

氢氧化铝包覆改性聚磷酸铵及其在 阻燃聚丙烯中的应用研究

秦兆鲁, 李定华, 杨荣杰

(北京理工大学 材料学院, 国家阻燃材料工程技术研究中心, 北京 100081)

摘 要: 针对聚磷酸铵(APP)有一定的水溶解性和阻燃效率不高等问题, 提出了采用氢氧化铝(ATH)包覆改性 APP 的方法。X 射线荧光光谱(XRF)和扫描电镜(SEM)分析结果显示, 在 APP 颗粒表面实现了 ATH 的包覆改性。测试表明, ATH 包覆改性后的 APP 溶解度明显下降, 比表面大幅增加。将改性后的 APP 与双季戊四醇(DPER)复配, 作为膨胀阻燃剂添加到 PP 中, 阻燃 PP 的燃烧性能测试结果表明: 阻燃剂总添加量为 25%时, 包覆 ATH 的 APP 使阻燃 PP 3.2 mm 样条的垂直燃烧级别从 V-1 提高到 V-0, 氧指数(LOI)从 26.6%增加到 31.8%, 热释放速率峰值(PHRR)从 475 kW/m²下降至 308 kW/m², 下降了约 35%。对阻燃 PP 的燃烧残炭研究说明, APP 经 ATH 包覆改性后, 促进了阻燃 PP 在燃烧时形成更加完整均匀的炭层, 因而改善了阻燃性能。

关 键 词: 聚磷酸铵; 包覆改性; 阻燃聚丙烯; 氢氧化铝

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Preparation of Ammonium Polyphosphate Coated with Aluminium Hydroxide and Its Application in Polypropylene as Flame Retardant

QIN Zhao-Lu, LI Ding-Hua, YANG Rong-Jie

(School of Material Science and Engineering, National Engineering Research Center of Flame Retardant Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A new surface-modification method was adopted to decrease water solubility and enhance flame retradancy of ammonium polyphosphate (APP) by means of coating with aluminium hydroxide (ATH). The data of X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF) and scanning electron microscope (SEM) demonstrated that ATH was deposited on the surface of APP particles, and lower water resistance and rougher surface were verified. Furthermore, the modified APP was applied with dipentaerythritol (DPER) to prepare flame retarded polypropylene (FR-PP). The combustion behaviors of FR-PP were studied by limiting oxygen index (LOI), UL 94 vertical burning and cone calorimeter tests. Results show that loading of the coated APP has improved flame retardancy of FR-PP composites remarkably. Compared with unmodified APP, PP/DPER/coated APP can pass V-0 in UL 94 test, LOI value increases from 26.6% to 31.8%, and the peak heat release rate (PHRR) decreases from 475 kW/m² to 308 kW/m². Finally, study on char residues of FR-PP composites indicates that APP coated with ATH makes char layer more complete and more compact, which contributes to the improvement of flame retardancy.

Key words: ammonium polyphosphate; surface modification; polypropylene; aluminium hydroxide

收稿日期: 2015-05-21; 收到修改稿日期: 2015-07-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) (2013AA032003)

National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (2013AA032003)

作者简介: 秦兆鲁(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: qinzhao lu@163.com

通讯作者: 李定华, 副教授. E-mail: dli@bit.edu.cn

聚磷酸铵(APP)是典型的膨胀阻燃剂(IFR)的最主要成分,具有酸源和气源的作用,磷、氮含量高,热稳定性好,低烟、无毒,已成为无机磷系阻燃剂研究领域的研究热点。APP 存在很多种晶型,但无论是何种晶型,APP 都与有机聚合物相容性较差,并有一定的吸湿性,难以满足塑料在潮湿环境中的使用要求,应用受到限制,因此在实际应用中需要对 APP 进行改性处理^[1]。

按照处理工艺的不同,APP 改性处理方法可以分为以下几类:一类是用各种表面改性剂进行处理,也称表面修饰;另一类是用偶联剂改性处理^[2];还有一类是用各种树脂对颗粒进行微胶囊化处理^[3-6]。偶联剂在提高 APP 的疏水性及改善 APP 与聚合物基体的相容性方面有明显优势,但由于偶联剂形成的包覆膜的致密度不够,使得 APP 在聚合物基体中的抗迁移能力不足,另外,偶联剂的价格高也影响其应用。而微胶囊化处理,可以提高 APP 的抗水性以及热稳定性,但囊壁的厚度不易控制,易引起 APP 的粒径变化,且存在处理过程较复杂和有机溶剂残留等问题。随着 APP 改性技术的发展,开始采用一些新的改性方法,如溶胶-凝胶技术(Sol-Gel)^[7]、硅溶胶包覆等^[8]。

氢氧化铝(ATH)是一种应用广泛的无机阻燃剂,其阻燃机理主要是 ATH 受热时脱水产生吸热效应。超细 ATH 由于比表面积更大,表面能更高,其阻燃效果更好。有研究显示采用超细 ATH 包覆红磷可以改善红磷吸湿性^[9],可见无机超细 ATH 可以作为表面包覆材料来改善一些水溶性阻燃剂的吸湿性。

本工作采用沉淀法制备了 ATH 包覆 APP 的样品,研究了不同实验条件对改性效果的影响,并对包覆改性产物进行了表征。将不同含量的包覆改性产物与 DPER 复配用于阻燃 PP 中,对阻燃 PP 的燃烧性能和成炭行为进行测试表征,并初步探讨其作用机理。

1 实验方法

1.1 改性 APP 的制备

首先将 100 g APP 均匀分散在 200 mL 无水乙醇

中,搅拌形成悬浮液,将此悬浮液转移至带有搅拌器和回流冷凝器的三口烧瓶中;然后将适量无水氯化铝溶解于 10 mL 蒸馏水中,制得氯化铝的溶液。在搅拌状态下,将氯化铝溶液逐滴加到 APP 的乙醇溶液中,最后滴加少量氨水溶液(NH₃ 含量 20%~25%),保持体系的 pH 在 7~8 左右。升温保持一段时间,待反应完全后,抽滤,洗涤后烘干粉碎即可得到 ATH 包覆 APP 的产物。

实验研究了氯化铝添加量、反应温度和反应时间等条件对改性效果的影响,确定了最佳反应条件。并将包覆不同量 ATH 的改性产物 APP4#、APP6# 分别与 DPER 复配制备阻燃剂,用于膨胀阻燃聚丙烯中,研究比较 ATH 包覆改性 APP 对膨胀阻燃聚丙烯性能的影响。

1.2 阻燃 PP 的制备

将 APP 和改性后 APP 分别与 DPER 以 2.5:1 的质量比复配,制得阻燃剂 FR。然后 PP、FR 与抗氧剂 1010、168 按 74.7:25:0.1:0.2 的比例均匀混合后,在双螺杆挤出机上挤出、造粒。阻燃 PP 具体配方如表 1 所示。阻燃 PP 的粒料在 70℃烘箱里充分干燥后,在注塑机上注射成型,得到测试所需尺寸的试样。

1.3 性能表征

根据《中国化工行业标准:工业聚磷酸铵》测定 APP 改性前后的水溶解度;用场扫描发射电子显微镜(SEM)观察改性前后 APP 粉末的微观形貌及分散状态;用比表面积测试仪测定改性样品的比表面积(BET法);用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定改性产品中 ATH 含量;根据 GB/T 2406.1-2008 测试膨胀阻燃 PP 的极限氧指数;根据 UL94-09 标准测定了阻燃 PP 的垂直燃烧等级;根据 ISO-5660 标准测定阻燃 PP 的热释放行为,辐射功率为 50 kW/m²。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的确定

以氯化铝和氨水为原料,在 APP 粉体表面原位生成氢氧化铝,制备包覆改性产物,实验考察了三个实验条件(A(氯化铝添加量)、B(反应温度)和 C(反

表 1 FR-PP 的配方表/wt%
Table 1 Formulation of FR-PP composites /wt%

Samples	PP	APP	APP4#	APP6#	DPER	1010	168
PP/DPER/APP	74.7	17.85	-	-	7.15	0.1	0.2
PP/DPER/APP4#	74.7	-	17.85	-	7.15	0.1	0.2
PP/DPER/APP6#	74.7	-	-	17.85	7.15	0.1	0.2

表 2 不同实验条件对改性结果影响

Table 2 Influence of different experimental conditions on the modification results

Sample	A/g	B /℃	C/h	Yield/%	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Water solubility/(g/100 mL)
APP	-	-	-	-	4.71	1.1035
APP1#	2	40	1	85.32	9.09	0.8650
APP2#	2	50	1	87.73	11.93	0.7535
APP3#	2	60	1	91.45	12.62	0.7455
APP4#	2	60	2	95.43	15.37	0.2920
APP5#	2	60	3	95.77	15.84	0.3320
APP6#	4	60	2	98.21	9.88	0.4270

Note: A: AlCl₃ content; B: Reaction temperature; C: Reaction time

应时间))的影响。所得改性产物的产率、比表面积以及溶解度分别列于表 2。综合考虑产物的比表面积、产率以及溶解度,最终确定最佳反应条件为氯化铝添加量为 2 g,反应温度为 60℃,反应时间 2 h。在该条件下所得改性产物收率为 95.43%,比表面积为 15.37 m²/g,溶解度为 0.2920 g/100 mL。

2.2 APP 表面包覆的 ATH 的定量分析

将 APP 与 ATH 按不同比例混合配置一系列标准样品(11 个),其中 ATH 含量变化范围为 0~5%(以 0.5%为间隔),采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)对 11 个标准样品进行分析,建立了 ATH 含量与 Al 元素强度的工作曲线,如图 1 所示。然后,用 XRF 对 APP4#和 APP6#改性样品的 Al 元素进行强度分析,根据工作曲线与待测样品的 Al 元素强度,对改性产物所包覆的 ATH 进行了定量分析^[10]。结果显示:APP4#样品中 ATH 含量为 1.13wt%(理论值为 1.16wt%);APP6#样品中 ATH 含量为 2.17wt%(理论值为 2.28wt%)。

2.3 ATH 包覆改性 APP 的性能表征

从图 2 可以看出,未改性 APP 颗粒(图 2(a)和(d))存在着明显的团聚现象,表面比较光滑,规整

并且棱角分明。改性后的 APP4#(图 2 (b))和 APP6#样品(图 2 (c)),颗粒之间更加均匀分散,颗粒形貌发生了巨大变化。表面出现了一些亚微米级甚至是纳米级的小颗粒状物质(图 2 (e)和(f)),增加了 APP 表面粗糙度,有助于 APP 颗粒与聚合物基体形成良好的结合。

2.4 ATH 包覆改性 APP 对阻燃 PP 性能影响

表 3 列出了三种 FR-PP 的氧指数(LOI)和 UL 94 垂直燃烧测试结果。从 LOI 结果来看,PP/DPER/APP 的氧指数为 26.6%,而在相同添加量下,PP/DPER/APP6#的氧指数则提高到 31.8%。从 UL 94 垂直燃烧测试结果来看,对于 3.2 mm 厚的样条,PP/DPER/APP4#与 PP/DPER/APP6#的燃烧级别均达到了 V-0 级,且第二次点燃后,样条平均自熄时间分别仅为 1.2 s 和 3.1 s。而 PP/DPER/APP 为 V-1 级,第二次点燃后,样条的平均自熄时间为 8.7 s。与 APP 和 ATH 直接物理混合相比^[11],APP 经 ATH 包覆改性后,阻燃性能得到了明显改善。

2.5 ATH 包覆改性 APP 对 PP 燃烧行为的影响

图 3 是阻燃 PP 的热释放速率(HRR)曲线,从中可以看出,在 240 s 后,PP/DPER/APP 的热释放速率持续上升,在约 310 s 时出现一个明显的尖峰,说明样品被点燃后迅速燃烧,由于所形成的炭层耐热性差,无法为底层基材提供足够的保护屏障,因此热释放在较短时间内就已经完成。而 PP/DPER/APP4#与 PP/DPER/APP6#在 240~300 s 之间,热释放速率反而有一个下降过程,表现出明显的膨胀成炭行为。这是由于在燃烧时,ATH 包覆改性后的 APP 在聚合物表面形成了一层耐热性更好的含 P-Al-O 的保护炭层,从而有效保护了底层的聚合物基材^[12]。

表 4 给出了阻燃 PP 具体的燃烧测试数据。从热释放速率峰值(PHRR)来看,从 475 kW/m² 到 323 kW/m²,再到 308 kW/m²,降幅明显。除了点燃时间(TTI)外,总的热释放(THR)和样品燃烧质量损

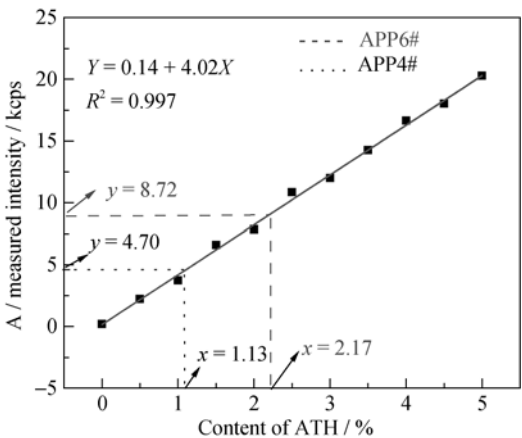


图 1 ATH 含量与 Al 元素强度的工作曲线

Fig. 1 Calibration curves of ATH content and Al measured intensity

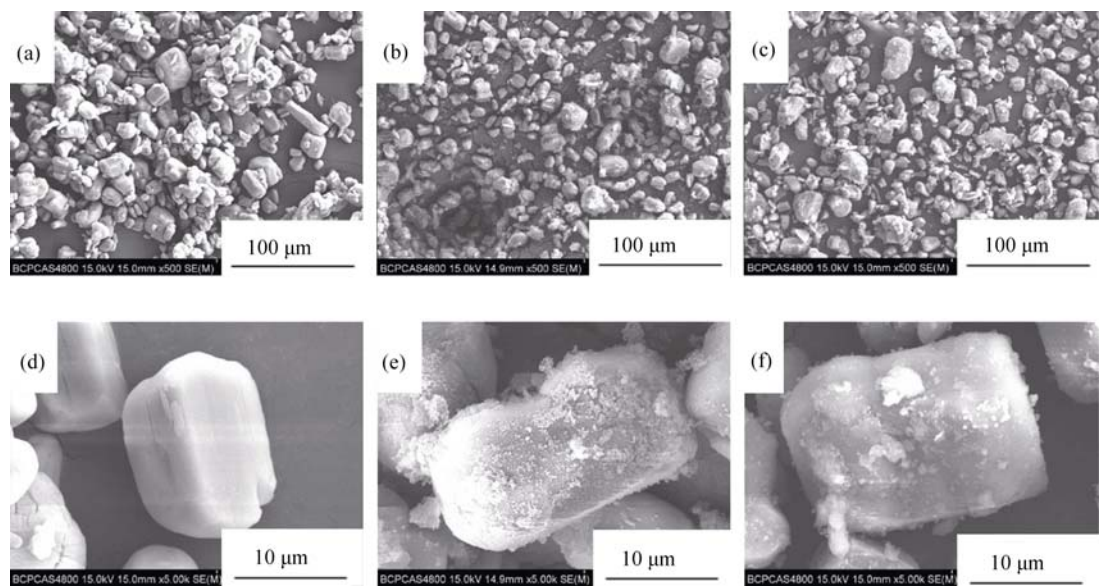


图 2 APP、APP4#与 APP6#不同放大倍率的 SEM 照片
Fig. 2 Different magnificent SEM images of APP, APP4# and APP6#
(500× a: APP; b: APP4#; c: APP6#; 5000× d: APP; e: APP4#; f: APP6#)

表 3 FR-PP 的 LOI 和 L1L 94 结果

Table 3 LOI values and UL 94 results of FR-PP composites				
Sample	LOI/%	UL 94 (3.2mm)	t_1^a /s	t_2^b /s
PP/DPER/APP	26.6	V-1	0.9	8.7
PP/DPER/APP4#	29.7	V-0	0.8	1.2
PP/DPER/APP6#	31.8	V-0	0.7	3.1

Note: ^a: self-extinguish time after the first ignition; ^b: self-extinguish time after the second ignition

表 4 FR-PP 的燃烧测试结果

Table 4 Cone Calorimeter parameters of FR-PP composites							
Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	avCO/(kg·kg ⁻¹)	avCO ₂ /(kg·kg ⁻¹)	THR/(MJ·m ⁻²)	TSR/(m ² ·s ⁻¹)	Mass loss/%
PP/DPER/APP	29	475	0.066	2.73	124	1828	84.0
PP/DPER/APP4#	28	323	0.060	2.71	117	1595	82.1
PP/DPER/APP6#	27	308	0.063	2.67	114	1407	79.4

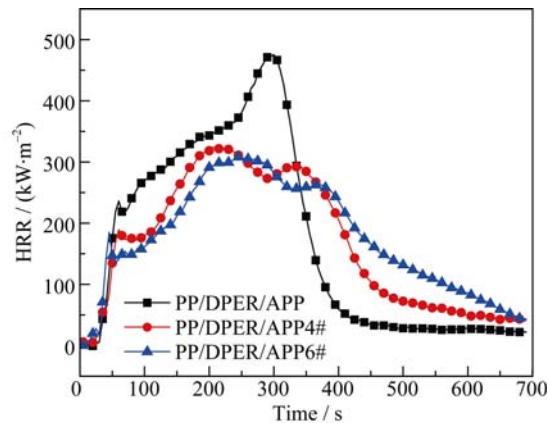


图 3 FR-PP 的热释放速率(HRR)曲线
Fig. 3 HRR curves of FR-PP composites

失(Mass Loss)等均有所下降。值得注意的是,总的产烟量(TSR)以及 CO(avCO)和 CO₂ 的释放(avCO₂)也明显减少了,而烟、CO 与 CO₂ 往往是火灾中使人窒息死亡的最主要因素。这一点对于 PP 的阻燃应用十分重要。

2.6 阻燃 PP 残炭表面形貌

图 4 给出了阻燃 PP 经燃烧测试后的残炭照片。从俯视图可以看出,添加未改性 APP 的阻燃 PP 的炭层表面(图 4(a))很不完整,存在着较大的裂缝以及缺陷。这是因为在燃烧过程中随着温度升高和炭层内部的气体压力的逐渐升高,加上炭层结构不够牢固,气体容易冲破炭层而释放到可燃区,使炭层表面发生破裂,从而无法有效隔绝燃烧过程中热量

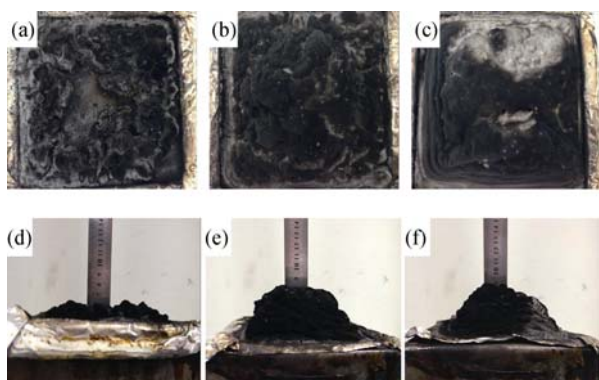


图 4 FR-PP 经燃烧测试后的残炭照片

Fig. 4 Residue chars of FR-PP composites after cone calorimeter test

Top view (a: PP/DPER/APP; b: PP/DPER/APP4#; c: PP/DPER/APP6#); Side view (d: PP/DPER/APP; e: PP/DPER/APP4#; f: PP/DPER/APP6#)

传递和可燃性气体的释放,也就使得 PP/DPER/APP 的热释放速率的峰值较高。而添加改性 APP 复配的阻燃 PP 炭层表面(图 4(b)、(c))更加完整,没有开裂现象。说明添加改性 APP 的阻燃 PP 的炭层更加稳固致密,有效阻止了热量的传递以及分解产物向火焰区的扩散,减缓了可燃性气体释放速率,从而使得 PP/DPER/APP4#和 PP/DPER/APP6#的热释放峰值降低。同时,PP/DPER/APP4# (图 4 (e))与 PP/DPER/APP6#(图 4 (f))的炭层也明显要高于 PP/DPER/APP(图 4 (d))。

2.7 ATH 包覆改性 APP 对 PP 相容性的影响

为了研究包覆改性对粉体与 PP 基体相容性的影响,将阻燃 PP 样条在液氮气氛下冷冻,淬断,断口表面喷金,用 SEM 观察断口形貌。如图 5 所示,添加未经包覆 APP 的样品,粉体颗粒和 PP 基体的界面结合松散,可以看见明显的沟壑和裂缝;而添加了包覆改性颗粒的样品,粉体颗粒与基体的界面结合紧密,相容性较好。对应分析表 2 中比表面数据,APP 颗粒经包覆改性后具有的粗糙表面及钝化棱角,大大增

加了与 PP 的接触面积,从而改善了界面结合性能。

3 结论

1) 采用沉淀法在 APP 表面原位生成了 ATH, 实现了包覆改性, 实验最佳反应条件为: 氯化铝添加量为 2 g, 反应温度 60℃, 反应时间 2 h。在该条件下所得改性产物的收率为 95.43%, 比表面积 15.37 m²/g, 溶解度 0.2920 g/100 mL。XRF 结果证实, 在 APP 颗粒表面实现了定量包覆 ATH。

2) 包覆改性后 APP 的溶解度明显降低, 比表面积明显增加; 改性 APP 颗粒微观形貌有明显变化, 颗粒的分散性得到改善。

3) 燃烧性能测试显示, APP 改性后使得阻燃 PP 燃烧形成的炭层更加完整致密, 在凝聚相中起到了有效的隔绝作用, 因而显著提高了阻燃 PP 的氧指数, 降低了热释放峰值, 且使 3.2 mm 样条通过了 UL94 V-0 级。

参考文献:

- [1] DEMIR H, BALKOSE D, ULKU S. Influence of surface modification of fillers and polymer on flammability and tensile behavior of polypropylene-composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(5): 1079–1085.
- [2] ZHOU LIN, GUO CHUI-GEN, LI LI-PING, *et al.* Influence of ammonium polyphosphate modified with 3-(Methylacryloyl) propyltrimethoxy silane on mechanical and thermal properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **122**(2): 849–855.
- [3] ZHENG ZAI-HANG, QIANG LIN-HUI, YANG TING, *et al.* Preparation of microencapsulated ammonium polyphosphate with carbon source-and blowing agent-containing shell and its flame retardancy in poly-propylene. *Journal of Polymer Research*, 2014, **21**(5): 443–458.

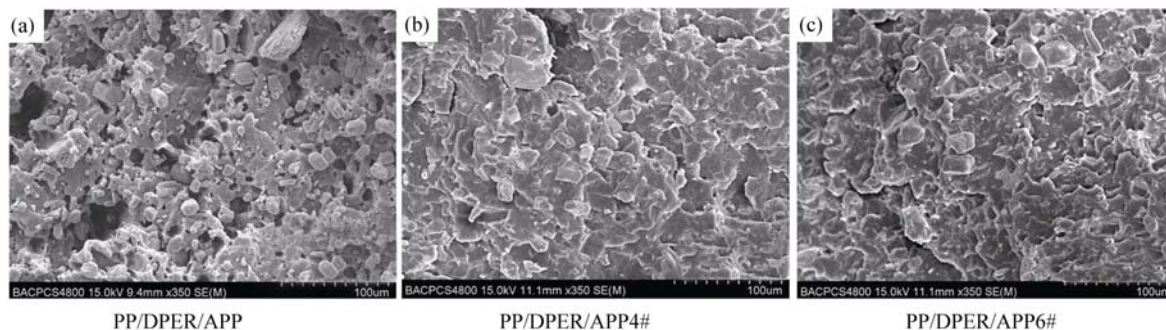


图 5 FR-PP 淬断面的 SEM 形貌

Fig. 5 Fracture surface SEM images of FR-PP

- [4] ZHANG YAN-KUI, WU KUN, ZHANG KA, *et al.* Preparation of double shell microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardancy in epoxy composite. *Acta Polymerica Sinica*, 2012, **7**: 759–764.
- [5] CHEN XI-LEI, JIAO CHUAN-MEI. Study on flame retardancy of co-microencapsulated ammonium polyphosphate and pentaerythritol in polypropylene. *Journal of Fire Sciences*, 2010, **28(6)**: 509–521.
- [6] SUN LI-SHUI, QU YONG-TAO, LI SHAO-XIANG. Co-microencapsulate of ammonium polyphosphate and pentaerythritol and kinetics of its thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97(3)**: 404–409.
- [7] QU HONG-QIANG, HAO JIAN-WEI, WU WEI-HONG, *et al.* Optimization of Sol-Gel coatings on the surface of ammonium polyphosphate and its application in epoxy resin. *Journal of Fire Sciences*, 2012, **30(4)**: 357–371.
- [8] NI JIAN-XIONG, CHEN LI-JUAN, ZHAO KUI-MING, *et al.* Preparation of gel-silica/ammonium polyphosphate core-shell flame retardant and properties of polyurethane composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22(12)**: 1824–1831.
- [9] LI XIANG, WANG YONG. Preparation of two kinds of encapsulated red phosphorus and research of their flame retardancy in PP. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2013, **25(3)**: 35–38.
- [10] LIU SONG, SU BO-MIN, LI QING-HUI, *et al.* Application of calibration curve method and partial least squares regression analysis to quantitative analysis of nephrite samples using XRF. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35(1)**: 245–251.
- [11] 叶春雪. 聚磷酸铵(APP)纳米复合物的制备与性能研究. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2012.
- [12] CASTROVINIC A, CAMINO G, DREVELLE C, *et al.* Ammonium polyphosphate-aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene-styrene block copolymer. *European Polymer Journal*, 2005, **41(9)**: 2023–2033.