

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.023

环氧树脂包覆聚磷酸铵-聚丙烯阻燃体系构建

孙维根, 陈葵, 刘成娟, 王超, 武斌, 纪利俊, 吴艳阳

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 为构建膨胀聚丙烯(PP)阻燃体系,采用原位聚合法制备环氧树脂包覆聚磷酸铵微胶囊(EP-APP)以改善 APP 与 PP 材料的相容性,并选用季戊四醇(PER)为成炭剂与 EP-APP 构成膨胀型阻燃剂(IFR),制备 PP/EP-APP/PER 阻燃复合材料。以微胶囊的水溶性为指标优化微胶囊包覆工艺,考察了 EP-APP 与 PER 质量比和 IFR 添加量对复合材料的阻燃性能及力学性能的影响,分析了 IFR 中 EP-APP 与 PER 的反应机理。结果表明,当 EP 加入量为 APP 质量的 10%、固化剂三乙烯四胺(TETA)用量为 EP 质量的 15% 时,采用 40 °C (1 h)+70 °C (1 h)的固化反应温度设置,可制得具有良好耐水性的 EP-APP 微胶囊。当 IFR 质量分数为 25%,IFR 中 EP-APP 与 PER 质量比为 3:1 时,制得 PP/APP/PER 阻燃复合材料的极限氧指数(LOI)达到 35.0%,垂直燃烧性能达到 UL 94 V-0 等级,且复合材料仍能保持较好的拉伸性能。热重分析表明,IFR 的分解反应可分为三个阶段:首先是 EP-APP 受热分解后与 PER 发生反应,生成含有磷酸酯键的物质;然后是酯类化合物生成稳定的环状酯并释放出 H₂O 和 NH₃;最后上述产物进一步形成双环及多环磷酸酯并在高温下炭化形成致密的炭层,隔氧隔热从而发挥阻燃作用。

关键词: 聚丙烯;环氧树脂;聚磷酸铵;水溶性;性能测试;反应机理

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0146-07

Construction of epoxy resin coated ammonium polyphosphate-polypropylene flame retardant system

SUN Weigen, CHEN Kui, LIU Chengjuan, WANG Chao, WU Bin, JI Lijun, WU Yanyang

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : In order to construct an intumescent polypropylene (PP) flame retardant system, epoxy resin coated ammonium polyphosphate microcapsules (EP-APP) were prepared by in-situ polymerization to improve the material compatibility of APP and PP. Meanwhile pentaerythritol (PER) was selected as a carbon-forming agent forming an intumescent flame retardant (IFR) with EP-APP to prepare PP/EP-APP/PER flame retardant composites. The water solubility of microcapsules was used as an index for the microcapsule coating process optimization, the effects of the mass ratio of EP-APP and PER and the addition of IFR on the flame retardant properties and mechanical properties of the composites were investigated, and the reaction mechanism of EP-APP and PER in IFR was analyzed. The results show that when the amount of EP is 10 wt% of the APP amount and the dosage of the curing agent triethylenetetramine (TETA) is 15 wt% of the EP amount, the curing reaction temperature of 40 °C(1 h)+70 °C (1 h), the EP-APP microcapsules with excellent water resistance can be prepared. When the IFR addition amount is 25 wt% and the mass ratio of EP-APP to PER was 3:1, the limiting oxygen index (LOI) of the prepared PP/APP/PER flame retardant composites reaches 35.0%, and the vertical combustibility reaches UL 94 V-0 grade, and the material maintains good tensile properties. Thermogravimetric analysis shows that the decomposition reaction of IFR can be divided into three stages. First, EP-APP reacts with PER after thermal decomposition, forming a substance containing phosphate bonds. Then, the ester compounds produce stable cyclic esters and release H₂O and NH₃. Finally, the above products form bicyclic and polycyclic phosphates and carbonize at high temperature to form a dense carbon layer, which is oxygen and heat insulation to play a role of flame retardant.

Keywords : polypropylene ; epoxy resin ; ammonium polyphosphate ; water solubility ; performance testing ; reaction mechanism

通信作者: 陈葵, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为无机阻燃材料

收稿日期: 2024-01-25

引用格式: 孙维根, 陈葵, 刘成娟, 等. 环氧树脂包覆聚磷酸铵-聚丙烯阻燃体系构建[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 146-152.

SUN Weigen, CHEN Kui, LIU Chengjuan, et al. Construction of epoxy resin coated ammonium polyphosphate-polypropylene flame retardant system[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 146-152.

聚丙烯(PP)作为现代高分子通用塑料之一,因其具有优异性能被广泛应用于生产和生活中各个方面^[1],同时PP可通过改性作为工程塑料使用,这进一步扩大了其应用范围,但PP的可燃性在一定程度上也限制了其应用^[2]。膨胀型阻燃剂(IFR)作为一种环境友好型阻燃剂,因其具有无卤、低烟、低毒等特点,将其应用于PP等高分子材料的阻燃,是目前研究热点之一^[3-5]。

IFR一般由酸源、炭源和气源组成,聚磷酸铵(APP)与季戊四醇(PER)是组成IFR常见高效的组合^[6]。其中APP是作为酸源与气源使用的,但由于APP具有一定的吸湿性,热分解温度较低,且作为无机物与高分子材料的相容性差,影响了其在工程塑料阻燃领域的应用。通过对APP进行有机物的包覆改性形成APP微胶囊,能够有效改善其缺点,扩大其适用范围^[7-9]。用于APP包覆的材料主要有氨基树脂、聚氨酯、有机硅和环氧树脂(EP)等^[10-16]。其中,EP具有良好的黏附性、化学稳定性及工艺性,是一种包覆APP的理想材料。

在构建PP/EP为包覆材料制备APP微胶囊(EP-APP)/PER膨胀阻燃体系时,必须在有效提高阻燃性能的同时,尽可能降低IFR对材料力学性能的损害,使其满足工程应用的要求。相对于已有的报道,笔者在关注APP微胶囊制备过程的物料组成和配比的同时,对包覆反应温度进行研究,形成了分段反应温度模式,制备出了性能良好的APP微胶囊,并且对其在IFR中的反应机理进行了分析。笔者采用原位聚合法制备EP-APP。由于APP在水中的溶解度与其聚合度具有正相关性,故通过微胶囊的水溶性测试结果对包覆过程中EP与APP质量比 m_{EP} 、 m_{APP} 、固化剂用量及反应温度等工艺参数进行优化。然后以PER为成炭剂,与自制EP-APP构成膨胀阻燃体系,研究考察了两者质量比 m_{EP-APP} 、 m_{PER} 及IFR添加量对PP阻燃复合材料的综合性能的影响,研究结果能够为工程塑料的阻燃技术的开发提供基础数据。

1 实验部分

1.1 原材料

APP:工业级,聚合度 $n>1\ 000$,上海麦克林生化科技有限公司;

EP:E51,上海旭森无卤阻燃有限公司;

PER、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、无水乙醇、三

乙烯四胺(TETA):化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

PP:工业级,中国石化上海石化分公司。

1.2 仪器及设备

1 L搅拌反应釜:加工定制,上海众何化学科技有限公司;

恒温鼓风干燥箱:DHG-9076A,上海精宏实验设备有限公司;

精密电子天平:BS-210S,北京赛多利斯天平有限公司;

密炼机:Su-70-1,常州苏研科技有限公司;

电动加硫成型机:XQLB-350×350,上海第一橡胶机械厂;

制样机:XFX,承德精密试验机有限公司;

极限氧指数(LOI)仪:JF-3,南京江宁分析仪器厂;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3,南京江宁分析仪器厂;

热重(TG)分析仪:TGA-8000,美国Perkin Elmer公司;

万能试验机:QJ-211,上海倾技仪器仪表科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet-5700,美国热电公司。

1.3 试样制备

1.3.1 EP-APP微胶囊制备

在1 L搅拌反应釜中加入无水乙醇,称取一定量的EP,TETA溶于其中后,再加入经干燥脱水研磨过筛的APP和分散剂SDBS,搅拌分散30 min后,升温至一定温度进行保温反应。反应结束后,抽滤物料、洗涤产物并在80℃下将其干燥48 h,得到EP-APP微胶囊。包覆过程及EP与脂肪族多元胺TETA固化反应方程式如图1所示。

1.3.2 PP/EP-APP/PER复合材料的制备

选用PER作为炭源,构建PP/EP-APP/PER阻燃体系。不同配比EP-APP与PER的阻燃PP配方见表1。不同IFR添加量的阻燃PP配方见表2。首先将PP在密炼机中进行熔融,待PP熔融后,加入一定量的IFR进行密炼,密炼温度为180℃,转速为80 r/min,共混8 min。取出密炼样品放入模具中,在电动加硫成型机中热压成型,热压成型温度为180℃,热压15 min,排气10次,然后在20℃温度下冷压5

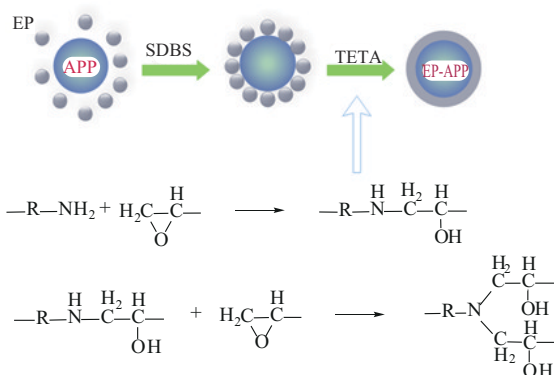


图1 EP原位聚合包覆APP

Fig. 1 In situ polymerization of EP to coat APP

min成型。最后按照UL 94, LOI及拉伸强度相关测试要求,分别将试样裁剪成所需标准尺寸样条进行阻燃性能及力学性能测试。

表1 不同配比EP-APP与PER的阻燃PP配方(质量分数)

Tab.1 Flame retardant PP formulations with different ratios of EP-APP and PER(mass fraction)

Materials	Samples						%
	1	2	3	4	5	6	
$m_{EP-APP}:m_{PER}$	0	1:0	1:1	2:1	3:1	4:1	
PP	100	70	70	70	70	70	
EP-APP	0	25	12.5	16.7	18.8	20	
PER	0	0	12.5	8.3	6.2	5	
IFR(EP-APP+PER)	0	25	25	25	25	25	

表2 不同IFR添加量的阻燃PP配方(质量分数)

Tab.2 Flame retardant PP formulations with different IFR addition amounts(mass fraction)

Materials	Samples				%
	7	8	9	10	
PP	100	80	75	70	
EP-APP	0	15	18.8	22.5	
PER	0	5	6.2	7.5	
IFR(EP-APP+PER)	0	20	25	30	

1.4 测试与表征

1.4.1 溶解度测定

取10g APP或EP-APP微胶囊样品加入100 g去离子水中,置于25℃下恒温水浴槽中搅拌30 min,取悬浮液以一定转速离心20 min后取上清液测定样品在100 g水中的溶解度。

1.4.2 FTIR 测试

采用FTIR仪对样品进行测试。光谱范围为4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为32次。

1.4.3 TG 分析

采用TG分析仪对样品进行TG分析。升温速

率为10℃/min,氮气气氛,从室温升至800℃。

1.4.4 阻燃性能测试

采用水平垂直燃烧测定仪,参照GB/T 2408-2021中要求对样品进行燃烧测试。采用LOI仪,参照GB/T 2406.3-2022中要求对样品进行LOI测定。

1.4.5 力学性能测试

采用万能试验机,参照GB/T 1040.1-2018对样品进行拉伸测试,拉伸速率为50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 EP-APP微胶囊的制备

2.1.1 工艺研究

在EP-APP微胶囊制备中,考察囊芯比 m_{EP} 、 m_{APP} 、固化剂TETA添加量及反应温度对制备的EP-APP微胶囊溶解度的影响,实验结果见图2和图3。

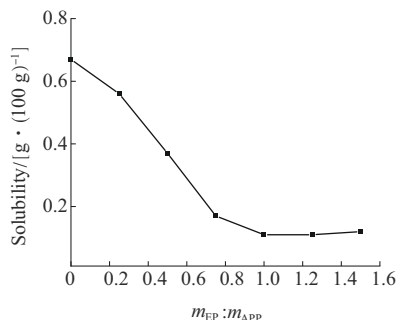


图2 囊芯比对EP-APP溶解度的影响

Fig. 2 Effect of capsule-core ratio on solubility of EP-APP

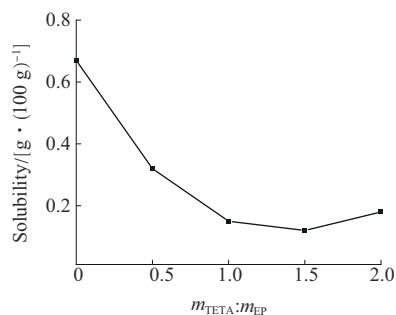


图3 TETA加入量对EP-APP溶解度的影响

Fig. 3 Effect of TETA addition on solubility of EP-APP

随着微胶囊中EP加入量的增加,EP-APP微胶囊的水溶性呈现下降趋势,当 $m_{EP}:m_{APP}=0.1$ 时,微胶囊溶解度降至最低随后不再变化。提高固化剂TETA的加入量有一个最适值,当 $m_{TETA}:m_{EP}=0.15$ 时,微胶囊溶解度降至最低,继续增加固化剂用量,EP-APP微胶囊的溶解度增大,这是由于固化剂中氨基的亲水性较强,加入量过大会提高固化膜的吸水性并且降低固化膜的耐腐蚀能力,从而使EP-APP微胶囊溶解度增大。实验结果表明,当 $m_{EP}:m_{APP}=0.1$,

$m_{\text{TETA}}:m_{\text{EP}}=0.15$ 时,EP-APP溶解度最小,性能最佳。

不同固化反应温度下制备的微胶囊的水溶性(25℃下溶解度)变化较大。在25℃的低固化温度下反应得到EP-APP微胶囊溶解度偏大,在70℃下反应可以得到溶解度较低的EP-APP微胶囊,但产品存在发黄的现象。这是因为EP包覆APP的固化反应是放热过程,反应温度升高使反应速率加快,局部温度变高导致微胶囊产品发黄。

采用分段升温的方式进行固化反应有利于EP分子链段的逐步运动,可使其与固化剂小分子间充分反应,除此之外较低的起始反应温度可避免过快的交联速度,有利于包覆反应完全。图4为反应温度对EP-APP溶解度的影响。由图4表明,选用在40℃下反应1 h,然后升温至70℃反应1 h,即40/70℃(各1 h)的合成温度设置制备所得的EP-APP微胶囊产品溶解度最小,性能最佳。

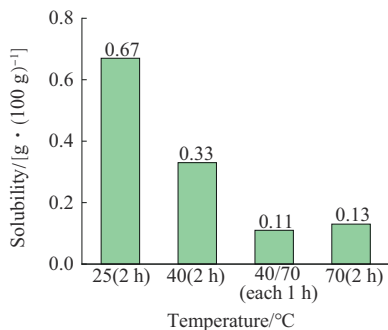


图4 反应温度对EP-APP溶解度的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on solubility of EP-APP

2.1.2 EP-APP微胶囊表征

图5为APP与EP-APP的FTIR谱图。APP的红外特征吸收峰包括800 cm^{-1} 处P—O—P不对称伸缩振动峰及1020 cm^{-1} 处的 PO_2 和 PO_3 的P—O的对称吸收峰,880 cm^{-1} 和1075 cm^{-1} 处的P—O的对称和不对称伸缩振动峰;1253 cm^{-1} 处的P=O的伸缩振动峰。EP-APP微胶囊的FTIR谱图中除了APP特征吸收峰之外,还有1510 cm^{-1} 和1610 cm^{-1} 处的苯环伸缩振动及1180 cm^{-1} 处的C—H伸缩振动吸收峰,这些都是EP的吸收峰。

图6为EP-APP和APP在不同温度下的溶解度,由图6可见,EP-APP和APP的溶解度均随着温度的升高而增大,但是EP-APP的溶解度要远低于同温度下APP的溶解度,这是因为作为囊材的EP具有良好的疏水作用,从而赋予EP-APP很好的耐水性,使其溶解度大幅降低。

图7为PP/APP及PP/EP-APP复合材料燃烧后形成的炭层图。

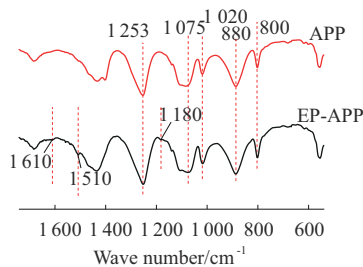


图5 APP与EP-APP的FTIR图谱

Fig. 5 FTIR spectra of APP and EP-APP

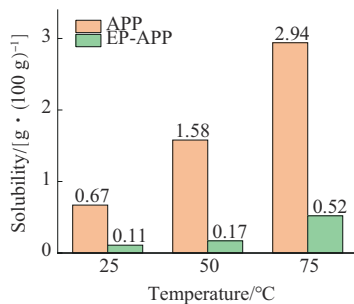


图6 不同温度下APP和EP-APP的溶解度

Fig. 6 Solubility of APP and EP-APP at different temperature

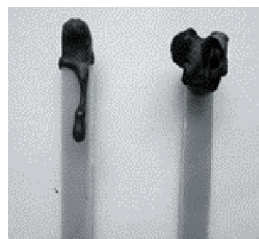


图7 PP/APP(左)与PP/EP-APP(右)燃烧后形成的炭层对比图

Fig. 7 Contrasting of PP/APP char layer (left) and PP/EP-APP (right) char layer formed after combustion

对比可看出PP/EP-APP燃烧后形成的炭层更加膨胀致密,且燃烧时无烟、无滴熔物。由于APP的燃烧产物为具有强脱水性的磷酸和偏磷酸,可使表面的EP壳发生分子内脱水生成醚键,反应生成的磷酸和醚结构在进一步加热时,会降解、交联生成不饱和富炭结构,从而加速成炭反应,在聚合物表面形成炭化层,阻隔PP和火焰的接触以及氧气的扩散与热量的传递,反应生成的不燃性气体(如水蒸气、 NH_3)使炭层膨胀,最后形成了蓬松、多孔的炭质层结构进一步增强了PP与火焰和空气的隔离。

2.2 PP膨胀阻燃体系构建及其性能测试

2.2.1 EP-APP与PER配比对PP/EP-APP/PER复合材料性能的影响

表3和图8为不同配比下的EP-APP与PER制备得到PP/EP-APP/PER复合材料的阻燃性能及拉伸强度的测试结果。纯PP材料的LOI仅为17.6%,

添加EP-APP后的PP/EP-APP材料的LOI大幅度上升到27.5%,UL 94阻燃等级达到了V-2级,但是阻燃效果仍然较差。将EP-APP与PER复配后的PP/EP-APP/PER复合材料,随着 $m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}$ 的逐渐增大,PP/EP-APP/PER复合材料的LOI先快速增大后缓慢降低。在 $m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}=2:1$ 时,LOI达到35.5%,UL 94阻燃等级达到V-0,阻燃性能得到大幅度提升。与纯PP材料相比,IFR的加入会使PP的拉伸性能变差。在 $m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}=1:1$ 时,材料的拉伸强度最差。继续增加EP-APP的含量,PP材料力学性能降低的程度逐渐变小,说明与EP-APP相比,PER的加入对PP的力学性能影响更大。

表3 EP-APP与PER配比对照燃性能的影响

Tab.3 Effects of different ratio of EP-APP and PER on flame retardant performance

Performances	$m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}$					
	0	1:0	1:1	2:1	3:1	4:1
LOI/%	17.6	27.5	31.2	35.5	35	32.6
UL 94 Level	—	V-2	V-2	V-0	V-0	V-2

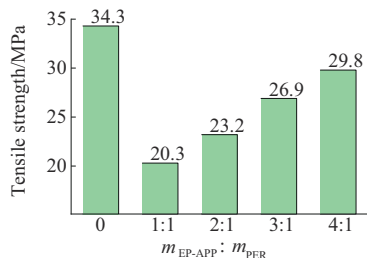


图8 EP-APP与PER比对拉伸强度的影响

Fig. 8 Different ratio of EP-APP and PER on tensile strength

图9为不同 $m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}$ 下制备得到的复合材料在300℃下煅烧后炭层的FTIR谱图。

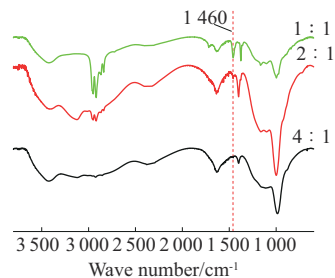


图9 不同EP-APP/PER配比下阻燃PP燃烧后炭层FTIR谱图

Fig. 9 FTIR spectra of flame retardant PP carbon layer after combustion under different EP-APP/PER ratios

选取 1460 cm^{-1} 处的FTIR吸收峰为标准峰(A_2),由官能团的实际峰强度 A_1 计算出其相对峰强度。计算结果列于表4。

$1200\sim1300\text{ cm}^{-1}$ 处为聚磷酸中的P=O吸收

表4 吸收峰相对强度比值

Tab.4 Ratio of absorbed peak strength

$m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}$	Absorption peak	Absorbance: A_1	Standard peak absorbance: A_2	A_1/A_2
1:1	P=O	0.030	0.110	0.273
2:1	P=O	0.037	0.062	0.597
4:1	P=O	0.057	0.032	1.781

峰,由表4看出,随着EP-APP与PER质量比不断增大,P=O吸收峰的相对峰强度 A_1/A_2 逐渐增大,说明在炭层中磷元素含量不断增加。这些磷化合物来自两部分,一部分由APP自身分解产生,主要是聚磷酸类的物质;另一部分来自APP与PER酯化反应,主要是酯类物质。APP分解产生的聚磷酸和偏磷酸包裹在基体表面,可以隔绝氧气和可燃气体。在IFR中,若EP-APP含量过多,则聚磷酸类的液态物质的生成过多,液体的热导率大于气体的热导率,因此不利于隔绝热量的传递。结合LOI的结果可知,虽然 $m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}=4:1$ 时,炭层中磷含量最多,但是LOI值不高,阻燃性能不佳。因此,具有良好阻燃性能的阻燃PP中的P,C元素的比例应控制在一个适当范围内。

2.2.2 IFR添加量对PP/EP-APP/PER复合材料性能的影响

表5和图10为控制 $m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}=3:1$ 加入不同IFR添加量下制备得到PP/EP-APP/PER复合材料的阻燃性能及力学性能测试结果。随着IFR添加量增加,复合材料的LOI由27.8%上升到35.5%,阻燃等级也由V-2上升到V-0,复合材料的阻燃性能大大提升;虽然高IFR添加量可以提高复合材料的阻燃

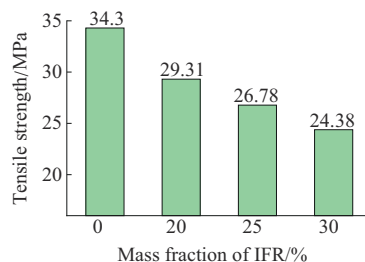


图10 IFR添加量对PP/EP-APP/PER拉伸强度的影响

Fig. 10 Effect of IFR addition on tensile strength of PP/EP-APP/PER

表5 IFR添加量对PP/EP-APP/PER阻燃性能的影响

Tab.5 Effect of IFR addition on PP/EP-APP/PER flame retardant performance

Performances	Mass fraction of IFR/%			
	0	20	25	30
LOI/%	17.6	27.8	35.0	35.5
UL94 level	—	V-2	V-0	V-0

性能,但会使复合材料力学性能大大降低,在IFR质量分数为25%时,复合材料的阻燃性能已经达到要求,此时继续增大IFR添加量会造成PP力学性能的进一步损失。综合考虑IFR质量分数在25%,IFR中EP-APP与PER的质量比为3:1时制备得到的复合材料性能最佳。

2.3 IFR阻燃反应机理分析

图11分别为EP-APP,PER与按 $m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}=1:1$ 配比的混合物EP-APP/PER及其理论计算TG曲线,理论曲线为假定EP-APP与PER不发生反应的TG曲线的加权平均值。若EP-APP与PER不反应,两者混合物的TG曲线应与理论计算曲线基本一致,而图11中实验TG曲线与理论曲线有较大差别,说明EP-APP与PER参与到成炭反应中或两者相互催化促进成炭反应。由分析图中实验TG曲线可知,EP-APP/PER混合物的热解分为3个阶段:第一阶段为快速分解失重阶段,分解温度区间为220.1~282 °C,主要失重的是PER;第二阶段分解温度为290~425 °C,在此温度区间,混合物的失重速率均低于各自的热分解速率,说明EP-APP和PER互相反应速率加快,生成物的热稳定性好;第三阶段分解温度区间为425.9~610 °C,此阶段,EP-APP的降解速率加快,按照第二阶段的分解方式生成磷酸类物

质,覆盖在PER表面,并与PER酯化交联,直至最后生成稳定的炭层,从而阻碍了进一步降解反应的发生,导致分解速率下降。

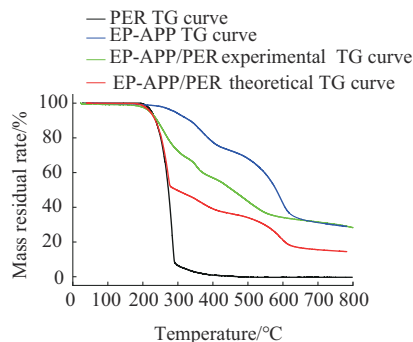


图11 EP-APP,PER及EP-APP/PER的TG曲线

Fig. 11 TG curves of EP-APP,PER and EP-APP/PER

通过分析可知,EP-APP和PER的反应过程如下:第一步是EP-APP微胶囊受热破裂分解,芯材APP暴露后与PER发生反应,生成含有磷酸酯键的物质;第二步主要是酯类化合物生成稳定的环状酯,分解释放出 H_2O 和 NH_3 ;第三步重复上述反应,PER不断磷酸酯化和环化,形成双环磷酸酯及多环磷酸酯;最后在高温下,多环磷酸酯炭化,形成致密的炭层,覆盖在被阻燃物表面形成隔氧隔热的保护层^[17]。反应过程如图12所示。

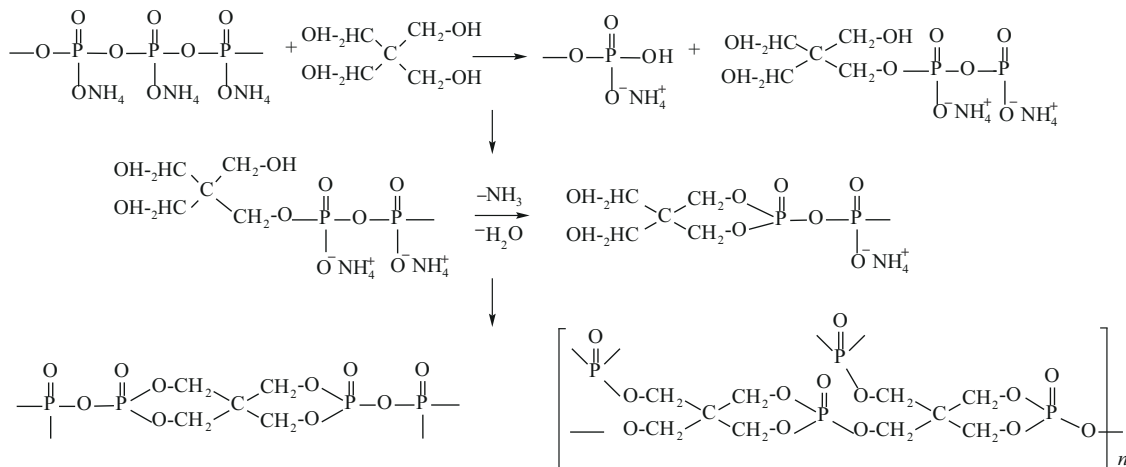


图12 EP-APP与PER的反应过程

Fig. 12 Reaction process between EP-APP and PER

3 结论

(1)以EP为囊材通过原位聚合对APP进行包覆,制得微胶囊EP-APP产品。最佳制备工艺条件为:囊芯比 $m_{\text{EP}}:m_{\text{APP}}=0.1$,固化剂TETA用量 $m_{\text{TETA}}:m_{\text{EP}}=0.15$,固化时采用40 °C与70 °C各1 h的条件进行固化反应,最终制得溶解度(25 °C下)为0.11 g/

100 g具有良好耐水性的EP-APP微胶囊产品。结合FTIR分析,证明了制备的微胶囊产品中EP是以囊材形式包覆在APP表面,形成EP膜层。

(2)选用PER作为炭源,与EP-APP组成IFR后共同构建PP/EP-APP/PER复合材料。当复合材料中IFR质量分数为25%,IFR中EP-APP与PER的质

量比 $m_{\text{EP-APP}}:m_{\text{PER}}=3:1$ 时,此时PP/EP-APP/PER复合材料的LOI为35.0%,UL 94阻燃等级达到V-0级,且材料也具有较好的拉伸性能。

(3)通过TG分析EP-APP与PER反应机理表明,EP-APP受热分解,释放出APP,APP受热分解为聚磷酸和偏磷酸等强酸与PER发生酯化反应,生成含有磷酸酯键的物质;此物质受热继续放出水 and 氨气成环酯后发生酯热解反应,形成含芳香化合物的稳定炭层,附着于基体表面形成隔氧隔热的保护层。

参考文献

- [1] 窦立岩,汪丽梅.聚丙烯研究进展及应用[J].山东化工,2023,52(18):104-105.
DOU Liyan, WANG Limei. Research progress and application of polypropylene[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(18): 104-105.
- [2] SEIDI F, MOVAHEDIFAR E, NADERI G, et al. Flame retardant polypropylenes: A review[J]. Polymers, 2020, 12(8). DOI: 10.3390/polym12081701.
- [3] LIM K, BEE S, SIN L T, et al. A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 84: 155-174.
- [4] ZHAO W, KUMAR K C, LI Z, et al. Flame retardant treatments for polypropylene: Strategies and recent advances[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106382.
- [5] 黄皓琪,邓军平,康乐,等.膨胀型阻燃剂的制备和阻燃机理研究进展[J].塑料科技,2023,51(8):124-128.
HUANG Haoqi, DENG Junping, KANG Le, et al. Research progress and preparation and flame retardant mechanism of intumescent flame retardant[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(8): 124-128.
- [6] 王菁,陈蕾,李圣军,等.化学型膨胀阻燃剂的研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(11):157-162.
WANG Jing, CHEN Lei, LI Shengjun, et al. Research progress of chemical intumescent flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11):157-162.
- [7] LIU Z, DAI M, HU Q, et al. Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on the durability and fire resistance of waterborne intumescent fire-retardant coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2019, 16(1):135-145.
- [8] 王姣姣,程宝发,朱雅乔.聚磷酸铵粉体改性及对聚丙烯力学性能的影响[J].塑料,2020,49(1):11-14.
WANG Jiaojiao, CHENG Baofa, ZHU Yaqiao. The surface modification and characterization of ammonium polyphosphate in small scale and mechanical influence on polypropylene[J]. Plastics, 2020, 49(1):11-14.
- [9] 于守武,肖淑娟,赵泽文,等.蜜胺-环氧树脂双层包覆聚磷酸铵及其阻燃PP的研究[J].化工学报,2019,70(6):2370-2376.
YU Shouwu, XIAO Shujuan, ZHAO Zewen, et al. Study on ammonium polyphosphate coated with melamine-epoxy resin and its application on PP[J]. CIESC Journal, 2019, 70(6):2370-2376.
- [10] 孙哲,张简,陈雅君,等.聚氨酯类化合物包覆聚磷酸铵及其在TPU中的应用[J].工程塑料应用,2023,51(8):141-148.
SUN Zhe, ZHANG Jian, CHEN Yajun, et al. Polyurethane compound coated ammonium phosphate and its application in TPU[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8):141-148.
- [11] 潘睿东,姚志伟,张宇,等.聚磷酸铵微胶囊化改性及其制备疏水阻燃纸的研究[J].中国造纸,2023,42(10):38-43.
PAN Ruidong, YAO Zhiwei, ZHANG Yu, et al. Study on microencapsulation of ammonium polyphosphate and preparation of hydrophobic flame retardant paper[J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(10):38-43.
- [12] 彭建文,刘新亮,肖崇,等.热塑性聚氨酯/微胶囊化聚磷酸铵/氢氧化铝复合材料的制备及性能研究[J].中国塑料,2021,35(7):36-42.
PENG Jianwen, LIU Xinliang, XIAO Chong, et al. Fabrication and properties of thermoplastic polyurethane/microencapsulated ammonium polyphosphate/aluminum hydroxide composites[J]. China Plastics, 2021, 35(7):36-42.
- [13] 杨亚东,姜浩浩,张冰,等.基于微胶囊化聚磷酸铵和微胶囊化膨胀石墨的阻燃硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能[J].复合材料学报,2021,38(5):1387-1397.
YANG Yadong, JIANG Haohao, ZHANG Bing, et al. Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2021, 38(5):1387-1397.
- [14] 赵雅文,陆冲,程树军.树脂包覆率对微胶囊包覆聚磷酸铵阻燃聚乳酸性能的影响[J].华东理工大学学报(自然科学版),2017,43(2):193-202.
ZHAO Yawen, LU Chong, CHENG Shujun. Effect of resin encapsulation ratio on properties of microencapsulated ammonium polyphosphate and polylactide flame retardant blends[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 43(2):193-202.
- [15] 韩悦,李姣,刘娟,等.微胶囊化聚磷酸铵的制备及其性能[J].工程塑料应用,2016,44(10):116-119.
HAN Yue, LI Jiao, LIU Juan, et al. Preparation and properties of microencapsulated ammonium polyphosphate[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):116-119.
- [16] CAMINO G, COSTA L, TROSSARELLI L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II—Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures[J]. Polymer Degradation and Stability, 1984, 7(1):25-31.