

# 成炭性塑料对聚丙烯/膨胀阻燃体系的燃烧行为及阻燃性的影响\*

陆晓东,张军,谷慧敏,王长春

(青岛科技大学教育部橡塑工程重点实验室,山东青岛 266042)

**摘要:**使用锥形量热仪、热重分析仪和氧指数仪研究了不同成炭剂对聚丙烯膨胀阻燃体系的燃烧行为和阻燃性的影响,得到了相关的燃烧参数。所用成炭剂包括尼龙6(PA6)、尼龙6/蒙脱土纳米复合物(PA6-nano)、热塑性聚氨酯(TPU)、酚醛树脂。实验结果表明:成炭剂对阻燃材料的燃烧行为和力学性能有很大影响,实验还发现:在PP/APP膨胀体系中添加PA6/有机蒙脱土纳米复合物(PA6-nano)后能获得较好的阻燃性。

**关键词:**膨胀体系;成炭剂;锥形量热仪

**中图分类号:**TQ325.14 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-9456(2006)01-0018-05

## Influences of different Char-forming Agents on The Combustion Behavior and Fire Retardancy of Polypropylene/ Intumescent Systems

LU Xiao-dong, ZHANG Jun, GU Hui-min, WANG Chang-chun

(Key Laboratory of Rubber-plastics Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042, China)

**Abstract:** The influences of different char forming agents on the combustion and fire resistant behaviors of polypropylene/ ammonium polyphosphate intumescent systems were studied using cone calorimeter, thermogravimetric analyzer and oxygen index, by which the combustion parameters were obtained. These systems contain various char-forming agents, including polyamide-6, polyamide-6/organic montmorillonite, thermoplastic polyurethane and phenolic resin. It showed that char-forming agents affect obviously the combustion behaviors and mechanical property of polypropylene/intumescent system. It also indicated that polyamide-6/organic montmorillonite used as char-forming agent improved the fire retardancy of intumescent systems.

**Key words:** intumescent systems; char-forming agent; cone calorimeter

膨胀阻燃体系(IFR)在聚合物燃烧时能分解吸热、促进聚合物焦化成炭,并能产生具有隔热隔质的多孔膨胀炭层。采用膨胀阻燃体系阻燃高聚物具有低烟、无毒、无熔滴等优点,该体系是一种新型高效的阻燃体系。膨胀阻燃体系一般由酸源、炭源和气源三个部分组成,但是体系中常用的多元醇成炭剂与聚烯烃不相容,会影响材料的力学性能,且多元醇易水解,使材料有较强的吸湿性。而使用一些其它成炭性高聚物

来取代多元醇可在一定程度上避免以上问题<sup>[2,3]</sup>。目前对材料燃烧性能研究多采用LOI、TG、FTIR等方法,这些方法虽然能反映材料的分解反应和点燃特性,但是不能反映材料的燃烧行为、燃烧现象及阻燃剂对燃烧特性的影响,尤其对膨胀阻燃体系复杂的膨胀成炭现象无能为力。锥形量热仪能反映火灾条件下材料的燃烧行为及其对燃烧性能的影响,亦能初步推断阻燃机理<sup>[4]</sup>。但是将该技术用于膨胀阻燃体系的研究并不多。

\* 收稿日期:2005-07-18

作者简介:陆晓东(1979-),男,青岛科技大学在读研究生。主要从事塑料阻燃方面的研究。

主要采用锥形量热仪、LOI和TG等多种测试方法,以PA6、PA6-nano、TPU、酚醛树脂、季戊四醇等作为成炭剂,考察了不同膨胀阻燃体系对PP的燃烧行为、燃烧性能和力学性能的影响,并初步分析其影响因素及机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

季戊四醇(PER):天津市博迪化工有限公司;

聚磷酸铵(APP):海大华工;

PP:中国石油大连石化公司;

硼酸锌(ZB):镇江硫酸厂;

热塑性聚氨酯(TPU):自制;

PA6:上海塑料十八厂;

蒙脱土(MMT):浙江丰虹黏土有限公司。

### 1.2 样品制备

有机蒙脱土(OMMT)的制备:按文献<sup>[1]</sup>的方法制

备OMMT;

PA6-nano的制备:将PA6和一定量的OMMT混合均匀后挤出,制成母粒。

将所有组份按配方在开炼机上混炼;然后在平板硫化机上于195℃压制成100mm×100mm×4mm的标准样品。

### 1.3 性能测试

采用英国FTT公司生产的标准型锥形量热仪在35kW/m<sup>2</sup>热流强度下进行燃烧测试。采用德国NETZSCH公司生产的TGA 209/cell热重分析仪进行分析,测试条件是O<sub>2</sub>流量20mL/min;升温速率为10℃/min。氧指数用南京江宁区分析仪器厂生产的JF-3型氧指数仪按国标GB/T 2406-93测定。冲击实验采用承德精密实验机厂制造的JC型简支梁冲击仪进行测试。

### 1.4 实验配方

表1 实验配方

编号	组份/g							
	PP	ZB	APP	PA6	PA6-nano	TPU	酚醛树脂	PER
E-0	100	5	15	—	—	—	—	—
E-1	100	5	15	10	—	—	—	—
E-2	100	5	15	—	10	—	—	—
E-3	100	5	15	—	—	10	—	—
E-4	100	5	15	—	—	—	10	—
E-5	100	5	15	—	—	—	—	10

## 2 结果与讨论

### 2.1 火灾条件下PP/IFR的燃烧现象

表2 不同体系的燃烧现象

编号	实验现象				
	点燃时间/s	膨胀高度/cm	是否流滴	炭渣形貌	炭渣份数/%
E-0	49	0	流滴现象明显	无炭渣	0
E-1	51	2.0	无流滴	炭渣连续	31.2
E-2	51	2.3	无流滴	炭渣连续,致密	49.7
E-3	44	1.8	无流滴	炭渣连续	23.0
E-4	17	0.5	流滴	少许炭渣	12.0
E-5	62	2.0	无流滴	炭渣连续,致密	29.4

### 2.2 火灾条件下PP/IFR的燃烧行为及燃烧性能

图1是不同体系的热释放速率图(HRR),它是描述材料火灾危害程度的重要参数。HRR越大表示火势越大,造成的火灾危害越严重。热释放速率峰值(PHRR)表示材料燃烧放热速率最大值,常用来比较火灾危害性大小。

从图1可以看出,纯PP出现热释放峰的时间较早,火势较大,使用PA、PA6-nano和TPU的IFR体系和使用PER的体系一样可以减缓材料的燃烧分解速度,使材料的燃烧过程稳定,降低PP的热释放速率;并且无明显的热释放峰出现。而采用酚醛树脂取代PER后,材料的热释放速率没有明显的降低,有较

高的热释放峰,热释放峰出现时间较纯 PP 有所延迟。 点燃时间提前,使材料的热释放提前。  
PER 对聚合物的热分解有一定的催化作用,使材料的

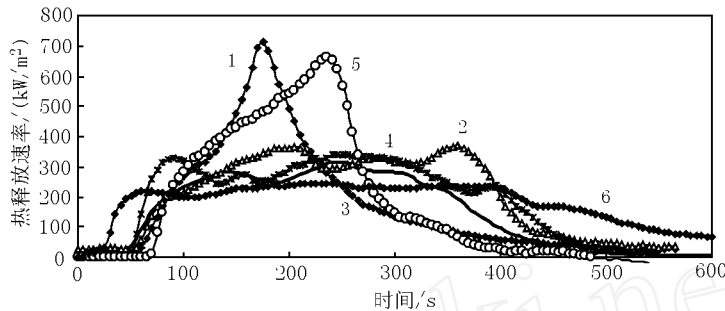


图 1 不同 IFR 体系的热释放速率曲线  
1. E-0; 2. E-1; 3. E-2; 4. E-3; 5. E-4; 6. E-5。

图 2 是不同体系的质量损失 (MLR) 图;质量损失 来说曲线越陡,材料燃烧裂解速度越快,造成的火灾危害越大。  
是描述材料在燃烧过程中质量变化的参数,它可以反 应材料在一定热流强度下的燃烧和热裂解速度,一般

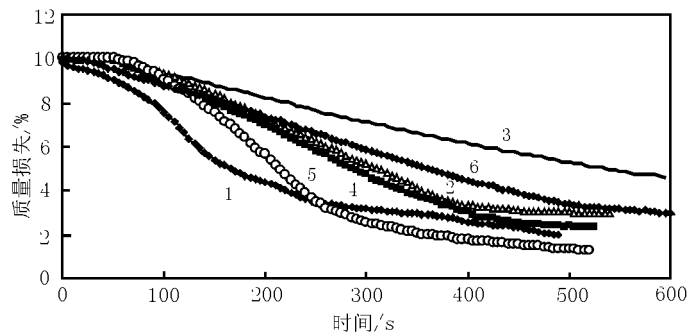


图 2 不同 IFR 体系的质量损失曲线  
1. E-0; 2. E-1; 3. E-2; 4. E-3; 5. E-4; 6. E-5。

从图 2 可以看出,纯 PP 的质量损失曲线斜率最大,而在体系中用 PA6, PA6-nano 和 TPU 来取代 PER 后,体系在一定程度上减缓了纯 PP 的燃烧裂解速度;PA6-nano 体系中层状的 OMMT 具有很强的抗热作用,减缓了材料的质量损失,使曲线变缓。

图 3 是不同体系的烟室息释放速率 (RSR) 图;烟释放速率反映了材料在燃烧过程中烟气的释放速度,统计分析表明,在火灾中死亡的人数 80% 是由烟窒息造成的<sup>[2,3]</sup>,因此好的阻燃剂应当在具有阻燃性的同时具有一定的抑制烟性。

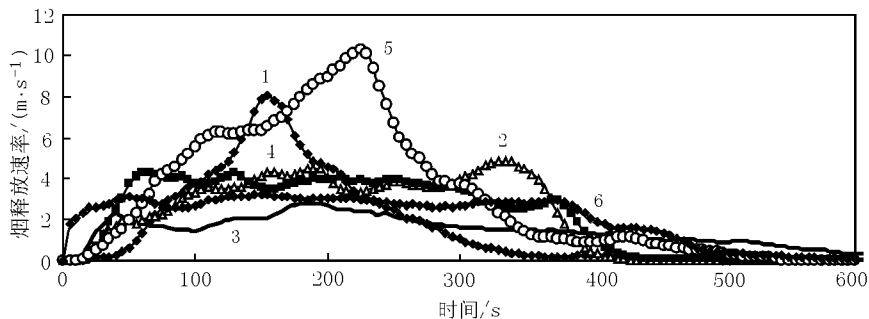


图 3 不同 IFR 体系的烟释放速率曲线  
1. E-0; 2. E-1; 3. E-2; 4. E-3; 5. E-4; 6. E-5。

实验发现:PA6-nano 在降低材料热释放速率和质 量损失的同时能显著地降低材料的烟释放速率;效果

远远好于其它成炭剂。而酚醛树脂却在一定程度上加大了材料的烟释放速率。

PA6-nano 阻燃抑烟效果显著的原因是由于纳米结构的 OMMT 具有良好的隔质和隔热作用,在一定程度上阻止了片层间分子链的热分解和运动。在燃烧过程中,在 PA6-nano 和其它组份共同作用下,在样品表面都形成了均匀和致密的炭层;对体系的传质、传热有很好的阻隔作用,使体系的热、烟及质量损失都有所下降。实验同时发现:酚醛树脂和基质的相容性不好,在材料燃烧过程中没有起到应有的成炭作用,无连续

炭层形成,导致炭渣颗粒易被气流带起使体系的质量损失速率增大;酚醛树脂又含有大量的苯环,在燃烧过程中易产生黑烟,使烟释放速率增大。

### 2.3 不同体系的氧指数

从氧指数数据来看,在膨胀体系中用 PA、PA-nano 取代 PER 一样能明显地提高体系的氧指数,而 TPU 和酚醛树脂效果不是很明显。这和锥形量热仪实验结果有一定的相关性。对配方 E-1 和 E-2 进行优化,可进一步提高体系的氧指数。

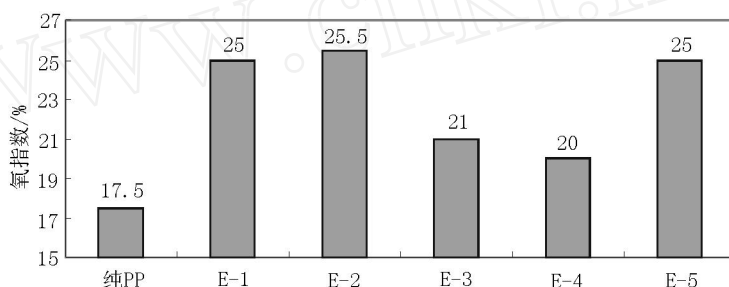


图 4 不同体系的氧指数

### 2.4 成炭塑料的热失重行为对体系膨胀过程的影响

常用的膨胀体系一般由酸源、炭源和气流组成,一般来说膨胀体系中的炭源要求在其本身或基体分解前与酸源放出的酸反应,且形成的炭要具有一定的热稳定性。

从图 5 热失重图可以看出,TPU 和 PA 在 320 和 440 有明显的热失重峰;酚醛树脂的热失重温度较高,在 510 左右;几种塑料的热分解温度都高于 APP 释放酸的温度 250 和 PP 的分解温度 310 。

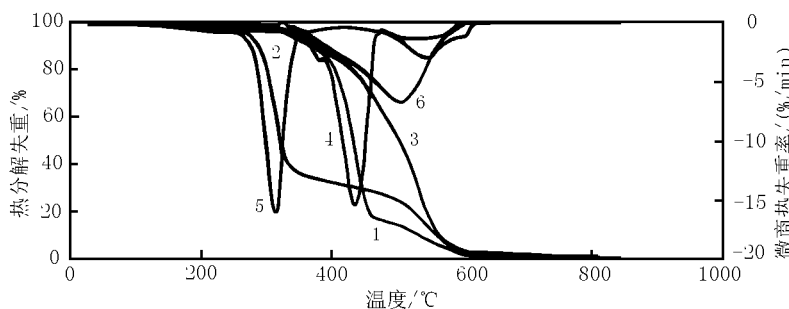
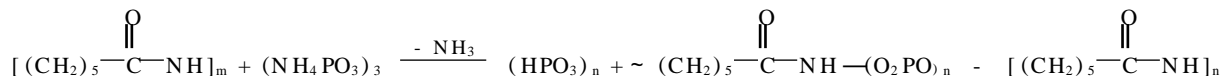


图 5 PA、TPU 和酚醛树脂的热分解失重图和微商热失重图

1. PA-mass; 2. TPU-mass; 3. 酚醛-mass; 4. PA-DTG; 5. TPU-DTG; 6. 酚醛-DTG.

一般来说体系中酸源 (APP 和其热降解产物产生磷酸盐和磷酸) 和炭源在第一阶段发生反应 ( $T < 280$ ) 形成脂类化合物;在 280 左右发生炭化反应。在第二阶段 ( $280 < T < 350$ ) 气流分解产生气体使炭层膨胀。在该温度范围内体系的粘度和表面张力是影响体系膨胀效果的关键因素。PA 的分解温度高

于 350,在该温度范围内的粘度和表面张力适中,有比较好的成炭效果。对尼龙 6 和 APP 体系中热分解所做的机理研究表明,在该温度范围内 APP 可催化聚合物的降解并与之发生作用,从而形成五甲基氨基酰多磷酸盐。反应如下:



进一步加热,五甲基氨基醚多磷酸盐会再次释放出多聚磷酸并产生炭;进而在聚合物表面形成含有多聚磷酸的膨胀炭层<sup>[6]</sup>。TPU 和 PA6 一样,TPU 中的 N - H 键也是 APP 攻击的位置;而且 APP 是多官能团物质,在反应过程中也会有交联结构生成。APP 还促使了 TPU 醇基的生成,在链端形成了含磷的脂;脂进一步脱水成炭,也形成了膨胀炭层<sup>[7]</sup>。然而 TPU 在该温度范围内已经开始分解,导致成炭效果不如 PA。酚醛树脂含有大量的苯环,又是多官能团化合物,其成炭率很高;从理论上来说是一种好的成炭助剂,但实验结果和理论相反。原因是在样品受热被点

燃前,体系温度已达到使酚醛树脂预聚体交联固化的温度(150)。预聚体交联固化后 - OH 等活性官能团数目减少;且酚醛树脂有很好的热稳定性,在 280  
T 350 范围内不熔融、不分解,无法和 APP 释放的酸性物质反应;因此失去了应有的成炭作用,降低了阻燃性。

### 2.5 成炭性塑料对材料冲击性能的影响

膨胀阻燃体系中常用的 PER 成炭剂与聚烯烃不相容,对材料的冲击强度有一定的影响,在 PP 中添加含有 PER 的膨胀体系会导致 PP 的冲击强度从 8.77kJ/m<sup>2</sup> 下降到 3.3kJ/m<sup>2</sup>。

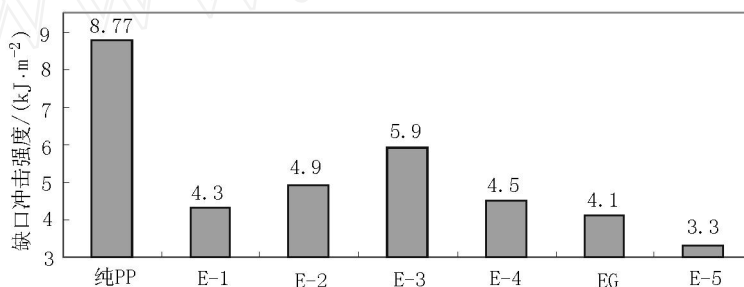


图6 不同 IFR 体系的缺口冲击强度

而采用 TPU、PA、PA-nano 等体系对材料的冲击强度影响不大,原因是实验采用的 TPU 是一种热塑性弹性体,能通过弹性形变吸收部分能量,改善材料的抗冲击性。而 PA 比 PER 和 PP 的相容性要好;PA-nano 中的 OMMT 片层对体系还有一定的补强作用,因此添加 PA、PA-nano 体系后抗冲击性也比添加 PER 体系的试样抗冲击性好。

### 3 结论

- 1) 将成炭性聚合物作为 IFR 体系的炭源是可行的,但不同成炭聚合物体系的阻燃性差别很大。
- 2) 综合考虑几种成炭性聚合物在 IFR 体系中的作用,发现在体系中用 PA-nano 取代 PER 后能很好地降低材料的热释放速率、质量损失,而且具有很好的抑烟性;是一种阻燃效果优良的添加剂。
- 3) 用成炭性高聚物取代膨胀体系中的 PER 可以在获得阻燃性的同时,在一定程度上避免 PER 对材料机械性能的恶化;TPU 和 PA-nano 的效果较好。

### 参考文献:

- [1] 刘军辉,张军,李枫. 乳液插层共聚成聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)/有机蒙脱土纳米复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2005,28(2):90-93.
- [2] 李斌,孙才英,张秀成. 锥形量热仪研究聚乙烯膨胀阻燃体系的燃烧性[J]. 高等学校化学学报,1999(1):146-149.
- [3] Serge Bourbigot, Michel Le Bras. Recent Advances for Intumescent Polymers[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004,289:499-511.
- [4] User's Guide for the Cone Calorimeter[M]. Fire Testing Technology Limited,2000.
- [5] 张军,纪奎江,夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:26-30.
- [6] Serge Bourbigot, Michel Le Bras, Franyois Dabrowski. PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations[J]. Fire and Materials, 2000,24:201-208.
- [7] 王永强 阻燃材料及应用技术[M]. 北京:化学与工业出版社中心,2003. 34-35.

(本文编辑 SXQ)

\* \_ \*

