 日本日立公司。

1.3 样品制备

PP 粒料、阻燃剂和相容剂混合均匀后通过喂料器进入双螺杆挤出机, 玻璃纤维通过挤出机侧喂料进入, 与熔融塑化的物料共混后挤出造粒。挤出机螺杆直径 25 mm, 长径比 36, 转速 300 r/min, 挤出温度 175~210℃。制备的粒料经过注塑机制备成标准样条, 用于燃烧性能和力学性能的测试。注塑机注塑温度为 180~210℃。

1.4 性能测试及表征

阻燃性能按 GB/T 2408-2008 测试; 拉伸性能、弯曲性能和简支梁缺口冲击强度分别按 GB/T 1040.2-2006, GB/T 9341-2008 和 GB/T 1043.1-2008 测试。

试样的氧化诱导期用 DSC 仪测试, 样品从室温以 20℃/min 升温到 200℃, 在氮气环境中恒温 5 min, 然后切换为氧气, 恒温直到放热峰最低点出现, 氮气、氧气流速皆为 50 mL/min。

试样的热稳定性能用 TG 仪测试, 样品质量控制 在 8~12 mg, 氮气保护, 流量为 20 mL/min。将样品由 40℃ 以 10℃/min 的升温速率升温至 600℃, 记录整个温度程序中的热分解变化。

试样经液氮冷却淬断后的形貌以及燃烧后的炭层结构用 SEM 观测。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

磷氮系膨胀型阻燃剂是目前在 PP 中应用较广的膨胀型阻燃剂之一^[6-7]。SS-111 是以聚磷酸铵为

主要组分, 以共聚 PP 为载体的膨胀型无卤阻燃母粒。该阻燃剂中聚磷酸铵分子中同时含有磷和氮两种阻燃元素, 在阻燃过程中磷-氮具有协同阻燃效应。其燃烧过程中能提供充足的酸源和气源, 受热时生成强脱水剂聚磷酸或聚偏磷酸, 熔融覆盖于材料表面, 可使聚合物表面脱水形成炭膜, 起到隔热阻燃作用。同时生成不燃性气体 NH₃ 和水蒸汽能在材料表面隔绝和稀释空气中的氧气, 起到延缓和阻止燃烧的作用^[8-12]。

表 1 是不同添加量的阻燃剂 SS-111 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的垂直燃烧测试结果。未添加 SS-111 的空白样遇火后持续燃烧, 并伴有大块燃烧物的滴落; 添加 SS-111 的试样遇火燃烧生成发泡炭层, 炭层不仅阻隔了外界氧气向内扩散, 也阻碍燃烧时挥发性可燃气体向外迁移, 由此减少了 PP 的进一步分解, 使得滴落物显著减少。随着 SS-111 添加量由 20% 增加至 35% 时, 发泡炭层增多加厚, 试样遇火随即熄灭, 没有滴落物, 垂直燃烧等级提高, 阻燃剂添加量超过 30% 后, 垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级。

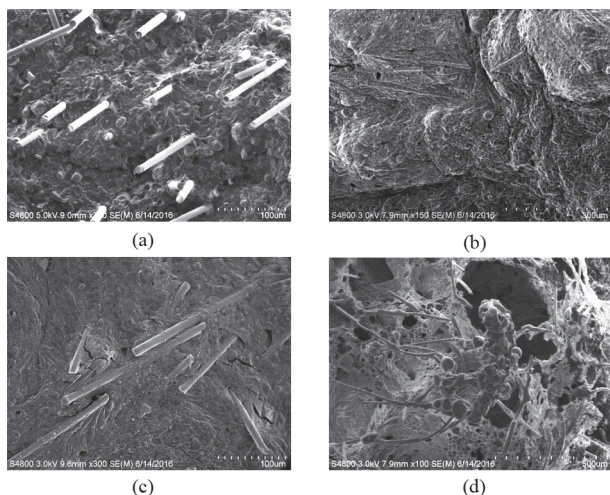
表 1 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的垂直燃烧测试结果

SS-111 质量 分数/%	UL94 等级 (3.2 mm)	炭层状况	熔滴现象
0	完全燃烧	无炭层	严重滴落
20	V-2	少量炭层	少量滴落
25	V-1	少量炭层	无滴落
30	V-0	大量炭层	无滴落
35	V-0	大量炭层	无滴落

图 1 是 SS-111 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的断面及燃烧炭层 SEM 照片。图 1a 是试样淬断的断面, 试样中玻纤呈一定取向分散, 受力时断裂或拔出; 图 1b、图 1c 试样断面燃烧后覆盖了一定厚度的炭层, 其中图 1b 中泡状凸起炭层致密无较大孔隙和塌陷, 形成了良好的阻隔层; 进一步放大如图 1c, 玻纤分散在炭层中, 与膨胀炭层融合在一起。图 1d 是试样在局部燃烧分解过程中, 阻燃剂释放出的气体冲击外部炭层后出现破裂的微观形貌, 玻纤从表层脆薄的炭层中裸露出来, 受热后发生了熔融变形而粘结在一起。

垂直燃烧试验结果和断面燃烧图像都表明, 阻燃剂 SS-111 充分发挥凝固相阻燃作用, 使 PP 燃烧时迅速成炭, 覆盖在试样表层形成阻隔层, 减少火焰向内部蔓延; 而分散在 PP 中的玻纤在燃烧炭层内部和炭层破裂处, 因相互的搭接而形成支撑骨架, 这种结构不仅使燃烧炭层不会出现大面积塌陷,

且减少了燃烧物的滴落。阻燃剂 SS-111 与玻纤对 PP 1100N 有良好的阻燃增强协同改性效果。



a—试样淬断面; b—试样燃烧形成泡状致密炭层;

c—玻纤融合在炭层中; d—玻纤熔融粘结在炭层中形成支撑骨架

图1 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的断面及燃烧炭层 SEM 照片

2.2 力学性能

膨胀型阻燃剂在 PP 中要发挥良好的阻燃效果,通常加入量较大。但是 PP 为非极性结晶性聚合物,而膨胀型阻燃剂为强极性体系,二者的相容性差,界面结合弱,会造成复合体系力学性能下降,尤其是拉伸强度、冲击强度会大幅度下降^[8,10]。因此,选择增强助剂作为体系力学性能的补强剂,可以达到不影响阻燃性能的同时,力学性能显著提升^[8,11]。

表 2 为 SS-111 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的力学性能。由表 2 可见,未添加阻燃剂 SS-111 的试样由于玻纤的增强作用,体系力学性能较纯 PP 有大幅度提高,而添加阻燃剂的试样,随阻燃剂用量的增大,除弯曲弹性模量较未添加时有 600~700 MPa 的提高外,其他力学性能变化不大。由此可见,玻纤对试样的力学性能贡献极大,并且在一定程度上还弥补了阻燃剂恶化体系力学性能的缺陷。

表 2 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的力学性能

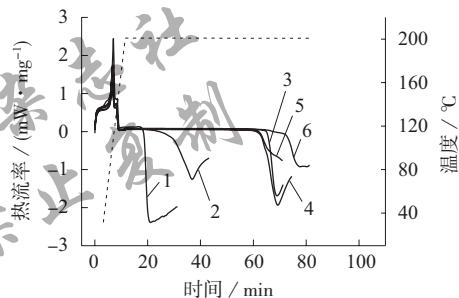
SS-111 质量 分数 %	拉伸强 度 /MPa	弯曲强 度 /MPa	弯曲弹性 模量 /MPa	简支梁缺口冲击 强度 / (kJ·m ⁻²)
纯 PP	36.7	42.83	1 459	2.83
0	62.1	76.04	3 838	5.06
20	61.7	78.03	4 531	5.20
25	62.4	76.12	4 412	4.54
30	70.0	77.75	4 498	5.03
35	67.1	77.21	4 622	5.05

2.3 氧化诱导期的变化

氧化诱导期法是一种采用差热分析法以塑料分子链断裂时的放热反应为依据,测试塑料在高温

氧气中加速老化程度的方法。在 DSC 曲线上温度恒定阶段沿水平方向的延长线与放热峰下降方向最大斜率点处的切线相交,交点与切换氧气点之间的时间即为氧化诱导期^[13]。氧化诱导期越长,说明塑料的热氧稳定性越好。

图 2 和表 3 是添加阻燃剂 SS-111 的玻纤增强 PP 1100N 的氧化诱导期 DSC 曲线和测试结果。纯 PP 1100N 的氧化诱导期为 7.1 min,添加玻纤增强后体系氧化诱导期提高到 17.3 min,说明添加玻纤后热氧稳定性有所提高。而进一步添加阻燃剂 SS-111 时,体系的氧化诱导期大幅提高,添加量为 35% 时,试样的氧化诱导期达到了 61.3 min。由此可见,添加阻燃剂 SS-111 可大大地提高 PP 在高温氧气环境中抵抗加速老化的能力。



SS-111 含量: 1—纯 PP; 2—0%; 3—20%;

4—25%; 5—30%; 6—35%

图 2 阻燃玻纤增强 PP 1100N 氧化诱导期 DSC 曲线

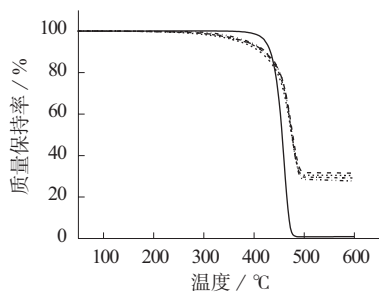
表 3 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的氧化诱导期

项目	纯 PP	阻燃剂 SS-111 质量分数 / %				
		0	20	25	30	35
氧化诱导期 / min	7.1	17.3	54.4	51.1	52.4	61.3

2.4 TG 分析

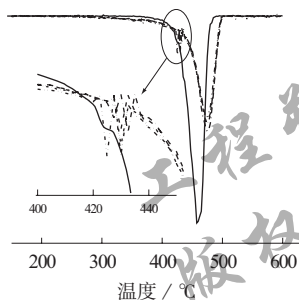
通过 TG 分析可以评价 PP 1100N 以及添加阻燃剂的玻纤增强 PP 1100N 在高温氮气条件下,热稳定性的变化情况^[14-16],结果见图 3、图 4,相关数据列于表 4。由图 3、图 4 可见,纯 PP 只有一个热分解失重峰,失重温度主要在 433~462.1℃ 区间,在 455.7℃ 出现热失重速率最大值,失重为 55%,温度达到 480℃ 以后基本上分解完毕,残留物几乎没有。添加阻燃剂 SS-111 后复合体系的 TG 和 DTG 曲线均出现差异。当 SS-111 用量由 20% 增加到 35% 时,各体系从 265℃ 左右开始均出现缓慢热分解失重,温度在 420~437℃ 之间出现第一波热分解失重速率峰群,最大失重速率对应的失重均在 12.3% 左右,这一阶段主要是 SS-111 发生分解产生磷酸、偏磷酸等并释放出大量 NH₃ 和水蒸汽所致。

随后各体系热分解加快,分别在 473.1, 476.3, 476.8, 472.5℃ 出现第二个热分解失重速率最大值,失重分别为 45.3%, 48.4%, 52.1% 和 46.5%,这一阶段是 PP 和阻燃剂共同发生热分解的过程,主要是 PP 的分解。当温度达到 500℃ 后体系热分解基本趋于稳定,600℃ 时的残余质量在 27% 以上,说明添加阻燃剂使 PP 有良好的成炭性,体系阻燃性能提高。



SS-111 含量: — 纯 PP; ····· 20%; ····· 25%; ····· 30%; ····· 35%

图 3 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的 TG 曲线



SS-111 含量: — 纯 PP; ····· 20%; ····· 25%; ····· 30%; ····· 35%

图 4 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的 DTG 曲线

表 4 阻燃玻纤增强 PP 1100N 的热重分析数据¹⁾

SS-111 质量分数 / %	$T_{5\%}$ / °C	$T_{10\%}$ / °C	T_m / °C	$T_{20\%}$ / °C	T_p / °C	T_{end} / °C	残余质量 / %
纯 PP	422.6	432.8	—	442.3	455.7	462.1	0.9%
20	388.6	423.5	437.0	451.7	473.1	487.7	27.71%
25	382.8	421.2	437.5	451.1	476.3	488.8	31.51%
30	380.4	418.8	438.1	449.5	476.8	488.3	29.18%
35	370.8	412.0	440.7	445.9	472.5	487.6	30.35%

注: 1) $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{20\%}$ 分别为热失重 5%, 10%, 20% 对应的温度; T_m 为纯 PP 与阻燃试样 TG 曲线交汇点的温度; T_p 为最大热分解速率峰值温度; T_{end} 为热分解终止温度。

结合表 4 数据,添加阻燃剂 SS-111 的试样热分解终止温度 T_{end} 及最大热分解速率峰温度 T_p 均比纯 PP 有所提高,并且 DTG 曲线上最大热失重速率也由纯 PP 的 31.84%/min 降低到 16%/min 左右,说明添加阻燃剂后,试样燃烧形成膨胀炭层发挥了阻隔功能,有效地缓解了 PP 的分解和燃烧速度,阻燃效果良好。阻燃试样的 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 均低于纯 PP,而 $T_{20\%}$ 高于纯 PP,纯 PP 与阻燃试样 TG 曲线交汇

点温度 T_m 划分了阻燃剂和 PP 的主要分解区,阻燃试样在 T_m 之前失重较纯 PP 快,主要是阻燃剂的提前分解,而 T_m 之后失重较纯 PP 慢,主要是试样阻燃性能的提高。上述分析结果都说明阻燃复合体系的热稳定性有明显改善。

3 结论

(1) 添加磷-氮系膨胀型阻燃剂 SS-111 的玻纤增强 PP 1100N 的阻燃性能测试和燃烧炭层 SEM 表征发现,该阻燃剂在燃烧时能够形成致密的炭层,减缓 PP 的分解,阻燃剂添加量超过 30% 后,垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级。同时,玻纤在复合体系中形成骨架支撑结构,阻燃剂和玻纤对 PP 1100N 有良好的阻燃增强协同改性效果。

(2) 玻纤的增强作用,弥补了阻燃剂 SS-111 对复合体系力学性能的影响,在拉伸强度、弯曲强度、冲击强度等不受影响的情况下,弯曲弹性模量提高了 600~700 MPa。

(3) 添加阻燃剂 SS-111 使复合体系的氧化诱导期显著延长,而在高温氮气条件下,阻燃剂提前分解,减缓了 PP 的热分解和燃烧速率,阻燃复合体系的热稳定性有明显改善。

参考文献

- [1] 赵敏. 改性聚丙烯新材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:131-142.
Zhao Min. New material of modified polypropylene [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:131-142.
- [2] 沈叶龙, 孟成铭, 孙凯. 无卤阻燃增强聚丙烯的制备 [J]. 塑料工业, 2014, 42(6):42-45.
Shen Yelong, Meng Chengming, Sun Kai. Preparation of halogen-free flame retardant and reinforced polypropylene [J]. China Plastics Industry, 2014, 42(6):42-45.
- [3] 刘学习, 戴干策. PP-g-Si 与 PP-g-MAH 对 PP/GF 的增容机理比较 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5):128-131.
Liu Xuexi, Dai Gance. Compare the compatibilizing mechanism of silane-grafted polypropylene with maleic anhydride grafted polypropylene on PP/GF composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5):128-131.
- [4] 连荣炳, 徐名智, 李强, 等. 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料性能研究 [J]. 塑料科技, 2008, 36(8):40-44.
Lian Rongbing, Xu Mingzhi, Li Qiang, et al. Study on properties of glass fiber reinforced polypropylene composite [J]. Plastic Science and Technology, 2008, 36(8):40-44.

- [5] 黎敏,陈一民,陈如意,等.高性能玻纤增强聚丙烯材料的研制及应用[J].塑料工业,2014,42(9):113-117.
- Li Min, Chen Yimin, Chen Ruyi, et al. Development and application of high performance fiber reinforced polypropylene composites[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(9):113-117.
- [6] 王永强.阻燃材料及应用技术[M].北京:化学工业出版社,2003.
- Wang Yongqiang. Flame retardant materials and application technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.
- [7] 于莉,程新建,王艳飞,等.聚丙烯阻燃化的研究进展及发展趋势[J].合成树脂及塑料,2003(20):55-59.
- Yu Li, Cheng Xinjian, Wang Yanfei, et al. Progress in studies on and development trend of flame-retardancy of polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2003(20):55-59.
- [8] 张世联.聚丙烯的增强、阻燃及透明化[D].扬州:扬州大学,2011:14-15.
- Zhang Shilian. The polypropylene reinforced, flame retardant and transparency[D]. Yangzhou:Yangzhou University, 2011:14-15.
- [9] 张翔,张帆.新型磷-氮膨胀阻燃剂在改性聚丙烯中的应用研究[J].中国塑料,2012,26(4):92-96.
- Zhang Xiang, Zhang Fan. Study on application of novel P-N intumescent flame retardant in polypropylene[J]. China Plastics, 2012, 26(4):92-96.
- [10] 杜宝宪.纳米填料/膨胀型阻燃剂复配阻燃聚丙烯的研究[D].杭州:浙江大学,2010:6-8.
- Du Baoxian. Study of nano-fillers / intumescent flame retardant polypropylene composites[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2010:6-8.
- [11] 王琦,皮正亮,葛嘉宝.无卤阻燃PP的热性能与阻燃机理研究[J].塑料工业,2014,42(6):37-41.
- Wang Qi, Pi Zhengliang, Ge Jiabao. Study on the thermal performance and retarded mechanism of halogen-free flame retardant PP[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(6):37-41.
- [12] 胡云楚,吴志平,孙权洲,等.聚磷酸铵的合成及其阻燃性能研究[J].功能材料,2006,37(3):424-427.
- Hu Yunchu, Wu Zhiping, Sun Quanzhou, et al. Synthesis and flame retardation of an ammonium polyphosphate[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(3):424-427.
- [13] 张瑾.聚烯烃氧化诱导期的测试[J].光纤与电缆及其应用技术,2008(6):25-27.
- Zhang Jin. Testing of oxidative induction time of polyolefin with DSC[J]. Optical Fiber & Electric Cable, 2008(6):25-27.
- [14] 周登凤,罗兴,何敏,等.无卤膨胀阻燃玻纤增强聚丙烯性能研究[J].工程塑料应用,2013,41(9):28-32.
- Zhou Dengfeng, Luo Xing, He Min, et al. Research on properties of long glass fiber reinforced polypropylene with halogen-free intumescent flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(9):28-32.
- [15] 曹堃,王开立,姚臻.聚磷酸铵的改性及其对聚丙烯阻燃特性的研究[J].高分子材料科学与工程,2007,23(4):136-139.
- Cao Kun, Wang Kaili, Yao Zhen. Modified ammonium polyphosphate and its application on polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(4):136-139.
- [16] 任元林,程博闻,张金树.新型膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的应用研究[J].高分子材料科学与工程,2008,24(1):116-119.
- Ren Yuanlin, Cheng Bowen, Zhang Jinshu. Studies on the fire retarded PP with novel intumescent fire retardant[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(1):116-119.

荷兰大学生用生物复合材料造电动车,车身可降解

你听说过用甜菜造汽车吗?这一创意听上去十分不可思议。据英国《每日邮报》报道,荷兰大学生制作出了一款轻型电动汽车,该车是从亚麻制成的生物基复合材料与由甜菜制成的生物基塑料相结合而制成的。

这是一款完全由生物复合材料制成的车辆,可生物降解。埃因霍温理工大学生物汽车团队的开发人员称这款车除轮子和悬架系统外均使用生物材料。开发团队将这款车称作 Lina,团队计划今年晚些时候对 Lina 进行测试驾驶。

这款车可乘坐四人,汽车整体由锂离子电池供电,输出功率为 8 kW,配有 2 台直流电机。充电之后可行驶 100 km,最高时速可达 80 km。开发者介绍这款车的城市



驾驶效率高于宝马 I3,日产聆风和特斯拉 Model S。且车身结构具有接近玻璃纤维的强度质量比,车体架构总质量仅 310 kg。但是,由于生物材料的易碎性,这款车没能通过碰撞测试。

(环球网)