

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.04.022

纳米蒙脱土与新型膨胀型阻燃体系协同阻燃聚丙烯

吕子璇, 王云飞, 王福海, 沈春晖, 高山俊

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 为探究纳米蒙脱土(MMT)与膨胀型阻燃剂(IFR)复配对聚丙烯(PP)阻燃性能的协同作用,以超支化三嗪成炭剂(PCAT)与焦磷酸哌嗪(PAPP)为IFR,复配MMT制备阻燃PP,通过极限氧指数(LOI)、UL 94垂直燃烧测试、锥形量热(CCT)测试、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱以及力学性能测试评估其性能。结果表明,在改性PP中使用质量分数1%的MMT替代IFR可产生较好的协同阻燃效果,改性PP的LOI值从PP/IFR的30.2%提高到了33.4%,达到了UL 94 V-0等级;在CCT测试中,改性PP的热释放速率峰值从197.4 kW/m²降低到了114.9 kW/m²,阻燃指数为“excellent”。添加MMT的阻燃PP在800 °C的残炭率保持在9%以上。SEM显示MMT促进了致密膨胀炭层的形成,增强了热氧阻隔,这是因为MMT通过催化生成硅铝磷酸盐及使炭层致密化,提升PP/IFR体系的阻燃效率,但过量MMT的团聚效应对抑烟和阻燃有着负面影响。此外,由力学性能测试结果可知,少量MMT的加入会导致拉伸和弯曲性能小幅下降,MMT的用量过多反而使改性材料的弯曲性能呈现上升趋势。为获得综合性能良好的改性PP,需考虑MMT的分散性及配比,以平衡阻燃与力学性能。

关键词: 聚丙烯; 纳米蒙脱土; 协同阻燃; 膨胀型阻燃剂; 炭层

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)04-0152-09

Montmorillonite and new intumescent flame retardant system synergistic flame retardant polypropylene

LYU Zixuan, WANG Yunfei, WANG Fuhai, SHEN Chunhui, GAO Shanjun

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : To investigate the synergistic effect of nano-montmorillonite (MMT) compounded with intumescent flame retardant (IFR) on the flame retardant properties of polypropylene (PP), hyperbranched triazine charring agent (PCAT) and pyrophosphate piperazine (PAPP) were used as IFR to prepare flame retardant PP by compounding MMT. The properties of flame retardant PP were evaluated by limiting oxygen index (LOI), UL 94 vertical combustion test, cone calorimetry (CCT) test, scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy and mechanical properties test. The results show that the use of MMT with 1 wt% instead of IFR in the modified PP can produce a better synergistic flame retardant effect, the LOI value of the modified PP increases from 30.2% of PP/IFR to 33.4%, reaching UL 94 V-0 grade, in the CCT test, the peak heat release rate of the modified PP decreases from 197.4 kW/m² to 114.9 kW/m², and the flame retardant index is “excellent”. The char yield of flame retardant PP with MMT remains above 9% at 800 °C. SEM shows that MMT promotes the formation of dense expanded carbon layer and enhances the thermal oxygen barrier. This is because MMT improves the flame retardant efficiency of PP/IFR system by catalyzing the formation of silicon aluminum phosphate and the densification of carbon layer, but the agglomeration effect of excessive MMT has a negative impact on smoke suppression and flame retardant properties. In addition, it can be seen from the mechanical properties test results that the addition of a small amount of MMT will lead to a slight decrease in tensile and bending properties, and increasing the amount of MMT will increase the bending properties of the modified materials. In order to obtain modified PP with good comprehensive performance, it is necessary to consider the dispersion and ratio of MMT to balance flame retardancy and mechanical properties. Optimal performance requires balancing MMT dispersion and dosage to synergize flame retardancy and mechanical integrity.

Keywords : polypropylene ; nano-montmorillonite ; synergistic flame retardant ; intumescent flame retardant ; carbon layer

通信作者: 高山俊, 博士, 教授, 硕士生/博士生导师, 主要研究方向为生物大分子改性及阻燃剂合成与应用

收稿日期: 2025-02-06

引用格式: 吕子璇, 王云飞, 王福海, 等. 纳米蒙脱土与新型膨胀型阻燃体系协同阻燃聚丙烯[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(4): 152-160.

LYU Zixuan, WANG Yunfei, WANG Fuhai, et al. Montmorillonite and new intumescent flame retardant system synergistic flame retardant polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(4): 152-160.

聚丙烯(PP)是全球应用最广泛的聚合物材料之一,因具有优异的力学性能、耐化学性和低成本使其成为各行各业不可或缺的材料^[1]。然而,由于PP分子链中含有大量甲基和亚甲基,在高温的情况下很容易断裂,释放出可燃气体和热量,这种与生俱来的易燃的缺点使其极限氧指数(LOI)仅为17%~18%。出于安全的考虑,PP阻燃的研究得到了广泛关注。目前阻燃PP中最主要的方法是将阻燃剂直接掺入进基体中^[2]。常见的阻燃剂有卤系阻燃剂、无机阻燃剂、膨胀型阻燃剂(IFR)等^[3]。其中,卤素阻燃剂燃烧时释放有害气体^[4]以及无机阻燃剂用量过大^[5]各自限制了它们的应用。因此,IFR因其环保、安全性高、不含卤素、发烟少、毒性低等优点受到了许多研究人员的青睐^[6]。在燃烧过程中,IFR的酸源产生的酸性物质催化碳源脱水形成炭层,保护底层材料免受外部热辐射或火焰的影响,气源则释放不可燃气体,稀释氧气和挥发物,降低导热性并增加保温效果^[7],起到防火的作用。

然而,IFR与聚合物基体之间的极性通常相反,过量IFR的添加则会影响材料的力学性能和阻燃效率^[8],添加协同阻燃剂是解决该问题的可行解决方案。协同阻燃剂体系是由多种组分(包括阻燃剂和协同剂)组成,协同作用不仅能减缓火焰传播速度、增强对辐射热流的抵抗能力,还能减少对昂贵或稀有组分的用量,从而满足阻燃要求^[9]。这种简单高效的组合已被多次研究。常见的协同阻燃剂包括沸石、可膨胀石墨、纳米蒙脱土(MMT)、硅酸盐和传统的金属氧化物等。MMT是一种常见且广泛使用的含硅增效阻燃剂,由两个重叠的硅酸盐四面体薄片和一个中心的氧化铝八面体薄片组成^[10]。当MMT均匀地分散在复合材料中时,能显著提高复合材料的阻燃和阻隔性能。这是因为MMT具有高的纵横比和大的比表面积,与IFR结合使用时,燃烧形成绝缘屏障能显著降低材料的热释放率,提高整体阻燃效果。此外,MMT还具有成本低、阳离子交换能力强、天然来源丰富等优点,是提高改性材料阻燃性能的有效添加剂^[11]。MMT添加的质量分数通常不超过10%。然而,MMT并非在所有体系中都有协同效应,例如,在聚乳酸(PLA)膨胀泡沫中,IFR和MMT之间的阻燃协同作用并不明显^[12]。因此,研究MMT与各种阻燃剂在不同基体材料中的阻燃效果是很有意义的。

在之前的工作中,笔者制备了一种超支化三嗪成炭剂(PCAT)^[13],将其与焦磷酸哌嗪(PAPP)按1:3的质量比混合制成IFR,发现该类IFR在PP基体中具有良好的阻燃效果。为了进一步提高阻燃效率,在PCAT/PAPP膨胀型阻燃体系中引入协同阻燃剂MMT,制备了改性PP复合材料。研究了MMT的添加对复合材料的燃烧行为、热降解和力学性能的影响,确定了MMT的最佳用量,得到最佳的阻燃改性配方,为制备低阻燃剂添加量的阻燃材料提供了有效策略。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MMT:WSG-PN06,上海万照精细化工有限公司;
PP:T30S,中国石化茂名炼化化工股份有限公司;

PCAT:实验室自制;

PAPP:工业级,上海穗思化工科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

密炼机:SU-70,武汉启恩科技有限公司;

热压机:R-3201,武汉启恩科技有限公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1400 Plus,日本电子株式会社;

LOI测定仪:JF-3,南京江宁分析仪器有限公司;

UL 94垂直燃烧仪:PX-03-001,苏州菲尼克斯质检仪器有限公司;

锥形量热(CCT)仪:CZF-3,南京江宁分析仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Zeiss Ultra Plus,德国蔡司公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet MAGNA-IR 750,美国赛默飞世尔科技公司;

同步热分析仪:STA2500,德国NETZSCH公司;

电子万能试验机:E44.104,美斯特工业系统(中国)有限公司。

1.3 试样制备

在之前的研究中,PCAT/PAPP的最佳质量比为1:3,添加质量分数为20%。在本研究中,阻燃剂的总质量分数保持在20%,PCAT和PAPP仍以1:3的质量比组成IFR,但添加协同阻燃剂MMT替换一部分的IFR,混合制备改性PP材料,配方见表1。所有样品颗粒通过密炼机在180℃下通过60 r/min的转速熔融混合12 min制备。将得到的改性材料颗粒

表1 纯PP和改性PP原料的质量分数

Tab. 1 Mass fraction of raw materials of pure PP and modified PP

Samples	Mass fraction/%		
	PP	IFR ($m_{\text{PAPP}}:m_{\text{PACT}}=3:1$)	MMT
PP-1	100	0	0
PP-2	80	20	0
PP-3	80	19	1
PP-4	80	18	2
PP-5	80	17	3
PP-6	80	16	4

Note: $m_{\text{PAPP}}:m_{\text{PACT}}$ is mass ratio of PAPP and PACT.

放入相应测试金属模具中,在180℃和8 MPa下热压5 min,随后通入冷凝水冷却至室温,制备出测试所需尺寸的样品。

1.4 测试与表征

TEM测试:使用TEM观察MMT的分散状态,样品使用超薄切片机制成并放置在铜网上,随后放入TEM进行分析。

LOI测试:参照GB/T 2406.2-2009进行测试,样品尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

垂直燃烧试验(UL 94):测试步骤参照ASTM D3801-20测量固体塑料垂直燃烧的试验方法,样品尺寸为130 mm×13 mm×3 mm。

CCT测试:参照GB/T 16172-2007进行测试,样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm,测试热辐射功率为35 kW/m²。

微观形貌分析:使用SEM在20 kV加速电压下观察残炭的形态。

FTIR测试:采用溴化钾片制备样品,使用FTIR进行扫描测试,波数范围为4 000~400 cm⁻¹。

热重(TG)分析:使用同步热分析仪对样品进行热稳定性分析,在氮气氛围下,升温范围为35~800℃,升温速率为10℃/min。

力学性能测试:拉伸性能按照GB/T 1040-2006测试,以10 mm/min的拉伸速率测试,试样为1BA哑铃形,试样厚度为2 mm,窄部宽度为5 mm,标距为25 mm;弯曲性能按GB/T 9341-2008测试,以10 mm/min的弯曲速率进行,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 MMT在PP基体中的分布情况

使用TEM观测MMT在复合材料中的分散情况,结果如图1所示。在5 000和10 000倍的放大倍率下可观察到,MMT在微米尺度上的分布较为均匀。但随着MMT含量的增加,逐渐出现明显的团

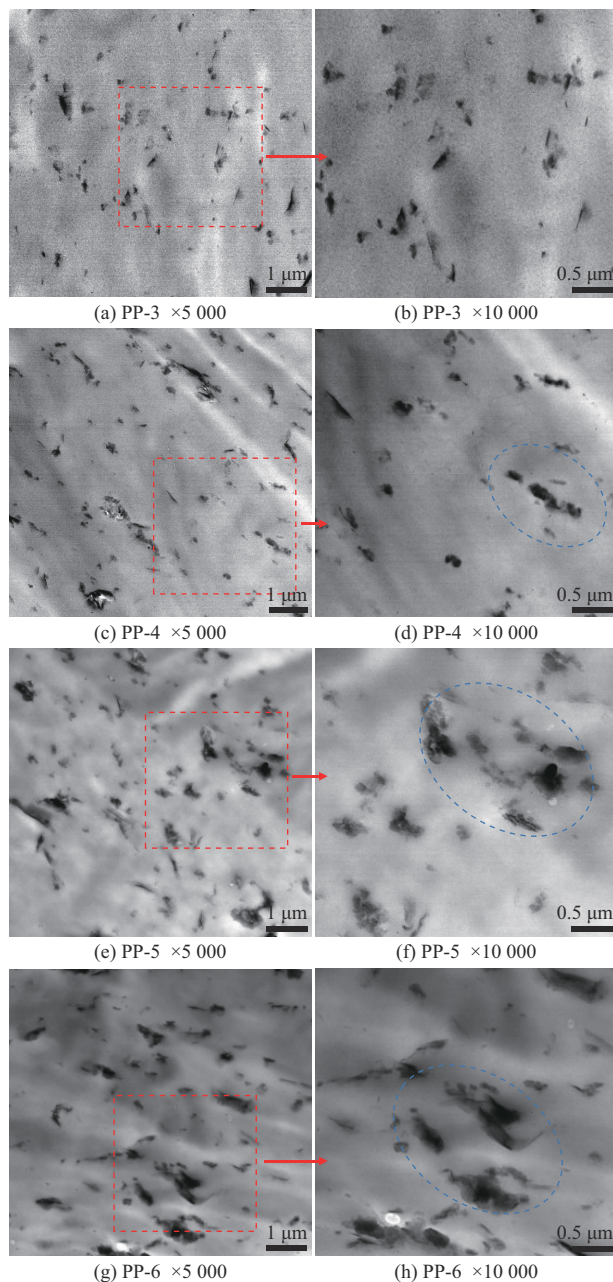
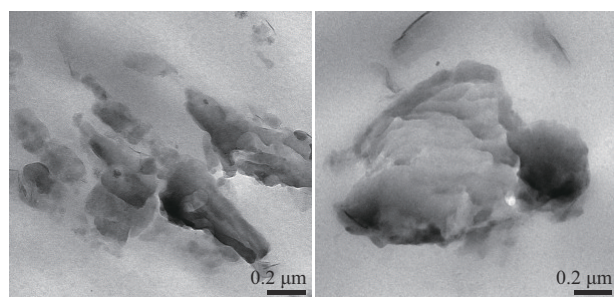


图1 PP-3,PP-4,PP-5和PP-6样品在不同放大倍数下的TEM图
Fig. 1 TEM images of PP-3,PP-4,PP-5, and PP-6 samples at different magnifications

聚现象,这表明较高含量的MMT会影响分散的均匀性,导致局部团聚。在较高的放大倍率下(25 000倍),如图2所示,较高的MMT含量会使MMT堆叠情况快速出现。因此MMT在PP中的分散为亚微米级,MMT层状结构会嵌入一些PP链^[14]。

2.2 阻燃性能

为了研究PP及其复合材料的阻燃性能,进行了UL 94垂直燃烧和LOI试验,相关数据见表2。由表2可见,PP-1的LOI仅为17.6%左右,且有大量熔滴



(a) PP-4 ×25 000

(b) PP-6 ×25 000

图2 PP-4及PP-6在25 000放大倍数下的TEM图

Fig. 2 TEM images of PP-4, PP-6 at 25 000x magnification

表2 PP和改性PP阻燃性能测试结果

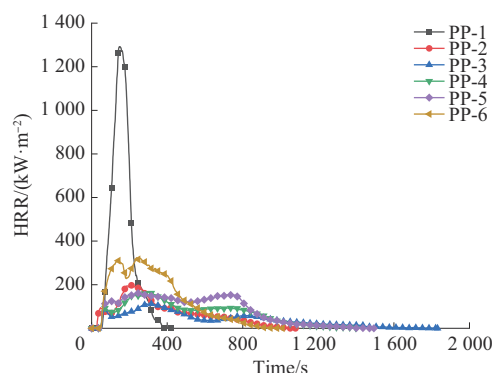
Tab. 2 Test results of flame retardant properties of PP and modified PP

Samples	LOI/%	UL 94	
		Dripping	Rating
PP-1	17.6±0.2	Yes	No rating
PP-2	30.2±0.2	No	V-0
PP-3	33.4±0.2	No	V-0
PP-4	29.7±0.2	No	V-0
PP-5	28.5±0.2	Yes	V-2
PP-6	26.1±0.2	Yes	No rating

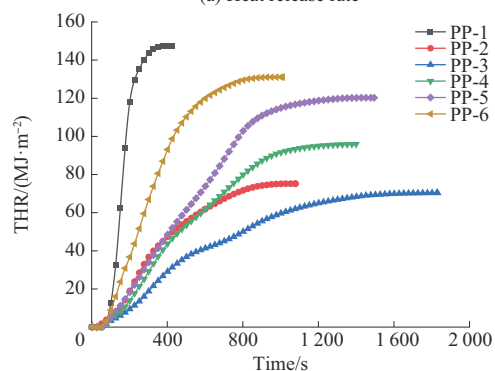
现象,显示了纯PP阻燃性能的缺陷。添加质量分数20%的IFR后,PP-2样品的阻燃性能得到较大的提升,LOI为30.2%,UL 94阻燃等级达到V-0级,具有良好的阻燃效果。这是因为IFR中的PAPP在加热时脱水,生成焦磷酸盐和磷酸盐自由基,PCAT则分解交联形成炭层,隔离氧气和可燃气体的燃烧。添加MMT后,PP-3样品的LOI进一步提高,达到33.4%,是所有测试结果中最高的,UL 94阻燃等级保持V-0等级。MMT用量进一步增多则会导致LOI下降,PP-4的LOI值低于PP-2,PP-5样品在UL 94测试中未能达到V-0等级。测试结果表明适量MMT的添加可协同增强IFR的阻燃效果,这是因为纳米粒子的加入可增加聚合物熔体的黏度,减少滴落,膨胀炭层的可塑性得到改善,加强了阻隔与阻燃性^[15]。过量添加MMT则会导致其在体系内团聚堆叠,PP分子链与MMT层之间的缠结加剧^[16],聚合物局部熔体黏度显著上升,进而阻碍包括磷自由基在内的分解产物的扩散速度,气相阻燃的效率受到抑制,最终使整体阻燃效果降低。阻燃测试结果表明,PP/IFR中适量地加入MMT可增强PP复合材料的阻燃性,过多添加则不利于材料阻燃。

2.3 热释放性能

随后进行CCT测试,更全面地了解改性PP燃烧过程中的燃烧性能。测试结果见图3和表3。主



(a) Heat release rate



(b) Total heat release

图3 纯PP和改性PP的热释放速率和总热释放量

Fig. 3 Heat release rate and total heat release of pure PP and modified PP

表3 纯PP和改性PP的CCT测试数据

Tab. 3 CCT test data of pure PP and modified PP

Samples	TTI/s	t_{pHRR}/s	pHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	FRI	FIGRA/(kW·m ⁻² ·s ⁻¹)
PP-1	40	148	1 291.8	147.36	1	29.38
PP-2	26	213	197.4	75.21	8.33	12.10
PP-3	42	313	114.9	70.37	24.93	7.87
PP-4	37	288	166.4	95.92	15.77	9.33
PP-5	41	245	162.8	120.24	9.96	10.98
PP-6	39	241	323.5	131.08	4.37	11.84

Notes: TTI is time to ignition; pHRR is peak of HRR; THR is total heat release; FRI is flame retardancy index; FIGRA is fire growth rate index; t_{pHRR} is time to peak of HRR.

要数据包括热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、燃烧增长速率指数(FIGRA)和阻燃指数(FRI)。由图3a可见,纯PP的HRR在148 s时达到最大值,热释放速率峰值(pHRR)为1 291.8 kW/m²,这一快速而剧烈的燃烧过程导致热量在短短400 s内完全释放,表明纯PP具有高度易燃性。与PP-1相比,PP-2的pHRR明显降低,为197.4 kW/m²,降幅达到84.7%。添加MMT后,PP-3的HRR的第二个峰值再次明显降低,pHRR在燃烧的第313 s达到114.9 kW/m²,与纯PP的pHRR相比下降了91.1%。随着MMT含量的不断增加,改性PP的pHRR又呈现上升的趋势,

PP-6的pHRR甚至高达 323.5 kW/m^2 ,高于PP-2,这表明MMT含量过高会影响阻燃效果,使燃烧过程中的热释放更加迅速。此外,除纯PP的HRR有一个尖锐的峰值外,所有样品的HRR都有两个较为平缓的峰值。第一个峰值可能是因为炭层的形成保护了部分底层材料免受热量和燃烧的影响。第二个峰值则是由于高温和燃烧过程中产生的气体逐渐破坏了炭层的完整性,可燃气体和热量向外扩散,导致HRR再次上升,形成第二个峰^[17]。

由图3b可见,PP-3的THR最低,为 70.37 MJ/m^2 ,比PP-1降低了约52.2%。这是因为添加MMT后,在燃烧过程中,产生的较致密的炭层使热量释放变慢,与PP-2相比,PP-3的THR曲线较为平缓,改性PP的pHRR和THR都有所改善,证明了适量的MMT在阻燃方面具有协同效应,过量则不利于阻燃效果,与LOI测试和垂直燃烧测试的结果一致。

仅凭pHRR曲线不足以准确评估材料的阻燃性,尤其是对含有多种成分的复合材料。因此,需要更加全面的指标来对阻燃材料进行分类。FRI作为一种有效的评估数据,整合了pHRR,THR和点火时间(TTI)的数据,可用来量化材料的阻燃性,计算基体材料与改性材料之间阻燃性的改善程度^[18]。纯PP的FRI定义为1,数值越大,阻燃性越强。FIGRA则根据pHRR和到达pHRR的时间 t_{pHRR} 进一步得出,可用于评估火灾中火焰蔓延的速度^[19]。FIGRA被定义为HRR的最大斜率与经过时间的函数关系,用于评估火灾蔓延速度和火灾规模,相关数据列于表3。

根据FRI分级,低于1的数值表示阻燃性“poor”。当FRI值在1~10之间时,材料表现出“good”的阻燃性能,表明材料的阻燃性能有所提高。FRI值超过10表示阻燃性能“excellent”,表明与原始材料相比,材料的阻燃性能显著增强。如表3所示,PP-2复合材料的FRI等级为good(8.33),PP-3的FRI值为excellent(24.93),PP-4的FRI仍达到15.77。根据FRI的计算公式,PP-3的FRI得到大幅提升主要是受TTI和pHRR所影响。PP-2样品燃烧时,膨胀炭层迅速形成,当炭层接近锥形加热器时,样品的上表面会受到更强的辐照热流,从而导致TTI比纯PP显著缩短^[20],因此,所有测试样品中,PP-2的TTI最低(26 s)。加入MMT后产生的更致密的炭层减缓了热量的释放,使CCT仪检测到热信号的时间变晚,但PP-3的TTI较大。因此,尽管PP-2与PP-3的

THR相差较小,PP-3的pHRR较小,TTI较长,使其FRI增大。FIGRA数值越大,表明火焰蔓延越快,其趋势与FRI相反,PP-3的FIGRA从PP-1的 $29.38 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 下降至 $7.87 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,与PP-2的 $12.1 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 相比下降了35%。以上结果表明,在PP/IFR中加入MMT可提高改性材料的阻燃性,从而增加火灾中安全疏散的可能性。

2.4 烟释放速率(SPR)

发生火灾时,一氧化碳和氰化氢等有毒气体会严重影响人的呼吸,可通过SPR和总产烟量(TSP)来评估材料的产烟情况,如图4所示。由图4a可见,加入质量分数20%的IFR后,PP-2的SPR从 $0.086 \text{ m}^2/\text{s}$ 降至 $0.02 \text{ m}^2/\text{s}$,降低了76.7%。这种降低可归因于燃烧过程中形成的炭层抑制了烟雾的释放。图4中双峰的出现可能是由于炭层破裂,导致烟雾大量重新释放。PP-3的SPR降低到 $0.012 \text{ m}^2/\text{s}$,比PP-1降低了86%。此外,添加MMT后,SPR相对更加稳定,这也是由于炭层变得更加致密,峰也变得更加平缓。

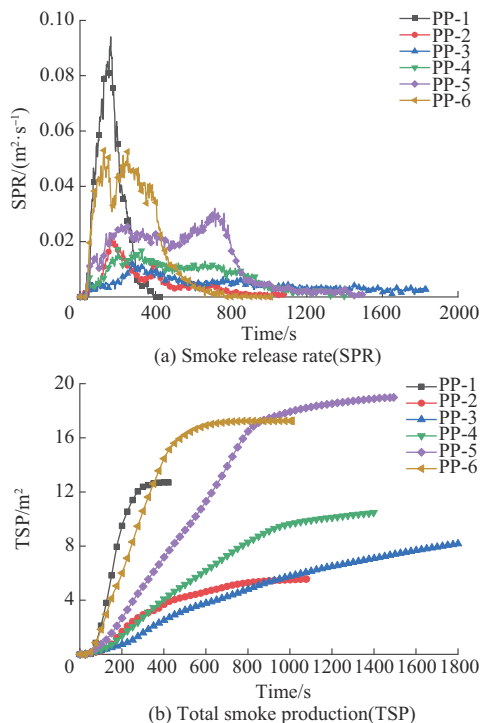


图4 纯PP和改性PP的烟释放速率和总产烟量

Fig. 4 Smoke release rate and total smoke production of pure PP and modified PP

图4b显示PP-1的TSP为 12.7 m^3 ,PP-2的TSP则大幅减少到 5.5 m^3 ,降低了56.7%。添加MMT后,改性材料的TSP先下降后升高,当MMT添加质

量分数超过2%时,改性PP的TSP高于纯PP。这是因为少量的MMT可以增强炭层,基体得到更好的保护,降低TSP。而PP-5由于MMT添加量过多产生团聚现象使炭层局部薄弱区域易破裂,释放更多烟雾,且燃烧过程中形成的炭层碎片过于薄弱,以烟尘的形式释放出来,烟雾产生进一步增多,TSP增大,过多MMT的加入对TSP有着负面的影响。在1 100 s后,添加了MMT的改性PP仍会产生烟雾。这是由于炭层在锥形加热器的暴露下热稳定性相对较弱,进一步热降解所致^[20]。

2.5 炭层形貌

为了进一步探究MMT和IFR之间的协同阻燃机理,观测PP及其复合材料经CCT测试后的残炭形貌,如图5所示。由图5可见,PP-1燃烧后几乎没有残留物,这是纯PP阻燃性能较差的宏观体现;PP-2形成了明显的炭层,表明IFR对材料的阻燃性有积

极影响,但其中心有明显收缩,存在着缺陷和裂缝,表明炭骨架不够坚固;值得注意的是,PP-3的残炭收缩现象明显改善,缝隙率明显降低;但过量添加MMT的样品炭层表面又出现大量破裂缺陷。

为了研究燃烧后残炭的微观结构特征,使用SEM观察了残炭的微观形态,如图6所示。由图6可见,与PP-2相比,PP-3的炭层看起来更完整,表面褶皱增多,炭骨架更加致密均匀,间隙率明显降低。然而PP-4和PP-5的SEM图像则显示残炭的表面形貌逐渐恶化,间隙和孔洞等缺陷增加。这是因为少量的MMT可以很好地分散在PP中,在控制黏度和增强炭层膨胀性能方面发挥着积极作用,有助于炭层保持完整的层状结构,为底层基材提供保护。然而过多MMT的添加会导致MMT团聚在基体中,暴露在火焰下的大量硅酸盐层增加了熔体黏度,从而影响炭层的膨胀能力,使其容易开裂,无法有效隔

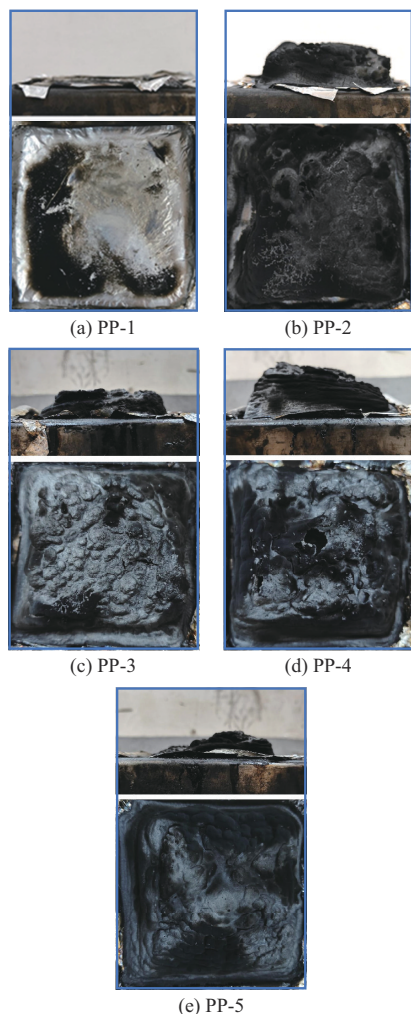


图5 纯PP和改性PP经过CCT测试后的残炭正视图和侧视图
Fig. 5 Front and side views of the char residues of pure PP and modified PP after CCT test

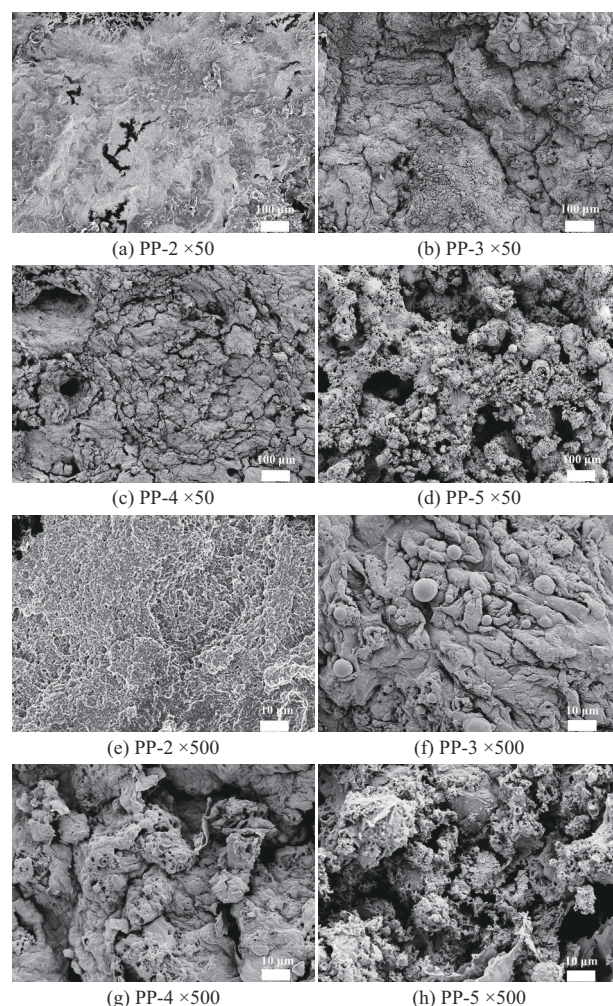


图6 CCT测试后PP-2,PP-3,PP-4和PP-5样品残炭的SEM图像
Fig. 6 SEM images of the char residues of the PP-2,PP-3,PP-4, and PP-5 samples after CCT test

绝氧气和热量,这是阻燃效果下降的关键原因,使THR和TSR等数据升高。

2.6 残炭成分分析

分析了PP-3残炭的FTIR曲线,如图7所示。由图7可见,PP-3的FTIR光谱在 $1\ 400\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内有着几个表明特定分子振动的特征峰。其中 680 cm^{-1} 处观察到的峰值对应Al—O的伸缩振动^[21]。 $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 039\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归因于Si—O的伸缩振动^[22]。 $1\ 180\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值与Si—O—P的振动有关^[23], $1\ 280\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值则与P—O—P的振动相对应^[24]。测试结果表明改性PP燃烧后可产生硅铝磷酸盐化合物和富磷残留物,相互作用对阻燃产生积极影响。

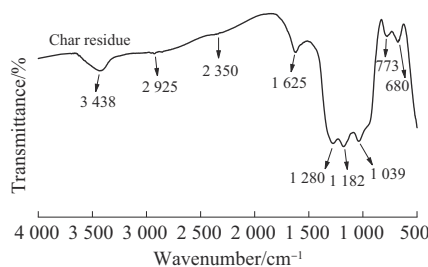


图7 PP-3炭残留物的FTIR图谱

Fig. 7 FTIR spectra of PP-3 carbon residues

2.7 热稳定性

TG分析是一种广泛使用的评估材料热稳定性能的方法。PP和改性PP的TG和DTG曲线和数据见图8和表4。具体的特性参数包括初始分解温度($T_{5\%}$)和最大质量损失温度($T_{\max}$),分别代表材料初始分解温度以及TG曲线中质量损失速率最大的温度点。在氮气氛围中,PP的热降解发生在 $408\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。PP-1和PP-2的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 的变化很小,PP-1分别为 $408\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $456\text{ }^{\circ}\text{C}$,PP-2分别为 $405\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $461\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然而,添加MMT后,材料的 $T_{5\%}$ 明显降低。具体来说,PP-4的 $T_{5\%}$ 为 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$,比纯PP下降 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,这说明MMT的添加会降低材料的热稳定性。但MMT的添加能提升复合材料的残炭率,与PP-1和PP-2相比,PP-3的残炭率明显上升。这表明MMT有助于在材料中形成更多的保护炭。

TG结果的变化可归因于两个主要因素:首先,MMT的层状结构及其表面大量亲水离子的存在会与PP中的极性基团相互作用,从而降低PP分子的热稳定性,并促进其在较低温度下分解,这是影响热稳定性的负面影响。其次,MMT的加入可形成更致密的保护性炭,从而增强PP的热稳定性,从而

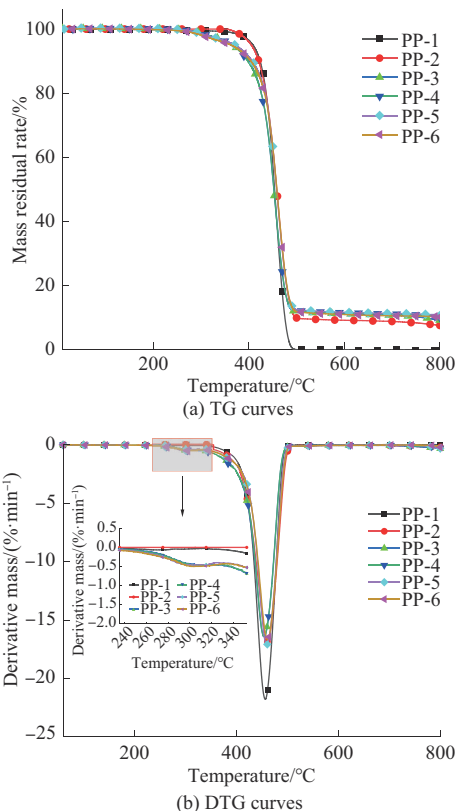


图8 纯PP和改性PP的TG和DTG曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of pure PP and modified PP

表4 纯PP和改性PP的TG和DTG特性参数

Tab. 4 Characteristic parameters of TG and DTG of pure PP and modified PP

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	Residue/%		
			500 $^{\circ}\text{C}$	650 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$
PP-1	408	456	0	0	0
PP-2	405	461	9.8	8.9	7.6
PP-3	366	454	11.7	10.8	9.1
PP-4	365	454	12.1	11.2	9.9
PP-5	371	459	12.3	11.2	10.4
PP-6	363	460	11.7	10.6	10.1

Notes: $T_{5\%}$ is initial decomposition temperature of material; $T_{\max}$ is maximum mass loss temperature.

减缓PP的进一步热分解,这对热稳定性有积极作用。然而,残炭并没有随着MMT含量的增加而显著增加,这表明MMT对热稳定性的影响是有限的。

2.8 阻燃机理

根据对炭层宏观、微观的观测以及残炭成分的分析,改性材料的阻燃机理可归纳如下:燃烧时,IFR中的PAPP脱水生成焦磷酸和磷酸自由基,PCAT分解产生三嗪和三唑衍生物,这些衍生物交联形成炭层,隔离氧气和可燃气体,抑制燃烧^[13]。加入适量的MMT可通过多种途径增强这一机制。首先,在燃烧过程中,分散的MMT会促进硅铝磷酸盐

和富磷交联结构的形成,增强热稳定性,并提高炭层的结构完整性和膨胀性能,防止塌陷。同时在炭层表面形成硅酸盐绝缘层,增强阻隔能力。然而,过量 MMT 会导致团聚,增加基体黏度,阻碍含磷自由基移动,降低气相阻燃性,并增加炭层孔隙,削弱屏蔽效果和整体阻燃性能^[25]。

2.9 力学性能

除阻燃性能外,还对复合材料的力学性能进行了测试,拉伸强度和弯曲强度如图 9 所示。由图 9 可见,纯 PP 的拉伸强度为 32.42 MPa,单次掺入质量分数为 20% 的 IFR 后,PP 复合材料的拉伸性能轻微下降,拉伸强度降低 7%,这是因为 IFR 的加入一定程度上破坏了 PP 原有的结构和链分布,材料的内部存在一定的不均匀性,拉伸性能下降。随着 MMT 的添加,阻燃 PP 复合材料的拉伸强度再次发生下降,随后出现轻微升高后下降的趋势,保持在 24 MPa 左右,这种现象的出现可能是因为 MMT 表面的有机分子链容易与 PP 分子链纠缠,增加了 MMT 与基体的相互作用;少量的 MMT 在 PP 基体中具有较好的分散性,其独特的纳米剥离层状结构具有较强的界面相互作用,有助于促进二维方向拉应力的均匀

分布;同时 MMT 可以容纳部分 IFR,增加 PP 基体与阻燃剂的相容性,从而达到使阻燃 PP 复合材料增韧补强的作用。但当 MMT 的加入量过大时,在 PP 基体中形成团聚,受到拉伸作用时,因应力集中导致材料断裂,拉伸强度再次下降。

弯曲强度呈现先下降后上升的趋势。PP-4 的弯曲强度相较于 PP-3 提升了 25.8%。这是因为 MMT 与基体材料的相互作用高于团聚所带来的应力集中,且纳米 MMT 的层状结构可以促进二维方向力的均匀分布,因此在 MMT 添加量增大时,弯曲强度反而上升。总之,MMT 的加入对材料的力学性能有着一定程度的影响。

3 结论

(1)为提升阻燃效率,将 PCAT 与 PAPP 复配,以 MMT 为阻燃增效剂,制备了阻燃 PP。添加质量分数 1% 的 MMT 使改性 PP 的 LOI 增加至 33.4%,UL 94 达到 V-0 等级,THR 降至 70.37 MJ/m²,pHRR 降至 114.9 kW/m²。此外,FRI 从“good”显著提高到“excellent”。通过对炭层宏观与微观的观测以及 FTIR 表征可知,MMT 的添加使燃烧过程中的炭层更加致密,增强了阻隔能力,MMT 和 IFR 之间有良好的协同阻燃作用。另外,MMT 催化形成的硅铝磷酸盐和富磷交联结构提升了材料热稳定性。但添加质量分数 1% 的 MMT 会导致改性 PP 的力学性能有所下降。

(2)过量添加 MMT 会产生团聚现象。从而引发局部熔体黏度升高与分散不均,阻碍膨胀炭层的致密化,致使阻燃和抑烟性等性能均下降。另外,增加 MMT 用量时,改性 PP 的拉伸强度下降而弯曲强度提升,热稳定性未受明显影响。因此,MMT 添加量需控制在临界阈值以下,以平衡阻燃性能与力学性能。

因此,MMT 作为一种经济实惠且环保的阻燃增效剂,在 PP/IFR 体系中,以较低的添加量可获得较好的协同效应,这为提高 PP 复合材料的防火安全性提供了一种简单、经济的方法。

参考文献

- [1] MAKHLOUF G, ABDELKHALIK A, HASSAN M A. Combustion toxicity of polypropylene containing melamine salt of pentaerythritol phosphate with high efficiency and stable flame retardancy performance[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 138:300–311.
- [2] QI F, TANG M Q, WANG N, et al. Efficient organic-inorganic intumescent interfacial flame retardants to prepare flame retarded poly-

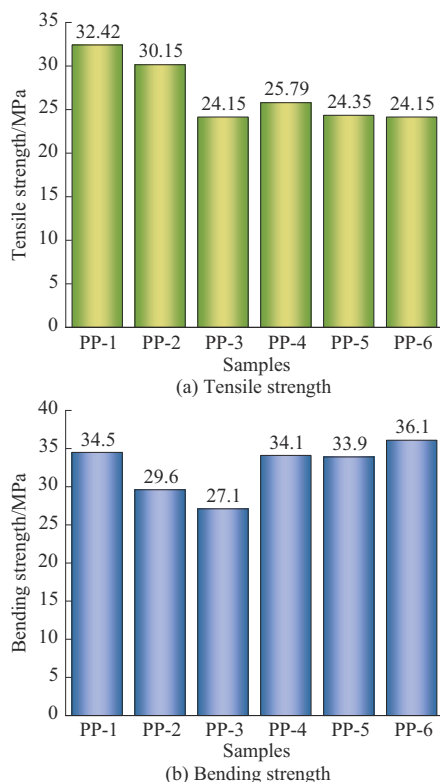


图9 纯PP及改性PP的拉伸强度和弯曲强度

Fig. 9 Tensile strength and bending strength of pure PP and modified PP

- propylene with excellent performance[J]. RSC Advances, 2017, 7(50):31 696–31 706.
- [3] 张永盛,姜立聪,李纯志,等. 蒙脱土改性酚醛树脂微球制备及其协效阻燃聚丙烯[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1):132–137.
ZHANG Yongsheng, JIANG Licong, LI Chunzhi, et al. Preparation of phenolic resin microspheres modified by montmorillonite and its synergistic flame retardant in polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1):132–137.
- [4] WANG L Y, WEI Y, DENG H B, et al. Synergistic flame retardant effect of barium phytate and intumescent flame retardant for epoxy resin[J]. Polymers, 2021, 13(17).DOI:10.3390/POLYM13172900.
- [5] YUAN G W, YANG B, CHEN Y H, et al. Preparation of novel phosphorus-nitrogen-silicone grafted graphene oxide and its synergistic effect on intumescent flame-retardant polypropylene composites[J]. RSC Advances, 2018, 8(63):36 286–36 297.
- [6] 王凌峰,徐百平,谈灵操. 多阻燃剂协同实现PP泡沫的高效阻燃改性[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4):1–7.
WANG Lingfeng, XU Baiping, TAN Lingcao. Multi-flame retardants synergistically achieve efficient flame retardant modification of PP foams[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4):1–7.
- [7] LI S Z, QIAN L J, TANG W, et al. Microparticle-aggregation effect of intumescent flame retardants on flame retardancy and toughening property of polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 222. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110705.
- [8] ZANG B C, GAO X P, YAO D H, et al. Real-time monitoring of charcoal layer resistance for investigating the synergistic flame retardant mechanism of zinc oxide and intumescent flame retardants in SBS[J]. Materials Today Communications, 2024, 39. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.109374.
- [9] SHARMA V, AGARWAL S, MATHUR A, et al. Advancements in nanomaterial based flame-retardants for polymers: A comprehensive overview[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 133:38–52.
- [10] LIU Y W, NONG Z S, MAN T N, et al. SiO₂ aerogel coating with organic montmorillonite compounded with flame retardants: A strategy for design of a multifunctional thermal barrier coating[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 30:318–331.
- [11] CHEN P, ZHAO Y L, WANG W, et al. Correlation of montmorillonite sheet thickness and flame retardant behavior of a Chitosan-Montmorillonite nanosheet membrane assembled on flexible polyurethane foam[J]. Polymers, 2019, 11(2). DOI: 10.3390/polym11020213.
- [12] VADAS D, IGRICZ T, SARAZIN J, et al. Flame retardancy of microcellular poly(lactic acid) foams prepared by supercritical CO₂-assisted extrusion[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 153:100–108.
- [13] WANG Y F, GAO S J, YIN N, et al. Synthesis of a charring-foaming agent containing triazine and triazole groups and its flame retardancy in PP[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(14):13 183–13 206.
- [14] SAMYN F, BOURBIGOT S, JAMA C, et al. Characterisation of the dispersion in polymer flame retarded nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(6):1 631–1 641.
- [15] ANNA P, MAROSI G, BOURBIGOT S, et al. Intumescent flame retardant systems of modified rheology[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2): 243–247.
- [16] ZHENG X R, WANG G J, XU W. Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 101: 32–39.
- [17] SAMYN F, BOURBIGOT S. Thermal decomposition of flame retarded formulations PA6/aluminum phosphinate/melamine polyphosphate/organomodified clay: Interactions between the constituents?[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11):2 217–2 230.
- [18] PARK J W, LIM O K, YOU W J. Analysis on the fire growth rate index considering of scale factor, volume fraction, and ignition heat source for polyethylene foam pipe insulation[J]. Energies, 2020, 13(14). DOI:10.3390/en13143644.
- [19] SHEN R, QUAN Y, ZHANG Z, et al. Metal-Organic framework as an efficient synergist for intumescent flame retardants against highly flammable polypropylene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(21):7 292–7 302.
- [20] WANG J C, GUO X, ZHENG X Y, et al. Enhanced flame-retardant capacity of natural rubber/organo-montmorillonite and hyper-branched organo-montmorillonite composites[J]. Clays and Clay Minerals, 2011, 59(5):446–458.
- [21] KIJOWSKA D, JANKOWSKI P, WIERZBICKA E. Halloysite modified by melamine cyanurate and its compositions based on PA6[J]. Polimery, 2019, 64(4):259–266.
- [22] ABDELKHALIK A, MAKHLOUF G, HASSAN M A. Manufacturing, thermal stability, and flammability properties of polypropylene containing new single molecule intumescent flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(6):1 403–1 414.
- [23] LIU C, CHEN T, YUAN C H, et al. Modification of epoxy resin through the self-assembly of a surfactant-like multi-element flame retardant[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(9):3 462–3 470.
- [24] MA H Y, TONG L F, XU Z B, et al. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in ABS nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2008, 42(1/2):238–245.
- [25] TU Z, OU H X, RAN Y N, et al. Preparation and flame retardant properties of organic montmorillonite synergistic intumescent flame retardant polypropylene[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2024, 87. DOI:10.1016/j.jlp.2023.105226.