

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.024

壳聚糖 / 聚磷酸铵膨胀阻燃 PP 的阻燃及抑烟性能^{*}

白洁^{1,2}, 薛宝霞^{1,2}, 杨雅茹^{1,2}, 宋英豪^{1,2}, 彭云^{1,2}, 牛梅^{1,2}

(1. 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024; 2. 太原理工大学轻纺工程学院, 山西榆次 030600)

摘要: 为了提高聚丙烯 (PP) 的阻燃和抑烟性能, 将壳聚糖 (CS) 作为膨胀型阻燃剂的碳源、聚磷酸铵 (APP) 作为膨胀型阻燃剂的酸源和气源, 在此基础上通过熔融共混的方法制备了 PP/CS/APP 复合材料。采用极限氧指数仪、锥形量热仪等仪器研究了 PP/CS/APP 复合材料的抑烟性及阻燃性。研究表明: CS/APP 添加量为 30% 时, 复合材料的极限氧指数值最大可达 28.1%; 且复合材料在烟气释放总量、CO 和 CO₂ 排放上明显降低, 抑烟性得到了提升; 热释放速率峰值、平均热释放速率值、平均有效燃烧热值、总热释放量值降低, 成炭率升高, PP/CS/APP 复合材料更难点燃; 火灾性能指数明显提高, 阻燃性能得到了大幅度提升, 火灾蔓延指数显著减小, 同时火灾危险性也相应降低。

关键词: 壳聚糖; 碳源; 阻燃; 聚丙烯; 熔融共混; 复合材料

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0119-05

Flame Retardancy and Smoke Suppression of Intumescent Flame Retardant PP With Chitosan / Ammonium Phosphate

Bai Jie^{1,2}, Xue Baoxia^{1,2}, Yang Yaru^{1,2}, Song Yinghao^{1,2}, Peng Yun^{1,2}, Niu Mei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Yuci 030600, China)

Abstract: In order to improve the flame retardancy and smoke suppression performance of polypropylene (PP), chitosan (CS) was used as the carbon source of the intumescent flame retardant, ammonium phosphate (APP) as the acid source and gas source of intumescent flame retardant, and PP/CS/APP composites were prepared by melt blending. The smoke suppression and flame retardancy of PP/CS/APP composites were studied by means of limit oxygen index instrument, cone calorimeter and other instruments. The results show that the maximum oxygen limit value of composite material is 28.1%, when the content of CS/APP is 30%, and the composite material in total smoke release, CO and CO₂ emissions are decreased significantly, the smoke suppression has been improved. The peak heat release rate, the mean heat release rate, the mean effective heat of combustion and the total heat release value are lower, the char yield is higher, and PP/CS/APP composites are more difficult to ignite. The fire performance index is significantly improved, flame retardant performance has been greatly improved, the fire spread index is decreased significantly, and the danger of fire is reduced simultaneously.

Keywords: chitosan; carbon source; flame retardant; polypropylene; melt blending; composite

聚丙烯 (PP) 因其优异的性能, 在诸多领域得到应用, 如电器、运输、汽车、日用品和家具等领域^[1]。但 PP 内在的易燃性, 使其易引发火灾, 限制了 PP 的应用。因此, 国内外学者对 PP 的阻燃改性进行了广泛的研究。目前用于 PP 改性的阻燃剂有很多, 而膨胀型阻燃剂 (IFR) 因其众多的优势 (如效率高、绿色环保) 而成为当前应用最广泛的阻燃剂之一^[2]。众所周知, 典型的 IFR 有 3 部分组成: 酸源、气源和碳源, 通常以聚磷酸铵 (APP) 为酸源和气源, 多羟基类的季戊四醇、环糊精等为碳源^[3]。而 IFR 的阻燃机理是在其燃烧的过程中形成膨胀炭层, 进而保护基体材料不被燃烧, 而形成炭层主要是碳源在燃烧的过程中催化成炭, 形成炭层^[4]。然而, 由于季

戊四醇的成本及可用性逐渐处于劣势, 发现新的碳源显得尤为重要。我们所熟知的壳聚糖 (CS) 是一种自然界存在的非常丰富的聚合物材料, 因其安全性、生物相容性等优良的性能而被各行各业广泛关注, 使其在食品、化工、水处理、生物医学工程等诸多领域有所应用^[5-6], 值得注意的是 CS 结构中具有较多反应活性的羟基, 在酸源的作用下可催化成炭^[7], 促进炭层的形成, 可作为一种新型的碳源使用。而就国内外研究现状而言, CS/APP 作为膨胀型阻燃

^{*} 国家自然科学基金项目 (51302183), 山西省自然科学 (青年) 基金项目 (2012021021-6)

联系人: 牛梅, 教授, 硕士生导师, 主要从事阻燃复合材料研究

收稿日期: 2017-05-03

剂的研究很少,因此笔者选用CS作为IFR的碳源,APP作为IFR的酸源和气源来对PP进行改性,进而对改性后材料的阻燃性和抑烟性进行研究,以期为后期的实际应用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CS:脱乙酰度>90%,上海源聚生物科技有限公司;

APP:分析纯,合肥皖燃新材料科技有限公司;

去离子水:天津市天力化学试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

PP:工业级,东莞市凯安塑胶材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子天平:FA1400B型,上海精密科学仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:BGZ型,上海博迅实业有限公司;

切粒机:LD-60X型,江苏泰州鑫力塑料橡胶机械有限公司;

双螺杆挤出机:CET35-40D型,科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑成型机:52-80ONB-A型,宁波塑料机械总厂;

平板硫化机:YT-LH20D型,东莞市仪通检测设备科技有限公司;

数显极限氧指数(LOI)仪:M606型,青岛山纺仪器有限公司;

锥形量热仪:FTT-0007型,英国FTT公司;

电子万能试验机:RH-10KN型,扬州市韧恒机械厂。

1.3 试样制备

采用熔融共混法制备PP/CS/APP复合材料。物料按照表1的配比进行称重、备用。将CS, APP与PP切片进行混合,接着将混合均匀的物料在双螺杆混炼挤出机中挤出成条状的材料,再将材料用切粒机进行切料,制备出PP/CS/APP切片;接着使用电热恒温鼓风对PP/CS/APP切片干燥;然后在注塑成型机中制备测试试样;最后将切片加入到硫化机中制备片状试样。

1.4 性能测试

采用LOI仪测定材料的LOI值,按照GB/T 2406.1-2008测试,试样尺寸为120 mm×6.5 mm×

3 mm;

采用锥形量热仪测试样品各种燃烧因子等参数,辐射照度50 kW/m²,依据测试标准ISO5660-1:2002,试样尺寸100 mm×100 mm×5 mm;

采用电子万能试验机测试样品的力学性能,参考测试标准GB 1040-2006,试样尺寸为200 mm×15 mm×5 mm。

表1 PP/CS/APP复合材料配方 %

试样编号	PP含量	CS含量	APP含量
PP-0	100		
PP-1	95	1.25	3.75
PP-2	90	2.5	7.5
PP-3	85	3.75	11.25
PP-4	80	5	15
PP-5	75	6.25	18.75
PP-6	70	7.5	22.5

2 结果与讨论

2.1 PP复合材料的LOI

图1是PP复合材料的LOI测试的结果。由图1结果可见,纯PP是易燃的高分子材料,其纯PP样品的LOI仅为18%,达不到阻燃级别^[8]。而在PP中添加膨胀型阻燃剂CS/APP后,PP复合材料的LOI随着阻燃剂含量的增加而逐渐增大,且在CS含量为7.5%,APP含量为22.5%(PP-6)时,PP复合材料的LOI达到28.1%,较纯PP的LOI提高了56.11%。上述结果表明,膨胀型阻燃剂CS/APP的添加显著提高了PP的阻燃性。

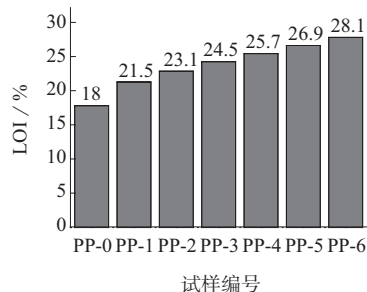


图1 PP复合材料的极限氧指数

2.2 PP复合材料的锥形量热测试数据

表2为PP复合材料的锥形量热实验测试的数据,其中TTI为点燃时间。图2为PP复合材料的热释放速率(HRR)及总的热释放量(THR)曲线。由表2及图2a可以看出,纯PP(PP-0)容易燃烧且耐火性差,具有较高热释放速率峰值(PHRR)、平均热释放速率值(MHRR)、平均有效燃烧热值(MEHC)和THR;其中PHRR为1131.24 kW/m², MHRR为400.29 kW/m², MEHC为54.53 MJ/kg, THR为190.1 MJ/m²。相比PP-0而言,添加

膨胀型阻燃剂 CS/APP 的 PP 复合材料的 PHRR, MHRR, MEHC, THR 明显降低,且随着 CS/APP 添加量的增大而逐渐降低。在 CS/APP 添加量为 30% 时,PP 复合材料 (PP-6) 的 PHRR 为 567.25 kW/m^2 , MHRR 为 187.50 kW/m^2 , MEHC 为 27.36 MJ/kg , THR 降低到 107.9 MJ/m^2 ,其分别较纯 PP 降低 49.9%,53.2%,49.8%,43.2%。以上结果说明,CS/APP 组成的膨胀型阻燃剂显著提高了 PP 复合材料的阻燃性,分析其内在机理可能是 APP 在热降解的过程中释放出多聚磷酸及磷酸类的化合物,使得 CS 在热和氧的作用下与 PP 相互作用生成交联炭层,达到阻隔热和氧的作用,起到在凝聚相中阻燃,进而使得该复合材料体系具有较好阻燃效果^[9]。

表 2 PP 复合材料锥形量热测试数据

项目	PP-0	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6
TTI/s	12	16	18	22	22	23	25
PHRR/ ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	1131.24	870.92	718.88	680.17	603.11	583.68	567.25
MHRR/ ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	400.29	271.54	231.22	208.16	207.75	198.32	187.50
MEHC/ ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	54.53	49.17	48.20	41.37	39.36	33.80	27.36
THR/ ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	190.1	154.8	167.6	122.9	122.6	121.0	107.9

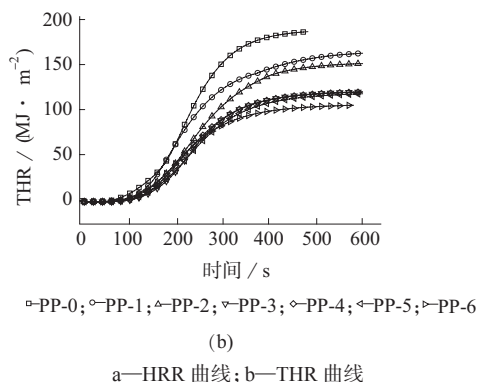
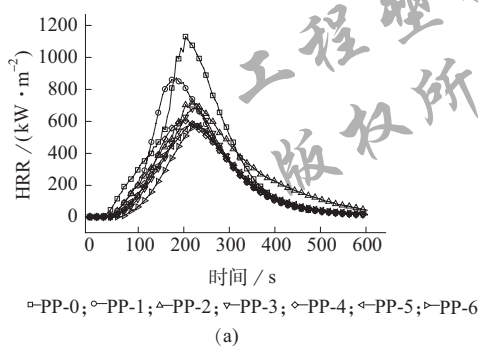


图 2 PP/CS/APP 复合材料的 HRR 和 THR 曲线

图 3 为 PP 复合材料的火灾性能指数 (FPI) 和火灾蔓延指数 (FGI)。其中 FPI 表示火险程度,定义为点燃时间 (TTI) 与 PHRR 的比值,其值越大,说明

材料阻燃性越强^[10]; FGI 表示火灾危险性,定义为 PHRR 与达到 PHRR 的时间的比值,其值越小,说明材料达到 PHRR 的所需要的时间越长,火灾危险性越小^[11]。由图 3 看出,随着膨胀型阻燃剂 CS/APP 添加量的逐渐增大, FPI 与 FGI 分别出现了逐渐增大和逐渐减小的趋势,且在阻燃剂添加量达到 30% 时,PP 复合材料的 FPI 为 0.044,较纯 PP 增长了 3.15 倍,表明 PP 复合材料的阻燃性更佳; FGI 为 2.364,较纯 PP 减少了 56.1%,说明 PP 复合材料的火灾危险性更小,使其具有了更高的安全等级,在火灾发生的过程中有非常积极意义^[12]。

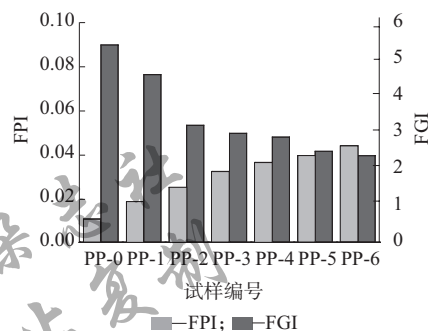


图 3 PP/CS/APP 复合材料的 FPI 和 FGI

表 3 为 PP 复合材料的锥形量热测试烟气释放的相关数据。烟气释放可以评价材料在真实火灾中的危险性^[13]。由表 3 数据看出,添加膨胀型阻燃剂后 PP 复合材料的烟气释放总量 (TSR) 较纯 PP (PP-0) 的有所降低,且随着阻燃剂量的增加而逐渐降低。在阻燃剂添加量为 30% 时,PP 复合材料 (PP-6) 的平均 CO 产率 (av-COY) 为 0.0374 kg/kg 、平均 CO_2 产率 (av CO_2Y) 为 1.66 kg/kg 、平均比消光面积 (av-SEA) 为 $348.85 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、峰值 CO 产率 (p-COY) 为 6.6318 kg/kg 、峰值 CO_2 产率 (p- CO_2Y) 为 341.79 kg/kg 及峰值比消光面积 (p-SEA) 为 $1137.58 \text{ m}^2/\text{kg}$,其分别较纯 PP 降低 23.3%,24.5%,29.4%,6.84%,56.0%,7.77%。说明膨胀型阻燃剂能有效地抑制烟气的释放,分析其中的机理可能是 CS 与 APP 组成膨胀型阻燃剂在燃烧的过程中形成有效炭层,抑制了有毒气体及烟雾粒子的释放,进而提高了 PP 复合材料的抑烟性^[14]。

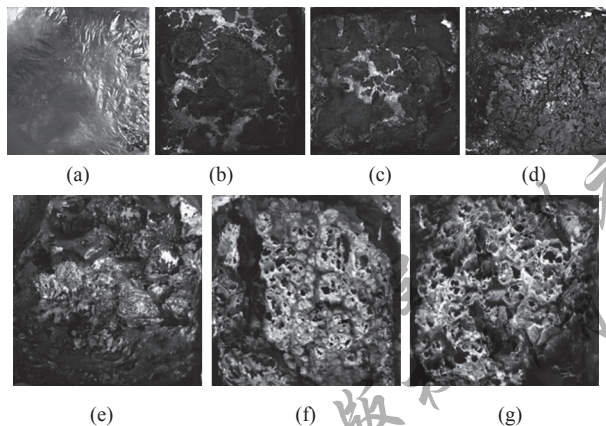
2.3 PP 复合材料的残炭形貌

PP 复合材料的炭层结构的观察分析结果如图 4 所示。由图 4 看出,PP-0 在高温燃烧后,残炭几乎无剩余,而添加了 CS/APP 膨胀型阻燃剂后,PP

表3 PP/CS/APP 复合材料锥形量热测试的烟气数据

试样编号	TSR/($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)	av-COY/($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	av-CO ₂ Y/($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	av-SEA/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	p-COY/($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	p-CO ₂ Y/($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	p-SEA/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
PP-0	1 726.9	0.048 7	2.20	494.35	7.118 8	777.42	1 233.47
PP-1	1 719.1	0.044 9	2.15	466.11	7.071 9	726.60	1 212.57
PP-2	1 705.8	0.042 5	1.89	456.21	7.028 2	664.11	1 190.54
PP-3	1 695.3	0.041 9	1.87	448.64	6.879 4	615.14	1 173.9
PP-4	1 686.0	0.039 2	1.86	430.67	6.797 5	499.82	1 169.42
PP-5	1 669.4	0.038 5	1.71	398.38	6.683 4	416.74	1 160.39
PP-6	1 620.0	0.037 4	1.66	348.85	6.631 8	341.79	1 137.58

复合材料的残炭随着阻燃剂的增加而增多,且炭层量及膨胀度也出现了变化。当阻燃剂添加量为30%时,PP复合材料燃烧后残炭量最多,且膨胀度最大,表面呈连续的多孔状蓬松炭层结构,使得未燃烧的PP与外界得到了阻燃,起到了固相阻燃的效果,减缓了材料的燃烧进程,进而使得PP复合材料具有更佳的阻燃效果^[15]。



a—PP-0; b—PP-1; c—PP-2; d—PP-3; e—PP-4; f—PP-5; g—PP-6

图4 PP复合材料锥形量热测试后的残炭形貌

2.4 PP复合材料的力学性能

图5为PP复合材料的拉伸强度均值图。分析图5中的实验数据可得,添加CS/APP膨胀型阻燃剂后,PP复合材料的拉伸强度均值随着阻燃剂量的增加呈现出不同程度的降低,在阻燃剂添加量为30%时,PP复合材料(PP-6)的拉伸强度测试结果的均值为32.57 MPa,较PP-0降低了6.94%,分析其内在的机理可能是阻燃剂添加量的增大,使得其在PP中分散性变差,进而影响了复合材料的力学性能^[16]。

3 结论

(1) 膨胀型阻燃剂CS/APP添加至PP后,复合材料的阻燃性能明显提升,其中在阻燃剂添加量为30%时,LOI值达到最大值:28.1%,较纯PP提高了56.11%;且PP复合材料的PHRR降为567.25 kW/m²,MHRR降至27.36 MJ/kg,MEHC降至27.36 MJ/kg,THR降至107.9 MJ/m²,其较纯PP分别降

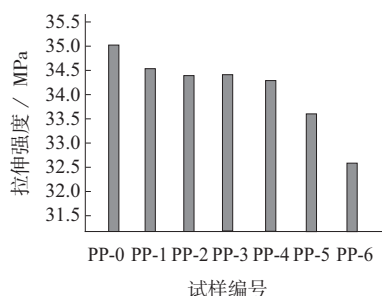


图5 PP复合材料的拉伸强度的盒形图

低了49.9%,53.2%,49.8%,43.2%。

(2) CS/APP添加至PP后,复合材料抑烟性能得到了改善。在阻燃剂添加量为30%时,PP复合材料(PP-6)的av-COY为0.0374 kg/kg,av-CO₂Y为1.66 kg/kg,av-SEA为348.85 m²/kg,p-COY为6.6318 kg/kg,p-CO₂Y为341.79 kg/kg,pSEA为1 137.58 m²/kg,其分别较纯PP降低23.3%,24.5%,29.4%,6.84%,56.0%,7.77%,说明CS/APP阻燃剂的添加使得PP复合材料的抑烟性得到了提高。

(3) 当CS/APP添加至PP后,在一定范围内,随着阻燃剂量的增加,复合材料的残炭量显著增多,成炭能力提升,有效阻止了热量的传播,进而使得复合材料的阻燃性能得到提高。

参考文献

- [1] Hu Shuang, Song Lei, Pan Haifeng, et al. Thermal properties and combustion behaviors of flame retarded epoxy acrylate with a chitosan based flame retardant containing phosphorus and acrylate structure[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2012, 97(9):109-115.
- [2] Hu Shuang, Song Lei, Pan Haifeng, et al. Effect of a novel chitosan-based flame retardant on thermal and flammability properties of polyvinyl alcohol[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 112(2):859-864.
- [3] Pan Haifeng, Wang Wei, Pan Ying, et al. Formation of self-extinguishing flame retardant biobased coating on cotton fabrics via layer-by-layer assembly of chitin derivatives.[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115:516-524.
- [4] Xiao Youyou, Zheng Yuying, Wang Xie, et al. Preparation of a

- chitosan-based flame-retardant synergist and its application in flame-retardant polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(19):5 829–5 836.
- [5] Zhang Tao, Yan Hongqiang, Shen Lie, et al. Chitosan/phytic acid polyelectrolyte complex: A green and renewable intumescent flame retardant system for ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(49):19 199–19 207.
- [6] Liu Xiaodong, Gu Xiaoyu, Sun Jun, et al. Preparation and characterization of chitosan derivatives and their application as flame retardants in thermoplastic polyurethane[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 167:356–363.
- [7] 陈小璇,方飞,杜天翔,等.壳聚糖-海藻酸钾层层自组装防火涂层的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(7):121–124.
- Chen Xiaoxuan, Fang Fei, Du Tianxiang, et al. Preparation and properties of chitosan-potassium alginate flame retardant coating via layer-by-layer self-assembly technology[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(7): 121–124.
- [8] Chen Xilei, Jiang Yufeng, Jiao Chuanmei. Smoke suppression properties of ferrite yellow on flame retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266:114–121.
- [9] Nie Shibin, Song Lei, Bao Chenlu, et al. Synergistic effects of ferric pyrophosphate (FePP) in intumescent flame-retardant polypropylene[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(6):870–876.
- [10] 舒中俊,徐晓楠,杨守生,等.基于锥形量热仪试验的聚合物材料火灾危险评价研究[J].高分子通报,2006,16(5):37–44.
- Shu Zhongjun, Xu Xiaonan, Yang Shousheng, et al. Integrated assessing fire hazard of polymer based on data of cone calorimeter[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2006, 16(5):37–44.
- [11] Chen Xilei, Liu Lei, Jiao Chuanmei, et al. Influence of ferrite yellow on combustion and smoke suppression properties in intumescent flame-retardant epoxy composites[J]. High Performance Polymers, 2015, 27(4):412–425.
- [12] 孙英娟,高明,程根银.复合型阻燃剂对聚氯乙烯的阻燃抑烟作用研究[J].中国塑料,2016,30(7):12–17.
- Sun Yingjuan, Gao Ming, Cheng Genyin. Flame retardant and smoke suppression of compound composites for soft poly (vinyl chloride)[J]. China Plastics, 2016, 30(7):12–17.
- [13] 金静,王昊,舒中俊,等.两种马来酸酐接枝物对膨胀阻燃聚丙烯增韧共混复合体系性能的影响[J].材料研究学报,2017, 31(3):219–225.
- Jin jing, Wang Hao, Shu Zhongjun, et al. Effect of two maleic anhydride grafted polymers as modifier on intumescent flame retardancy and mechanical property of polypropylene based composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(3):219–225.
- [14] Liu Lei, Chen Xilei, Jiao Chuanmei. Influence of ferrocene on smoke suppression properties and combustion behavior of intumescent flame-retardant epoxy composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 122(1):437–447.
- [15] Deng Shibi, Liao Wang, Yang Junchi, et al. Flame-retardant and smoke-suppressed silicone foams with chitosan-based nanocoatings[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(27):7 239–7 248.
- [16] Toldy A, Niedermann P, Szebényi G, et al. Mechanical properties of reactively flame retarded cyanate ester / epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites[J]. Express Polymer Letters, 2016, 10(12):1 016–1 025.

西得乐推出新一代饮料包装整线解决方案

Drinktec 2017 将于 9 月 11- 15 日在德国慕尼黑举行。在即将开展的 Drinktec 2017 上,西得乐将与致博希迈作为西得乐集团旗下公司联袂参展。届时,西得乐将首次展出多种突破性的包装解决方案,帮助生产商应对饮料市场日益增长的需求带来的挑战。

西得乐产品管理和开发执行副总裁 Frédéric Saily 对此谈到:“在 Drinktec 2017 上,我们期待展示,如何通过深入理解液体包装行业客户需求和趋势,提供性能更好的生产线。我们展台所展示的前瞻性技术和为市场量身打造的创新方案,就是为了实现这些目标,同时降低总拥有成本(TCO),确保高水准的生产质量,提升设备的功能特色。”

届时将在 Drinktec 上全球发布的解决方案包括:

- 西得乐 Super Combi - 用于生产瓶装水和碳酸软饮料(CSD)的一体化系统,可高速生产即卖产品,最大程度延长无故障运行时间,操作轻松便利 – 所有这些都以最低的 TCO 实现。

- 新的模块化贴标机可灵活适应玻璃瓶和 PET 瓶采用的各种贴标技术,生产效率高,换型轻松快捷。

- 新款西得乐易拉罐和玻璃瓶灌装机 - 基于成熟的西得乐 Matrix 平台打造,可为生产商带来更好的啤酒和 CSD 生产卫生条件、最佳的生产效率和高度灵活性。它可以生产在可持续性方面符合严格标准的高品质饮料。

西得乐在 Drinktec 2017 上的另一亮点是西得乐集团 Agility 4.0 框架。这可帮助客户利用数字辅助来增进对生产状况的了解,提高设备性能,实现包装批量定制化。

此外, PET 无菌和热灌装生产解决方案将成为展台的特别关注点,届时会有专家现场与客户分享探讨。

最近,西得乐 Aseptic Combi Predis FMa 吹瓶、灌装和封盖一体化灌装机,获得美国食品药品监督管理局(FDA)认证。该解决方案是全球首款采用干式瓶胚杀菌技术且通过认证可在美国和其他 FDA 市场制造和分销低酸产品的无菌 PET 灌装设备。

(中塑在线)