

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.027

聚丙烯用化学膨胀型阻燃剂研究进展

贺芳, 孟征, 孙兆懿, 钱晶

(1. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074; 2. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要: 综述了聚丙烯用化学膨胀型阻燃剂的研究进展, 介绍了无机阻燃协效剂、新型成炭剂在含聚磷酸铵膨胀阻燃聚丙烯体系中的应用效果, 以及新型化学膨胀型阻燃剂在聚丙烯中的使用情况。

关键词: 聚丙烯; 化学膨胀型阻燃剂; 应用

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0127-06

Advance in Research of Chemical Intumescent Flame Retardants for Polypropylene

He Fang, Meng Zheng, Sun Zhaoyi, Qian Jing

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China;

2. Beijing Aerospace Chemical Engineering Co. Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract: The research progresses of chemical intumescent flame retardants for polypropylene(PP) were reviewed. The flame retardant effects of the inorganic synergistic agents and novel charring agents in the intumescent flame retardant PP system containing ammonium polyphosphates(APP) were introduced. The applications of novel chemical intumescent flame retardants in PP were summarized.

Keywords: PP; chemical intumescent flame retardants; application

聚丙烯(PP)是一种综合性能优良的通用塑料,广泛应用于人类社会生产生活各领域。PP易燃,极限氧指数(LOI)仅为18%,燃烧过程中会产生大量不易熄灭的熔滴,在PP制品的使用中存在较大的消防隐患^[1]。因此,通常对PP进行阻燃处理,以满足在相应领域的使用要求。PP常用的阻燃剂为溴-锑系阻燃剂^[2-3],其阻燃效果好,但遇火会产生大量有毒的烟雾和腐蚀性气体,给火灾中人员的逃生、救援和消防等带来巨大的困难。随着人们环保、安全意识的增强,开发具有低烟、无毒特性的无卤阻燃剂成为阻燃PP研究的热点问题。

PP可用的无卤阻燃剂分为填充型阻燃剂,如氢氧化铝、氢氧化镁等,化学膨胀型阻燃剂(IFR),如聚磷酸铵(APP)等和物理膨胀型阻燃剂,如可膨胀石墨等^[4]。

其中,IFR与PP的相容性较好、添加量相对较低,以之阻燃的PP在物理力学性能上最接近含卤阻燃PP。IFR一般由酸源化合物、碳源化合物和气源化合物组成。APP为IFR体系中最常用的组分之一,为典型的酸源(兼具气源功能),通常采用三聚氰胺(MEL)(气源)、季戊四醇(PER)(炭源)与之复配组成IFR。但MEL和PER的成炭效率、炭层强度以及和PP的相容性都不太令人满意^[5],因此,研究如何提高含APP的IFR的阻燃效率成为研究的热点^[6-7]。同时,人们还通过分子设计,合成出兼具酸源、炭源和气源的阻燃

剂,这类阻燃剂与PP的相容性好,阻燃效率高,也引起了业界的关注。

笔者综述了PP用IFR的研究进展,一方面,介绍无机阻燃协效剂、新型成炭剂对含APP的IFR阻燃PP效果的影响;另一方面,介绍近期合成的新型IFR及其应用效果。

1 阻燃协效剂体系

为了提高IFR的阻燃效果,人们常添加阻燃协效剂,阻燃协效剂分为无机和有机两类。无机阻燃协效剂如过渡金属氧化物、分子筛、二氧化硅及硼酸锌等,有机阻燃协效剂如有机硅化合物和有机酸盐等。过渡金属氧化物、分子筛在受热过程中可以催化IFR中APP的热分解,促进过程产物的交联,增加熔融态下阻燃体系的黏度,改善膨胀成炭过程,提高炭层强度,减少含磷氧元素的产物挥发,提高残留物的热氧化稳定性^[8]。有机阻燃协效剂则在增强IFR阻燃效果的同时,还可以提高IFR与PP之间的相容性。

Li Na等^[9]研究了MgO、Al₂O₃、Sb₂O₃和ZnO在PP/IFR体系中的协效作用,IFR为APP和PER的混合物(质量比为1.5:1),其中含Sb₂O₃的体系的LOI最高。当Sb₂O₃质量分数为2%时,可以使阻燃PP的LOI达到36.2%,再增

联系人: 孟征,高级工程师,博士后,从事高分子材料改性技术研发工作

收稿日期: 2014-08-18

加 Sb_2O_3 的用量,体系的 LOI 反而降低。这是因为适量的 Sb_2O_3 一方面能和 APP 反应生成交联结构,另一方面也能催化 APP 与 PER 的反应,而 Sb_2O_3 含量过多会使 APP 与之过度交联,影响 APP 与 PER 充分反应。扫描电子显微镜 (SEM) 分析表明,PP/IFR/ Sb_2O_3 体系 (质量比为 73 : 25 : 2) 在 400℃ 下加热 30 min 后形成的炭层更加致密和光滑,炭层的力学强度有所增强。

周箭等^[10]采用溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法,制备出以硬脂酸为有机配体的纳米 ZnO。以 APP, MEL 和多元醇为 IFR, 当 PP/IFR 体系中的纳米 ZnO 质量分数为 1.5% 时,体系的 LOI 达到最大值,为 40.3%。纳米 ZnO 可以与 APP 分子发生交联反应,使 APP 的聚合度提高;在燃烧过程中可促使 PP/IFR 体系产生大量无定形的多相结晶炭,这些炭具有均一、密实、坚韧的结构,可以防止由于炭层破裂而导致的燃烧气体和燃料的迁移,从而提高体系的阻燃性。陶四平^[11]也研究了纳米 ZnO (未经表面处理) 在 PP/IFR 中的协效作用,IFR 中的 APP 经过硅烷偶联剂 KH-570 表面改性处理,研究表明,质量分数为 1% 的纳米 ZnO 可使 PP/IFR 体系的阻燃达到 UL94 V-0 级 (2.0 mm),所需的 APP 质量分数从 30% 降低到 25%。

R. Jeenchan 等^[12]研究表明,APP/硼酸锌的复配物可以使剑麻纤维增强 PP 的阻燃性达到 UL94 V-0 级,LOI 达 30%,体系配方 (质量比) 为:PP : 剑麻纤维 : APP : 硼酸锌 = 10 : 3 : 3 : 1。该体系的阻燃性能和力学性能与配方为 PP : 剑麻纤维 : APP = 10 : 3 : 4 的体系相当,且由于硼酸锌价格便宜,使配方成本降低。体系在 700℃ 下的残炭率为 19.54%,而不添加硼酸锌的阻燃体系残炭率为 12.25%。这可能是由于 APP 与硼酸锌反应产生焦磷酸锌,焦磷酸锌在高温下有助于催化体系生成高质量的炭层。

Feng Caimin 等^[13-14]分别研究了 La_2O_3 和 4A 分子筛在 PP/IFR [IFR 成分 (质量比)^[15] 为:APP : 三聚氰胺衍生物聚合物类成炭剂 (CNCA-DA) = 2 : 1] 体系中的协效作用。 La_2O_3 有非常高的催化效率,质量分数为 0.1% 的 La_2O_3 可以使 PP/IFR 的 LOI 从 27.1% 提高到 32.5%。质量分数为 1% 的 4A 分子筛可使 PP/IFR 体系的 LOI 从 27.1% 上升到 32.4%。 La_2O_3 和 4A 分子筛均可以改变 PP/IFR 的热分解行为,使热释放速率峰值 (PHRR)、总热释放量 (THR)、烟生成速率 (SPR) 和总烟释放量 (TSP) 显著降低。SEM 分析表明, La_2O_3 和 4A 分子筛在燃烧中均可以促进体系形成交联网络结构,形成更加连续和致密的炭层,炭层表面几乎没有可视的孔。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析显示,含 La_2O_3 和 4A 分子筛的阻燃体系残炭中,P 元素和 O 元素的含量比没有添加两种物质的 PP/IFR 体系高,证明在燃烧中 La_2O_3 和

4A 分子筛通过与 APP 的交联反应留住更多的 P 元素和 O 元素,从而形成高质量的炭层。郭素华等^[16]的研究也表明,加入质量分数为 2% 的 4A 分子筛,可以显著提高 IFR (APP/PER) 在 PP 中的阻燃效果。

周凯朋等^[17]将用硅烷偶联剂 KH-550 表面处理过的凹凸棒土 (AT) 与 APP 和 MEL 进行复配,当配比 (质量比) 为 PP : APP : MEL : AT = 10 : 3 : 2 : 1 时,阻燃 PP 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度相对于不含 AT 的配方 (PP : APP : MEL = 10 : 3 : 2) 分别上升了 17.8%, 22.5% 和 7.2%, LOI 由 25.5% 上升到 27.3%,由此证明,AT 可以显著改善 APP/MEL 阻燃 PP 体系的力学强度,并且使体系的阻燃性能提高。

有机硅化合物不但可以协效阻燃 IFR,而且可以作为表面改性剂,使 IFR 具有疏水性。刘婧妍等^[18]通过采用有机硅树脂包覆 IFR,得到了一种超疏水 IFR。IFR 的成分 (质量比) 为 APP : 三嗪系成炭剂 (CFA/ SiO_2) = 76 : 19 : 5,当 IFR : 有机硅 = 19 : 1 (质量比) 时,阻燃剂即表现出超疏水性。改性 IFR 使阻燃 PP 体系的耐水性能得到提高,添加质量分数 20% 的改性 IFR 的阻燃 PP 体系,经过耐水测试后,阻燃等级仍为 UL94 V-0 级,而体系的阻燃剂水抽出率仅为 0.32%。另外,改性 IFR 与 PP 基体的相容性得到提高,因此使 IFR 阻燃的 PP 体系的力学性能得到一定程度的提高。吴涛等^[19]采用甲基三氯硅烷为表面改性剂,对 APP, MEL 和淀粉组成的 IFR 进行表面处理,处理后的阻燃剂具有优异的疏水性,且与 PP 的相容性更好。用质量分数为 27% 的甲基三氯硅烷改性 IFR 阻燃的 PP 体系即可达到 UL94 V-0 级,而未改性 IFR 则需要加入 30% (质量分数) 才能达到 UL94 V-0 级。

Cao Kun 等^[20]合成了一种含硅阻燃协效剂,含有 N-取代烷氧基受阻胺硅烷 (Si-NORs, 其中, Si 代表硅烷, NORs 代表 N-取代烷氧基受阻胺,其结构式见图 1)。当 Si-NORs 质量分数为 1% 时,可使质量分数 25% 的 IFR [APP : PER : MEL = 2 : 1 : 1 (质量比)] 阻燃的 PP 的垂直燃烧达到 UL94 V-0 级, LOI 为 32%。加入 Si-NORs 提高了 IFR 与 PP 的相容性,使阻燃 PP 的热稳定性、抗 UV 性、力学性能和残炭量相比 PP/IFR 都得到提高。

Wang Junsheng 等^[21]以三聚氰胺焦磷酸盐 (MP) 和 PER 组成 IFR [MP : PER = 1.6 : 1 (质量比)], 以有机蒙脱土 (OMMT) 为协效剂,对 PP 进行阻燃,研究表明,PP : IFR : OMMT = 79 : 19 : 1 (质量比) 的阻燃体系的垂直燃烧可达到 UL94 V-0 级, LOI 为 31.5%, 加入 OMMT 可以显著降低 IFR 阻燃 PP 体系的 SPR, TSP 和燃烧释放的有毒气体浓度。

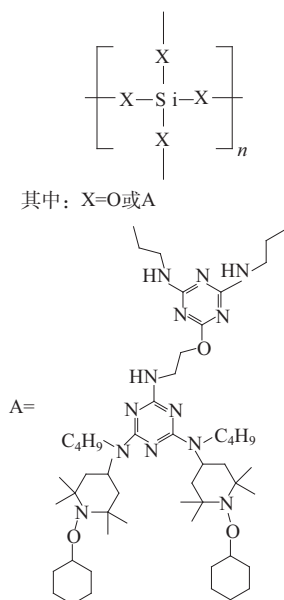


图1 Si-NORs 结构式

Liu Cong^[22]以苯基磷酸铜(LaPi)为协效剂,协效IFR(APP, PER和MEL)阻燃PP。当PP:IFR:LaPi=80:17:3(质量比)时,阻燃PP体系的垂直燃烧可达UL94 V-0级,LOI为31%。而PP:IFR=4:1(质量比)的阻燃体系的垂直燃烧仅为UL94 V-2级,LOI为26.8%,说明LaPi对IFR的阻燃效果有显著的增强作用。

2 新型成炭剂体系

传统APP膨胀型阻燃PP体系中使用的炭源最常用的是PER、甘露醇和山梨醇等多元醇^[23],其缺点是在熔融共混加工过程中易于发生反应,且与PP基材不相容,造成材料力学性能严重损失等问题,因此阻碍了APP膨胀型阻燃PP的工业化作用。因此,合成新型的成炭剂,提高其与PP基材的相容性以及加工稳定性,成为APP膨胀型阻燃体系研究的热点。

J. Alongi等^[24]以环糊精纳米海绵体(NS)作为炭源和气源,与APP复配成IFR,用于PP的无卤阻燃处理。NS热稳定性高(可承受300℃),具有3D纳米多孔腔体结构,在熔融加工中APP颗粒可以进入NS空隙中,在高温下“原位”分解生成磷酸。NS在磷酸存在下脱水,释放水蒸气,迅速发泡成炭,使PP的阻燃性能提高。纯PP在700℃下的残炭率为0.5%,而PP/NS/APP(NS和APP的质量分数均为7.5%)的残炭率则高达6%。锥形量热仪(CONE)测试结果表明,PP/NS体系的SPR, TSP和比消光面积(SEA)相比纯PP都明显降低。NS和APP复配使PP的燃烧时间从56 s延长到139 s,燃烧速率从1.8 mm/s降低到0.7 mm/s,使PP的PHRR从1541 kW/m²降低到910 kW/m²。

Feng Caimin等^[15]合成了一种新型成炭剂CNCA-

DA(其结构式见图2),该化合物分子结构中含有苯胺基、三嗪环和乙二胺等基团。他们以APP与CNCA-DA复配为IFR,分析了PP/IFR体系的阻燃机理:体系受热后, CNCA-DA在APP分解产生的聚磷酸催化下,生成含N元素和P元素的多芳烃,多芳烃环和APP交联,形成网状结构,从而降低了聚磷酸的挥发性,使更多的P元素参与到炭层的生成过程中。将PP/IFR高温下的残炭用水浸泡后,使用激光拉曼光谱(LRS)、XPS和能谱仪(EDS)分析表明,残炭中含有石墨以及如图3所示的P—O—C和P—O—P的交联网状结构。

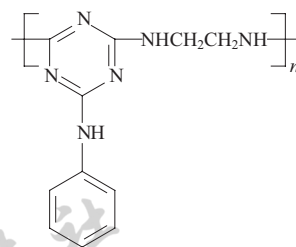


图2 CNCA-DA 结构式

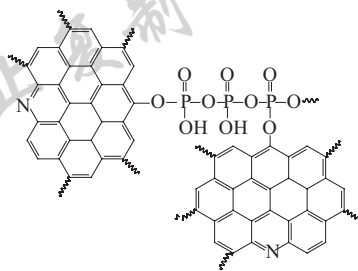


图3 PP/APP/CNCA-DA体系残炭结构式

Liu Jie等^[25]合成了一种新型成炭剂聚对苯二甲酰对苯二胺(PETA), PETA与PP的相容性好,且熔点较高,不会在与APP的共混过程中融化。并研究了PETA在PP/IFR体系中的阻燃效果(IFR为含APP的混合物),当PP:IFR:PETA=70:27:4.5(质量比)时,体系的LOI最高,为32.3%,垂直燃烧达到UL94 V-0级。当再增加PETA用量时,体系的LOI降为32%,证明过高的PETA会降低体系的成炭能力。SEM分析表明, PETA可以和IFR膨胀体系形成交联网状炭层,合适的添加量可以增强炭层的密度和热稳定性,提高PP混合物的阻燃性。FTIR分析表明,高温下, APP可以催化PETA形成高热稳定性的致密炭层。炭层中含有对氨基苯甲酰基团、三嗪环和碳二亚胺的结构,这些结构使炭层具有高的热稳定性。

Huang Jianqian等^[26]以硫代磷酰氯、PER和苯基膦酰二氯为原料合成了一种新型成炭剂——二(1-硫杂-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷-4-亚甲基)苯基磷酸酯(BSPPO)(其结构式见图4)。将BSPPO和APP、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)复配成IFR,用于PP阻燃。PP/IFR配

方为 PP:APP:MPP:BSPPO=70:14:8:8(质量比)时,体系可达到垂直燃烧 UL94 V-0 级,LOI 为 32%。在燃烧中 PP/IFR 可形成高质量炭层,无 PP 熔体滴落, CONE 测试后的残炭的 SEM 照片表明,炭层表面光滑致密。PP/IFR 体系的耐水性极佳,在 70℃ 的水中浸泡 7 d 后, LOI 由 32.0% 降到 28.6%,垂直燃烧仍为 UL94 V-0 级,失重率为 0.3%,体系各项指标均高于以 PER 为成炭剂的 PP/APP/MPP/PER 体系。

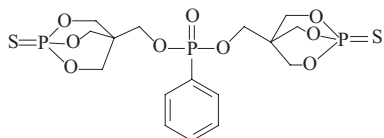


图4 成炭剂 BSPPO 结构式

杨坤等^[27]以三聚氯氰、乙胺、乙醇胺和乙二胺为原料,合成了 4 种不同聚合度(分别为 5,10,30 和 40)的成炭-发泡剂(CFA),研究了发泡剂在组成为 PP:APP:CFA:纳米二氧化硅=81:13.68:3.42:0.9(质量比)的阻燃 PP 体系中的作用。研究表明,随着 CFA 聚合度的增加,阻燃 PP 体系的阻燃效率相应提高;CFA 聚合度的变化对阻燃 PP 体系的力学性能影响不大。当 CFA 的聚合度为 40 时,阻燃 PP 体系的阻燃性能最佳,垂直燃烧可达到 UL94 V-0 级, LOI 达到 28.2%,氮气气氛下 800℃ 时的残炭率达 8.7%。

王琦等^[28]通过熔融挤出的方法制备了低熔点尼龙成炭剂(NCA),成分为尼龙(PA)6:CaCl₂:OMMT=19:1:5(质量比)。CaCl₂ 的加入使 PA6 的结晶度降低,趋于无定形,差示扫描量热(DSC)测试表明,NCA 的熔融峰为 190℃(PA6 为 221℃),其熔点接近 PP 的加工温度。研究发现,当阻燃 PP 配方为 PP:APP:MPP:NCA=35:8:4:3(质量比)时,垂直燃烧可以达到 UL94 V-0 级,并通过 850℃ 灼热丝测试。该阻燃体系适用于生产玻纤增强阻燃 PP,加入质量分数为 10%~30% 的玻纤不影响体系的阻燃性^[29]。

D. Enescu 等^[30]用 APP 和一种含三嗪环的化合物 PPM Triazine HF(IS,其结构式见图 5)复配成一种新的膨胀型阻燃剂[APP:PPM Triazine HF=3:1(质量比)]。研究表明,相对于纯 PP,添加质量分数为 20% 的 IS 的阻燃 PP 的 LOI 由纯 PP 的 19% 提高到 31%,垂直燃烧达到 UL94 V-0 级, PHRR 下降了 91%, THR 下降了 42%,质量平均损失率下降了 92%, TSP 下降了 58%。并对比了 APP/PPM Triazine HF 和 APP/PER 阻燃剂(质量比均为 3:1)的热失重数据,在 800℃ 下的残炭率前者为 48%,后者为 18%,证明与 PER 相比,PPM Triazine HF 与 APP 的协效性更好。

3 新型无卤膨胀阻燃剂

R. V. Adivarekar 等^[31]以新戊二醇与三氯氧磷反应得到

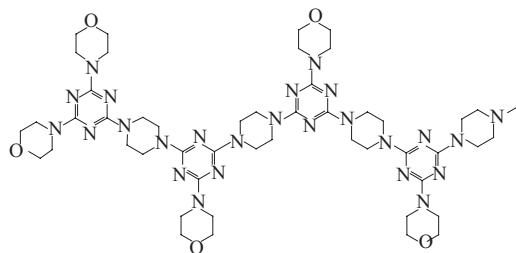


图5 IS 结构式

新戊二醇磷酸二氯(NGPC),再将 NGPC 与 4-苯基苯酚反应得到白色固体含磷无卤阻燃剂 4-联苯基新戊二醇磷酸酯(其结构式见图 6)。该阻燃剂可以提高 PP 的热稳定性,添加质量分数为 10% 的 4-联苯基新戊二醇磷酸酯,可使 PP 的热分解温度由 391.64℃ 提高到 436.92℃。该阻燃剂可以显著提高 PP 的 LOI,当该阻燃剂质量分数为 15% 时,阻燃 PP 的 LOI 由 18% 提高到 26%。

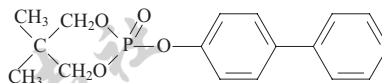


图6 联苯基新戊二醇磷酸酯结构式

Tsai Kuang-Chung 等^[32]将 PER、磷酸和六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)反应得到阻燃剂 N-P(其结构式见图 7),研究了 N-P 对 PP 阻燃性的影响。通过 XPS 分析,对比了空气中 700℃ 下形成的炭层表面被氧化的碳原子(记为 C_{ox})与脂肪族、芳香族和其它未被氧化的碳原子(记为 C_a)的比例(二者之比记为 C_{ox}/C_a),结果发现,添加质量分数为 10% 的 N-P 的 PP 炭层 C_{ox}/C_a 为 0.25,而添加质量分数为 30% 的 N-P 的 C_{ox}/C_a 为 0.20,证明 N-P 延缓了膨胀炭层的降解,随着 N-P 含量的增加,炭层热稳定性增强。CONE 测试结果表明,质量分数为 30% 的 N-P,可以使 PP 的 PHRR 由 517.1 kW/m² 下降到 273.7 kW/m²,点燃时间(TTI)由 36 s 降至 30 s,火增长速率指数(FGRI)由 3.5 kW/(m²·s) 降到 1.29 kW/(m²·s)。

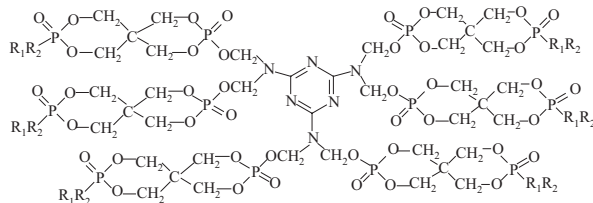


图7 N-P 阻燃剂(R1和R2为烷基)结构式

Li Yi-Luen 等^[33]研究指出,当 N-P 质量分数为 30% 时,阻燃 PP 的 LOI 为 30%,800℃ 下的残炭率为 7.7%;而当 N-P 质量分数为 40% 时,阻燃 PP 的 LOI 则高达 40%,800℃ 下的残炭率高达 12.9%;二者均为 UL94 V-0 级,燃烧不产生滴落。能量色散 X 射线荧光光谱(EDX)分析表明,当 N-P 质量分数为 30% 时,阻燃 PP 的燃烧产物中磷的质量分数为

14.25%,而燃烧前为 2.62%,证明炭层中含有大量的磷化合物,磷元素参与了炭层的生成。

Xiang Haiwang 等^[34]以 PER、三氯氧磷和双氰胺合成了阻燃剂螺环磷酰双氰胺酯 (SPDC)(其结构式如图 8),该阻燃剂兼具酸源、气源和炭源,添加质量分数 30% 的 SPDC 的 PP 垂直燃烧达到 UL94 V-0 级,LOI 为 32.5%。CONE 测试表明,相对于纯 PP,SPDC 阻燃的 PP 的 PHRR 由 1267 kW/m^2 降至 199.6 kW/m^2 ,THR 由 146.6 MJ/m^2 降至 105.2 MJ/m^2 ,烟释放峰值 (SPR) 由 $0.11 \text{ m}^3/\text{s}$ 下降到 $0.05 \text{ m}^3/\text{s}$,TSP 由 16.7 m^2 下降到 13.7 m^2 。SEM 分析表明,SPDC 阻燃的 PP 的残炭表面为致密均一的炭层,高质量的炭层赋予材料良好的阻燃性和抗滴落性。SPDC 与 PP 的相容性良好,不像其它膨胀阻燃剂那样容易恶化阻燃 PP 的冲击强度,与未加 SPDC 相比,当 SPDC 的质量分数为 25% 时,阻燃 PP 的冲击强度仅降低 8.6%。SPDC 还可以和 APP 复配阻燃 PP^[35],如配方为 PP:APP:SPDC=28:9:3(质量比)体系的 LOI 高达 38.5%。



图 8 阻燃剂 SPDC 分子式图

Shao Zhubao 等^[36]使用乙二胺与结晶 I 型 APP 通过离子交换反应得到改性 APP(MAPP),该 MAPP 不需要辅气源和炭源化合物,可以单独用于 PP 的阻燃。经改性后,MAPP 的水溶性由 $1.80 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ 降到 $1.24 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ 。当 MAPP 质量分数为 40% 时,阻燃 PP 的 LOI 可达到 32.5%,垂直燃烧达到 UL94 V-0 级 (1.6 mm);而含未改性 APP 质量分数 40% 的 PP 的 LOI 只有 20.9%, 1.6 mm 试样的垂直燃烧没有阻燃等级。CONE 测试表明,当 MAPP 质量分数为 35% 时,阻燃 PP/MAPP 体系的热释放速率、质量损失速率和 SPR 相对 PP/APP 体系显著降低,尤其是 FGR 和 SPR 分别降低了 89.1% 和 63.2%。FTIR 分析表明,MAPP 分子中 C—N 键断裂后,形成 C=C 双键和含有如 P—N—C 和 C—N 的一些稳定结构,从而使成炭能力迅速提高,在阻燃 PP 表面形成连续和致密的炭层。

Shao Zhubao 等^[37]研制了一种单组分膨胀型阻燃剂——哌嗪改性 APP(PA-APP,其结构式见图 9)。添加质量分数 22% 的 PA-APP,可以使阻燃 PP 的 LOI 达到 31.2%,垂直燃烧为 UL94 V-0 级。CONE 测试表明,当阻燃剂质量分数为 25% 时,与 APP 阻燃 PP 相比,PA-APP 阻燃 PP 的 FGR 和 SPR 分别降低了 86.4% 和 78.2%。TG, FTIR 和 XPS 分析表明,PA-APP 阻燃 PP 的燃烧过程中产生的含 P—N—C 结构的化合物赋予炭层更好的热稳定性。

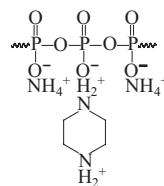


图 9 PA-APP 结构式

王会娅等^[38]以邻苯二酚、三氯氧磷和新戊二醇合成出一种新无卤阻燃剂——1,2,3-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂己内磷酸酯基)苯(其结构式见图 10),研究表明,添加该阻燃剂质量分数为 25% 时,阻燃 PP 的阻燃效果最好,LOI 为 25.5%,平均热释放速率下降了 22.5%,有效燃烧热平均值下降了 61.0%,残炭量比纯 PP 提高了 56.7%,拉伸强度较纯 PP 下降了 46.2%,但冲击强度反而升高 1.6%,提高了 PP 的韧性。SEM 观测发现,阻燃 PP 燃烧后形成了无数封闭孔洞的焦化炭层。

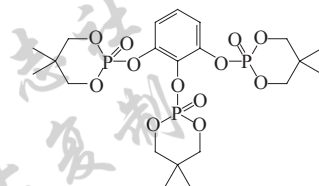


图 10 1,2,3-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂己内磷酸酯基)苯结构式

曹文玥等^[39]以自制的无卤膨胀型阻燃剂季戊四醇螺环磷酸酯双蜜胺盐(MPSP)与 PP 进行共混纺丝,研究表明,当 MPSP 质量分数为 8% 时,阻燃 PP 纤维的断裂强度为 $6.02 \text{ cN}/\text{dtex}$,LOI 为 24.5%,并且 LOI 随着低能电子辐照量的增大而大幅增加,当电子辐照量为 200 kGy 时,LOI 为 33.8%,起始分解温度和残炭率均比纯 PP 纤维大幅增加,燃烧时可形成连续致密的炭层。

Chen Xilei 等^[40]以 PER、磷酸和 MEL 合成了一种膨胀型阻燃剂——季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐(MSP)。以 MSP 为阻燃剂,OMMT 为协效剂,对 PP 进行阻燃,结果表明,当配方为 PP:MSP:OMMT=70:29:1(质量比)时,阻燃 PP 具有的阻燃性能最好,垂直燃烧为 UL 94 V-0 级,LOI 为 30.3%, 600°C 时的残炭率达 12.2%。

4 结语

近年来,PP 用化学膨胀型阻燃剂的研究取得了较大的发展,在膨胀型阻燃剂的阻燃效率、热稳定性、耐水性及与 PP 基材的界面相容性方面均得到改善和提高。但在以下几方面还需进一步研发,以推动 IFR 在 PP 阻燃中的广泛使用:(1) 纳米技术、无机层状材料插层阻燃剂在化学膨胀型阻燃体系中的使用;(2) 提高 APP 分子量的长链 APP 合成技术研究;(3) APP 表面处理技术研究;(4) IFR 低成本化技术。通过以上几方面的研究,将进一步提高 IFR 的性价比,增强其

市场竞争力,推动PP无卤化进程,并为其它高分子材料的无卤阻燃提供技术参考。

参考文献

- [1] 孙凯,等. 塑料工业,2013,41(6):5-9.
Sun Kai, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(6):5-9.
- [2] 刘源,等. 工程塑料应用,2012,40(8):108-111.
Liu Yuan, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):108-111.
- [3] 颜龙,等. 工程塑料应用,2014,42(1):107-111.
Yan Long, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):107-111.
- [4] Wang Jianjun, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, 48:297-302.
- [5] 王鉴,等. 化学工业与工程技术,2013,34(4):16-20.
Wang Jian, et al. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2013, 34(4):16-20.
- [6] Constantine D P, et al. Polymer Green Flame Retardants[M]. Amsterdam:Elsevier Science Ltd, 2014.
- [7] 赵斌,等. 中国塑料,2011,25(9):61-65.
Zhao Bin, et al. China Plastics, 2011, 25(9):61-65.
- [8] 周友,等. 无机化学学报,2013,29(6):1115-1122.
Zhou You, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(6):1115-1122.
- [9] Li Na, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:1737-1744.
- [10] 周箭,等. 稀有金属材料与工程,2008,37(2):617-619.
Zhou Jian, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(2):617-619.
- [11] 陶四平,等. 塑料工业,2012,40(3):118-121.
Tao Siping, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(3):118-121.
- [12] Jeenchan R, et al. Composites:Part B, 2014, 56:249-253.
- [13] Feng Caimin, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:707-714.
- [14] Feng Caimin, et al. Advances in Polymer Technology, 2013, 24:478-486.
- [15] Feng Caimin, et al. Polypropylene Procedia Engineering, 2013(52):97-104.
- [16] 郭素华,等. 塑料科技,2013,41(2):54-57.
Wu Suhua, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(2):54-57.
- [17] 周凯朋,等. 功能材料,2014,45(11):1114-1117.
Zhou Kaipeng, et al. Journal of Functional Materials, 2014, 45(11):1114-1117.
- [18] 刘婧妍,等. 塑料科技,2014,42(7):114-117.
Liu Jingyan, et al. Plastics Science and Technology, 2014, 42(7):114-117.
- [19] 吴涛,等. 有机硅材料,2012,26(5):336-339.
Wu Tao, et al. Silicone Material, 2012, 26(5):336-339.
- [20] Cao Kun, et al. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52:309-317.
- [21] Wang Junsheng, et al. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53:6978-6984.
- [22] Liu Cong. Advanced Materials Research, 2012, 490-495:3366-3369.
- [23] 王建祺. 无卤阻燃聚合物基础与应用[M]. 北京:科学出版社, 2005.
Wang Jianqi. The Basic Research and Application of Halogen Free Flame Retardant Polymer[M]. Beijing:Science Press, 2005.
- [24] Alongia J, et al. Carbohydrate Polymers, 2012, 88:1387-1394.
- [25] Liu Jie, et al. International Journal of Polymer Science, 2013, doi:10.1155/2013/616859.
- [26] Huang Jianqian, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123:1636-1644.
- [27] 杨坤,等. 塑料科技,2013,41(6):83-86.
Yang Kun, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(6):83-86.
- [28] 王琦,等. 塑料工业,2013,41(12):87-90.
Wang Qi, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(12):87-90.
- [29] 王琦,等. 塑料工业,2014,42(6):37-41.
Wang Qi, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(6):37-41.
- [30] Enescu D, et al. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98:297-305.
- [31] Adivarekar R V, et al. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2013, 38:9-13.
- [32] Tsai Kuang-Chung, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(2):1084-1091.
- [33] Li Yi-Luen, et al. High Performance Polymers, 2012, 24(6):478-487.
- [34] Xiang Haiwang, et al. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2010, 16(4):261-271.
- [35] Xiang Haiwang, et al. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2010, 16(2):161-169.
- [36] Shao Zhubao, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106:88-96.
- [37] Shao Zhubao, et al. Applied Materials and Interfaces, 2014, 6:7363-7370.
- [38] 王会娅,等. 新型无卤阻燃聚丙烯的制备及性能研究[J]. 塑料, 2008, 37(6):23-25.
Wang Huiya, et al. Plastics, 2008, 37(6):23-25.
- [39] 曹文玥,等. 合成纤维工业,2013,36(1):6-9.
Cao Wenyue, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2013, 36(1):6-9.
- [40] Chen Xilei, et al. Fire Safety Journal, 2013, 58:208-212.