

三聚氰胺聚磷酸盐/笼状季戊四醇磷酸酯协效阻燃 聚丙烯/稻壳复合材料的研究

徐盼盼 陈永祥 李丽萍 郭垂根*

(东北林业大学理学院,黑龙江省阻燃材料分子设计与制备重点实验室,哈尔滨 150040)

摘 要 利用三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)和笼状季戊四醇磷酸酯(PEPA)的阻燃协效作用,复配成膨胀型阻燃剂(IFR)对聚丙烯(PP)/稻壳(RH)复合材料进行阻燃。研究了 MPP 与 PEPA 复配比例对 PP/RH 复合材料阻燃性能的影响。采用垂直燃烧(UL-94)和极限氧指数(LOI)研究了阻燃 PP/RH 复合材料的阻燃性能,采用热重分析研究阻燃 PP/RH 复合材料的热分解过程,采用扫描电镜(SEM)观察阻燃 PP/RH 复合材料燃烧后炭层的形貌。结果表明:当 MPP/PEPA 总用量为 20%(wt%,质量分数),PEPA 和 MPP 的质量分数比为 1:4 时,阻燃 PP/RH 复合材料的 LOI 值为 29.7%,垂直燃烧 UL-94 通过 V-0 级,PP/RH 复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别增加了 42.3%和 53.6%。热重结果表明:MPP/PEPA 复配能够延缓 PP/RH 体系中 PP 的分解,并提高了材料的成炭性,使 PP/RH 复合材料 800℃ 下的残炭率由 16.3%提高到了 30.3%,残炭率升高了 14.0%。通过 SEM 观察得到:两者复配使 PP/RH 复合材料燃烧后形成了致密均匀的多孔炭层,从而提高了 PP/RH 复合材料的阻燃性能。

关键词 木塑复合材料,季戊四醇磷酸酯,三聚氰胺聚磷酸盐,阻燃性能

Influence of melamine polyphosphate and cage-like pentaerythritol phosphate synergistic flame retardant on polypropylene/rice husk composite

Xu Panpan Chen Yongxiang Li Liping Guo Chuigen

(Heilongjiang Key Laboratory of Molecule Design and Preparation of Flame Retardant Material,
College of Science,Northeast Forestry University,Harbin 150040)

Abstract Intumescent flame retardant (IFR) was prepared by using melamine polyphosphate (MPP) and cage-like pentaerythritol phosphate (PEPA), which was used for polypropylene (PP)/rice husk (RH) composite. The best ratio of MPP/PEPA was explored. The flame retardation of PP/RH was investigated by limiting oxygen index and UL-94 vertical burning test. The thermal degradation of PP/RH was investigated by thermogravimetric analysis. The morphology char combustion of PP/RH was observed by scanning electron microscope (SEM). The results showed that when the total content of PEPA/MPP was 20% (mass fraction), and the mass fraction ratio of PEPA to MPP was 1:4, then LOI value was 29.7%, vertical burning test achieved a UL-94 V-0 rating, and the tensile strength and bending strength of PP/RH increased to 42.3%, 53.6% respectively. The thermogravimetric analysis test demonstrated that degraded PP of PP/RH was delayed by PEPA/MPP and the carbon yield in 800℃ of PP/RH was improved from 16.3% to 30.3%, grew 14.0%. The result of SEM showed that MPP/PEPA can make PP/RH form a dense uniform coal layer, and promoted flame retardation of PP/RH.

Key words wood plastic composite, pentaerythritol phosphate, melamine polyphosphate, flame retardation

木塑复合材料(WPC)以木粉、木纤维和稻壳等木质纤维材料为主要原料,经过适当的处理后可与聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)及其共聚物等热塑性高分子材料经注塑、热压、挤出等成型

方法制备得到高性能、高附加值的新型复合材料^[1-4];WPC 是一种新型生态环保复合材料,近年来呈现出快速发展的势头,被广泛应用于建筑(地板、护墙板、建筑模板、门窗型材、围栏和护栏以及百叶

基金项目:教育部新世纪人才支持计划(NCET-13-0710);国家自然科学基金(31570572)

作者简介:徐盼盼(1990-),女,硕士研究生,主要研究方为阻燃木塑复合材料。

联系人:郭垂根(1976-),男,副教授,主要研究方向为生物质复合材料和阻燃复合材料。

窗等)、汽车工业(车门内装饰板、座椅靠板、车顶内衬等)、园林景观、军事、包装及运输业、家具业和体育设施等领域^[5-6]。但由于木质原料与聚合物都属于易燃材料,二者复合后得到的复合材料易燃,限制了 WPC 在室内的使用,阻燃成为 WPC 研究中不可忽略的问题^[7]。

膨胀型阻燃剂(IFR)被视为最具潜力的阻燃剂之一,具有环保、高效率、抗熔滴和低烟等特点,是一种新型“绿色”阻燃剂,具有广阔的应用前景。IFR 通常由酸源(脱水剂,如磷酸、磷酸酯和磷酸铵盐等)、炭源(成炭剂,如淀粉、山梨醇和季戊四醇等)和气源(发泡剂,如尿素、聚酰胺和三聚氰胺等)组成^[8-9]。IFR 的阻燃作用主要是依靠在材料表面形成多孔泡沫焦炭层,使热量难于穿透凝聚相,阻止氧气进入燃烧区域,同时使得阻燃剂分解产生的不可燃气体对复合材料降解生成的可燃气体起到稀释作用,进而起到较好的阻燃效果^[10]。笼状季戊四醇磷酸酯(PEPA)一般由三氯氧磷和季戊四醇通过合成反应制得,集碳源和酸源为一体,有良好的热稳定性、水溶性小等特点,若单独使用缺少气源;三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)具有无卤、低烟、热稳定性好和水溶性小等特点,在膨胀阻燃体系中可作为气源和酸源^[11],两者复配正好组成膨胀型阻燃剂。

本研究以 PP、稻壳为主要原料,添加 MPP 和 PEPA 组成的新型 IFR,制成 PP/RH 复合材料,并考察了其阻燃性能、力学性能、热分解过程和燃烧后炭层的形貌。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚丙烯(PP),大庆华科股份有限公司;稻壳(RH),滨州荣泰生物有限公司;接枝马来酸酐聚丙烯(PP-g-MAH),南京华都科技实业有限公司;抗氧剂(1010),瑞士汽巴专用化学品股份有限公司;三聚氰胺聚磷酸盐(MPP),深圳晶材化工有限公司;双环笼状季戊四醇磷酸酯(PEPA),湖南丰华材料发展有限公司。

转矩流变仪(RM-200A 型),哈尔滨哈博电气制造公司;平板硫化仪(SL-3 型),哈尔滨塑料机械厂;氧指数仪(JF-3 型)、垂直燃烧仪(CZF-3 型),江宁县分析仪器厂;微机控制电子万能试验机(RGT-20A 型),深圳市瑞格尔仪器有限公司;热重分析仪(TGA/DTG,Pyris 1 型),美国 Perkin-Elmer 公司;扫描电子显微镜(SEM,Quanta 200 型),美国 FET

公司。

1.2 试样的制备

将 80 目 RH 粉在 120℃鼓风干燥烘箱中干燥 8h,烘干待用。将 PEPA、MPP、PP 和 PP-g-MAH 放入 80℃鼓风干燥烘箱中干燥 8h,烘干待用。将干燥好的原料按照表 1 配方称量混合均匀后加入到 180℃转矩流变仪中熔融混炼,待 5~8min 混合均匀后迅速取出,将取出的混合物置于上下板温度为 180℃的平板硫化机上,加压压力为 7.2MPa,压片时间为 1min,随后撤离热压机,冷却定型后,切割出所需尺寸的样条供性能测试。

表 1 PP/RH 复合材料的配方

编号	RH/g	PP/g	PP-g-MAH/g	PEPA/%	MPP/%
1 [#]	21.3	14.2	4.5	0	0
2 [#]	21.3	14.2	4.5	20	0
3 [#]	21.3	14.2	4.5	16	4
4 [#]	21.3	14.2	4.5	12	8
5 [#]	21.3	14.2	4.5	8	12
6 [#]	21.3	14.2	4.5	6	14
7 [#]	21.3	14.2	4.5	4	16
8 [#]	21.3	14.2	4.5	2	18
9 [#]	21.3	14.2	4.5	0	20
10 [#]	21.9	14.6	4.5	3.6	14.4

注:PEPA 和 MPP 均为质量分数,下同。

1.3 阻燃性能测试

试样按照 GB8965.1—2009 标准进行垂直燃烧性能(UL-94)测试,样品尺寸为 130mm×13mm×3.2mm;试样按照 ASTM—2836 标准进行极限氧指数(LOI)测试,样品尺寸为 120mm×6.5mm×3.2mm;称取质量为 3~5mg 样品,在氮气流速为 20mL/min、温度范围为 30~800℃、升温速率为 10℃/min 的条件下进行热重测试;按 GB/T 29418—2012《塑木复合材料产品物理力学性能测试》测试试样的拉伸强度和弯曲强度;将烧透的 PP/RH 复合材料试样分别放入液氮中进行充分冷却,然后表面经喷金处理后,在 12.5kV 电压和 60mA 电流下进行 SEM 测试,观察其表面形态。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能分析

表 2 列出了 PP/RH 复合材料的燃烧性能实验结果。由表可知,PEPA 与 MPP 单独加入时对 PP/RH 复合材料的阻燃效果不佳,二者复配时有一定的阻燃性和抑制熔滴的作用,体现出二者的阻燃协

效作用。2[#] 试样的 LOI 提高到 26.8%，达不到任何阻燃级别；而 9[#] 试样的 LOI 提高到 28.7%，达到 UL-94 V-1 级。当两者复配时，随着 PEPA 的减少和 MPP 的增多，LOI 值先变大后变小，10[#] 试样的 LOI 为 27.7%；而 7[#] 试样的氧指数达 29.7%，且通过 UL-94 V-0 级，因此，PEPA 和 MPP 的最佳复配比例为 1:4。

表 2 PP/RH 复合材料的阻燃性能

序号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
UL-94	—	—	—	—	—
LOI/%	24.5	26.8	26.9	28.5	29.4
熔滴现象	有	无	无	无	无

序号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
UL-94	V-1	V-0	V-1	V-1	—
LOI/%	29.4	29.7	28.0	28.7	27.7
熔滴现象	无	无	无	无	无

注：V-0 和 V-1 为 V 级防火试验等级，其中 V-0 优于 V-1。

对于膨胀型阻燃剂只有酸源、炭源和气源保持适宜的比例，才能更好地发挥协同阻燃性^[12]。这是因为 PEPA 含有季戊四醇作为骨架，具有优良的成炭性；MPP 结构中的三聚氰胺能够分解释放不可燃气体；两者都含有磷酸酯，燃烧时生成聚偏磷酸，进而在材料表面形成多孔泡沫焦炭层覆盖在材料表面，阻隔了热量的传导，氧气难以进入燃烧区域，同时阻燃剂产生的不可燃气体对基体分解产生的可燃气体起到了稀释作用，从而起到协效阻燃的作用^[13-14]。

2.2 阻燃材料的力学性能分析

图 1 为阻燃 PP/RH 复合材料的力学性能测试结果。由图可知，2[#] 和 9[#] 试样比 1[#] 试样的拉伸强度和弯曲强度略有增加，但 PEPA 和 MPP 复配后，7[#] 试样的拉伸强度和弯曲强度分别增加了 42.3% 和 53.6%。这是因为 PEPA/MPP 中的 H 与 RH 中纤维素存在相互作用(如氢键)，降低了 RH 粉的表面极性，从而改善了 PP/RH 复合材料中 RH 粉与 PP 的相容性。同时，RH 纤维的主要成分纤维素

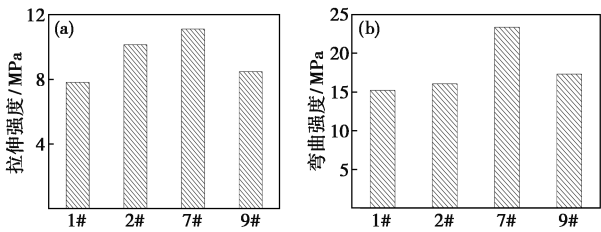


图 1 PP/RH 复合材料的拉伸强度(a)和弯曲强度(b)示意图

和木质素属于刚性大分子，加入 PEPA 和 MPP 有利于改善 RH 粉在 PP/RH 体系中的分散效果，减少了 RH 粉在 PP/RH 复合材料中的聚集，从而提高了 PP/RH 复合材料的力学性能。

2.3 TGA/DTG 分析

1[#]、2[#]、7[#] 和 9[#] 试样的 TGA/DTG 曲线见图 2。由图可知，PP/RH 复合材料燃烧过程中经历两步热降解，第一步是 PP/RH 复合材料中 RH 粉的分解，即第一个失重峰，无阻燃剂时第一个最大失重峰(T_1)为 351.4℃，单独添加 PEPA 时降为 288.3℃，单独添加 MPP 时略微降到 348.2℃，两者复配时为 351.8℃；第二步是 PP/RH 复合材料中 PP 的分解，即第二个失重峰，无阻燃剂时第二个最大失重峰(T_2)为 466.7℃，单独添加 PEPA 时降为 477.5℃，单独添加 MPP 时略微降到 480.0℃，两者复配时为 485.0℃。PP/RH 复合材料无阻燃剂时的初始降解温度($T_{5\%}$)为 287.2℃，单独添加 PEPA 时降为 267.2℃，单独添加 MPP 时升到 294.4℃，两者复配时为 284.7℃。由图还可知，单一添加 PEPA 的 PP/RH 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_1 都提前而且分解速率加快，这是因为 PEPA 在降解过程中会放热，促使此阶段加快分解，其他变化不大。添加阻燃剂能够提高第二阶段 PP 的分解温度，这是因为 PEPA 和 MPP 都含有磷酸酯，在热分解过程中能够形成偏磷酸覆盖在基体表面，有利于阻隔热量的传递和氧气进入燃烧区域，以及阻燃剂分解产生的不可燃气体对基体分解产生的可燃气体起到了稀释作用；同时添加的阻燃剂能够催化 RH 成炭，成炭的保护作用也有利于提高第二阶段 PP 的分解温度。当两者复配时，由于 MPP 与 PEPA 的协同作用，发生的酯化交联和催化炭化作用使材料中 PP 的分解进一步提高^[15]。PP/RH 复合材料无阻燃剂时在 800℃ 下的残炭率为 16.3%，两者复配时 800℃ 下的残炭率最高为 30.3%，比无阻燃剂的 PP/RH 复合材料提高了 14.0%，可见两者复配的协效作用，有利于复合材料的阻燃。

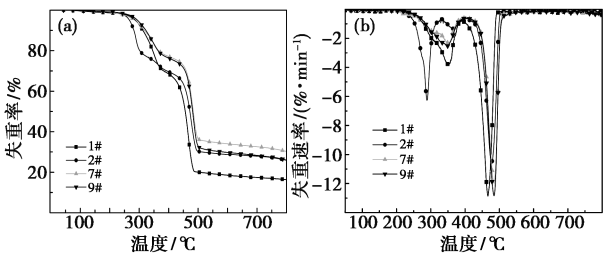


图 2 试样的 TGA(a)和 DTG(b)曲线图

2.4 SEM 分析

采用 SEM 观察样品燃烧后炭层的形貌,结果见图 3。

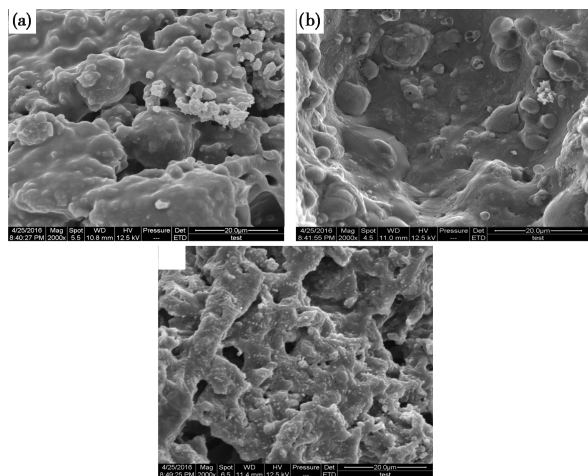


图 3 PP/RH 复合材料的 SEM 图

[(a)2[#]; (b)7[#]; (c)9[#]]

由图可知,2[#] 试样只添加了 PEPA,燃烧后的表面有大量漏洞,由于缺少气源,燃烧时酸源和碳源之间的酯化反应难以进行,所以无法形成多孔炭层;9[#] 试样只添加了 MPP,燃烧后表面结构松散,由于缺少碳源,燃烧时无法形成好的炭层。而 7[#] 试样表面的成炭性好于 2[#] 和 9[#] 试样,这是因为 IFR 的添加量为 20%,PEPA:MPP=1:4 时,燃烧过程中 PEPA 做为碳源和酸源与 MPP 做为气源和酸源协效产生阻燃作用,MPP 和 PEPA 中共有的磷酸酯在燃烧时产生聚偏磷酸覆盖在材料表面,形成致密均匀紧凑的多孔泡沫炭层,有效阻止热量的传导和不可燃气体的逸出,也能隔绝氧气进入燃烧区域,起到好的协效阻燃效果。

3 结论

(1)PEPA 和 MPP 组成的 IFR 对 PP/RH 复合材料具有优良的协同阻燃效应;当 IFR 的添加量为 20%,PEPA:MPP=1:4 时,阻燃 PP/RH 复合材料的 LOI 值为 29.7%,达到 UL-94 V-0 级,拉伸强度和弯曲强度分别提高了 42.3%和 53.6%。

(2)TGA 分析表明,PEPA 与 MPP 复配阻燃 PP/RH 复合材料相对无阻燃剂的 PP/RH 复合材料延缓了体系中 PP 的分解,提高了材料的成炭性。当 IFR 的添加量为 20%,PEPA:MPP=1:4 时,PP/RH 复合材料 800℃ 下的残炭率由 16.3%提高到 30.3%,残炭率升高了 14.0%。

(3)当 PEPA:MPP=1:4 时,SEM 观察发现燃

烧后 PP/RH 复合材料会形成致密均匀紧凑的多孔炭层,能够有效阻止热量的传递和氧气进入到材料的内部,也使得材料内部生成的不可燃气体无法逸出,从而表现出好的阻燃性。

参考文献

- [1] 王清文,易欣,沈静.木塑复合材料在家具制造领域的发展机遇[J].林业工程学报,2016,1(3):1-8.
- [2] 张求慧.新型木塑复合材料研究进展[J].化工新型材料,2014,42(2):6-8.
- [3] Marina Nikolaeva, Timo Karki. A review of fire retardant processes and chemistry with discussion of the case of wood plastic composites[J].Baltic Forestry,2011,17(2):314-326.
- [4] 伍波,张求慧,李建章.木塑复合材料的研究进展及发展趋势[J].材料导报,2009,23(13):62-64.
- [5] 白钢,李丽萍.阻燃抗静电木粉-聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J].北京林业大学学报,2014,36(3):136-141.
- [6] Zhang Zhenxiu, Zhang Jin, Lu Bingxue, et al. Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood-fiber composites[J].Composites Part B, 2012,43(2):150-158.
- [7] Annette Naumann, Henrik Seefeldt, Ina Stephan, et al. Material resistance of flame retarded wood plastic composites against fire and fungal decay[J].Polymer Degradation and Stability,2012,97(7):1189-1196.
- [8] Lai Xuejun, Tang Shuang, Li Xingrong, et al. Flame-retardant mechanism of a novel polymeric intumescent flame retardants containing caged bicyclic phosphate for polypropylene[J].Polymer Degradation and Stability,2015,113:22-31.
- [9] 赖学军,邱杰东,曾幸荣,等.磷-氮大分子膨胀型阻燃剂及其阻燃聚丙烯的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2015,31(9):184-190.
- [10] Jiang Weizhong, Hao Jianwei, Han Zhidong. Study on the thermal degradation of mixtures of ammonium polyphosphate and a novel caged bicyclic phosphate and their flame retardant effect in polypropylene[J].Polymer Degradation and Stability,2012,97(4):632-637.
- [11] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites[J].Materials Science and Engineering Reports,2009,63(3):100-125.
- [12] 赖学军.耐水高效膨胀型阻燃剂的制备及其阻燃聚丙烯的研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [13] 邓前军,张五一,陈东初,等.PM/PEPA 协同阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能研究[J].塑料工业,2014,42(5):74-76.
- [14] Xu Zhanzan, Huang Jianqian, Chen Mingjun, et al. Flame retardant mechanism of an efficient flame-retardant polymeric synergist with ammonium polyphosphate for polypropylene[J].Polymer Degradation and Stability,2013,98(10):2011-2020.
- [15] Balabanovich A I. Thermal decomposition study of intumescent additive: pentaerythritol phosphate and its blend with melamine phosphate[J].Thermochimica Acta,2005,435(2):188-196.