

# 新型膨胀阻燃聚丙烯复合材料的协同效应

董翔<sup>1,2</sup> 刘泽功<sup>1,2</sup> 聂士斌<sup>1,2</sup> 张弛<sup>1,2</sup> 周灿<sup>1,2</sup> 吴伟<sup>1,2</sup>

1 安徽理工大学能源与安全学院 淮南 232001

2 煤矿安全高效开采省部共建教育部重点实验室 淮南 232001

**摘要** 基于膨胀阻燃与协效阻燃相结合的技术制备了含协效剂的新型膨胀阻燃聚丙烯(PP)复合材料,其中的新型膨胀阻燃剂由硅凝胶包裹聚磷酸铵(OS-MCAPP)和三羟乙基异氰尿酸酯(THIC)组成,协效剂为多孔磷酸镍(VSB-1)或磷酸镍纳米管(NiPO-NT)。结果表明,当VSB-1和NiPO-NT的添加量(质量分数)分别为4.0%和3.0%时复合材料的极限氧指数可达到最大值34.2,其最大热释放速率比不含协效剂时分别降低了40.7%和38.1%,表现出高效的阻燃协效性。同时,含有VSB-1和NiPO-NT阻燃PP复合材料的热稳定性显著提高,700℃时的残余质量比不含协效剂时分别提高了207%和239%。

**关键词** 复合材料, 协效剂, 膨胀阻燃, 聚丙烯

中图分类号 TQ325

文章编号 1005-3093(2017)12-0901-08

## Synergistic Effects of Novel Intumescent Flame Retardant Polypropylene Composites

DONG Xiang<sup>1,2</sup>, LIU Zegong<sup>1,2</sup>, NIE Shibin<sup>1,2</sup>, ZHANG Chi<sup>1,2</sup>, ZHOU Can<sup>1,2</sup>, WU Wei<sup>1,2</sup>

1 School of Energy Resources and Safety, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

2. Key Laboratory of Safe and Effective Coal Mining of Ministry of Education, Huainan 232001, China

Correspondent: LIU Zegong, Tel: (0554)6805262, E-mail: zgliu@aust.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51474009)

Manuscript received 2017-05-15, in revised form 2017-07-07

**ABSTRACT** Novel intumescent flame retarding polypropylene based composites were synthesized with silica-gel microencapsulated ammonium polyphosphate (OS-MCAPP) and tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate (THIC) as intumescent flame retardants, while porous nickel phosphate (VSB-1) or nickel phosphate nanotubes (NiPO-NT) as synergist agent. Results show that with the addition of 4.0% VSB-1 or 3.0% NiPO-NT (in mass fraction), the composites show the optimal LOI value of 34.2, while the peak heat release rate reduced respectively by 40.7% and 38.1% in comparison with that of the composite without synergist. Moreover, these two composites show better thermal stability at 700℃ with residue mass of 207% and 239%, respectively, higher than that of the composite without synergist.

**KEY WORDS** composite, synergist, intumescent flame retardant, polypropylene

聚丙烯(PP)是一种具有优良机械性、耐久性和可加工性的聚合物材料,得到了广泛的应用<sup>[1-5]</sup>。但是纯PP易燃(其极限氧指数仅为17.8,属于易燃材料),极大地限制了它的使用。因此,在保持PP优

良性能的同时提高其耐火性受到研究者的关注。近年来发展出来的膨胀阻燃剂(IFR),具有较好的应用前景<sup>[6-12]</sup>。IFR的基本组分组成有酸源、碳源和气源。聚磷酸铵(APP)能促进IFR体系的交联成炭,因此IFR大多使用APP或功能改性APP作为酸源。碳源的主要作用,是与酸源形成交联结构并产生保护性的炭。传统的IFR使用季戊四醇(PER)作为碳源。传统的APP/PER体系的阻燃性和耐水性较差,为了提高传统IFR中APP的耐水性,有人用多种方法对APP进行改性,从而制备出一系列性能

资助项目 国家自然科学基金(51474009)

收稿日期 2017-05-15 定稿日期 2017-07-07

作者简介 董翔,男,1989年生,博士生

通讯作者 刘泽功,教授, zgliu@aust.edu.cn, 研究方向为矿井的防灭火技术、瓦斯灾害的防治

DOI 10.11901/1005.3093.2017.317

更优秀的改性 APP, 如密胺包裹 APP<sup>[13]</sup>、硅凝胶包裹 APP<sup>[14]</sup>等。目前, 这些新型改性 APP 已经用于制备 IFR, 提高了传统 IFR 的耐水性和阻燃性。后来有人又研制出更高效的新结构成炭剂, 以替代传统成炭剂 PER。三嗪环结构是一种热稳定性较好、吸水性较低的化学结构, 已经有多种含有三嗪环结构的物质作为 IFR 成炭剂使用。用该类物质作为成炭剂制备的膨胀阻燃聚合物复合材料, 具有优良的阻燃和力学等性能<sup>[15-18]</sup>。后来一种具有类三嗪结构的三羟乙基异氰尿酸酯(THEIC)用作新型 IFR 的成炭剂, 在多种复合材料中显示出良好的阻燃效果<sup>[19-24]</sup>。Liu<sup>[25]</sup>及其合作者使用 APP 为炭源、THEIC 为成炭剂, 制备出一种新型高效 IFR, 并将其应用于聚丙烯复合材料中。实验结果表明, 与传统 IFR 相比, 用这种新型 IFR 制备的 PP/IFR 复合材料的阻燃性明显提高。但是, 与目前常见的阻燃剂相比(例如含卤阻燃剂), 这种含 THEIC 成炭剂的新型 IFR 的阻燃效率还需要进一步提高。

添加合适种类和含量的协效剂, 是进一步提高聚合物/IFR 复合材料的阻燃性和热稳定性的有效手段<sup>[26,27]</sup>。许多研究表明<sup>[15,28-31]</sup>, 镍元素对 IFR 的反应具有高效催化作用, 因此磷酸镍类物质作为协效剂在多种 IFR 体系中表现出良好的协效效果。许多不同结构的磷酸镍都表现出一定的协效能力, 因此研究不同种类的磷酸镍的协效性, 对于优化 IFR/磷酸镍协效体系有重要的意义。本文将膨胀阻燃与协效阻

燃相结合制备含协效剂的新型膨胀阻燃聚丙烯(PP)复合材料, 研究其阻燃性、热稳定性和发烟性等性能以及阻燃协效机理。

## 1 实验方法

### 1.1 复合材料的制备

实验用原料有: 聚丙烯(PP), F401 母粒、硅包裹聚磷酸铵(OS-MCAPP), 聚合度>1500, 平均粒 16  $\mu\text{m}$ 、三羟乙基异氰尿酸酯(THEIC)以及实验室自制的 VSB-1 和 NiPO-NT。

先将 PP、THEIC、OS-MCAPP、VSB-1 和 NiPO-NT 等原料在温度 80 $^{\circ}\text{C}$  下过夜烘干。按照表 1 中的组分配比, 先使用 XSS-300 转矩流变仪在 170 $^{\circ}\text{C}$ 、转速 30 r/min 条件下将 PP 热搅拌 3 min。然后加入已经混合均匀的 OS-MCAPP/THEIC/协效剂粉末, 继续搅拌 10 min。将混合后得到的复合材料用平板硫化机热压, 温度 170 $^{\circ}\text{C}$ , 保压时间 300 s, 冷却时间 600 s, 得到尺寸为 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 3 mm 的复合材料样板, 供锥形量热仪使用。用切割机将部分样板加工成尺寸为 100 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 3 mm 和 100 mm $\times$ 13 mm $\times$ 3 mm 的样条, 分别用于极限氧指数测试和垂直燃烧测试。

### 1.2 性能的表征

阻燃性能的测试: 依据 ASTM D2863 标准, 用 HC-2 型氧指数(LOI)测试仪测试尺寸为 100 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 3 mm 的复合材料样条的 LOI 值, 每个样品测试 5 次, 取结果的平均值。使用 CFZ-2 型垂直燃

表 1 PP/IFR/协效剂复合材料的配比  
Table 1 Formulations of the PP/IFR/synergist composites (mass fraction, %)

Sample	PP	OS-MCAPP	THEIC	VSB-1	NiPO-NT
PP0	100				
PP1	70	22.5	7.5		
PP2	70	21.75	7.25	1.0	
PP3	70	21	7	2.0	
PP4	70	20.25	6.75	3.0	
PP5	70	19.5	6.5	4.0	
PP6	70	18.75	6.25	5.0	
PP7	70	21.75	7.25		1.0
PP8	70	21	7		2.0
PP9	70	20.25	6.75		3.0
PP10	70	19.5	6.5		4.0
PP11	70	18.75	6.25		5.0

烧测试仪测试尺寸为100 mm×13 mm×3 mm的复合材料样条的垂直燃烧等级。按照ISO5660-1标准用FTT 0007型锥形量热仪(CCT)测试尺寸为100 mm×13 mm×3 mm复合材料样板的热释放率和总热释放量。

烟气释放的测试:按照ISO5660-1标准用FTT 0007型锥形量热仪(CCT)测试尺寸为100 mm×13 mm×3 mm复合材料样板的烟产生率、总烟气生成量、CO<sub>2</sub>生成率和CO生成率。

热稳定性的测试 使用TGA/SDTA851e型热失重分析仪(TGA)测试复合材料的热稳定性。实验在氮气气氛下进行,温度范围30~700℃,升温速率20℃/min,每次实验取复合材料样品5±1 mg。

残炭的表征:使用Sirion200型扫描电子显微镜(SEM)观察 LOI 测试后残炭的形貌,放大倍数1000×。使用ESCALAB 250型X射线光电子能谱(XPS)分析残炭的元素构成。

## 2 结果和讨论

### 2.1 阻燃性能

2.1.1 LOI与垂直燃烧等级 图1给出了含有VSB-1和NiPO-NT的复合材料的LOI值曲线。从图1可见,添加新型IFR的复合材料其LOI值由纯PP时的17.8上升为28.8,表明这种新型IFR具有良好的阻燃效果。加入协效剂后,复合材料的LOI值进一步上升。在VSB-1的添加量(质量分数)由1.0%提高到4.0%(每次增加1.0%)的过程中,复合材料的LOI值呈上升的趋势,分别为30.0(PP2)、30.6(PP3)、31.7(PP4)和最大值34.2(PP5)。当VSB-1含量达到5.0%(PP6)时复合材料的LOI值开始下降,降至32.8。与VSB-1的情况相似,随

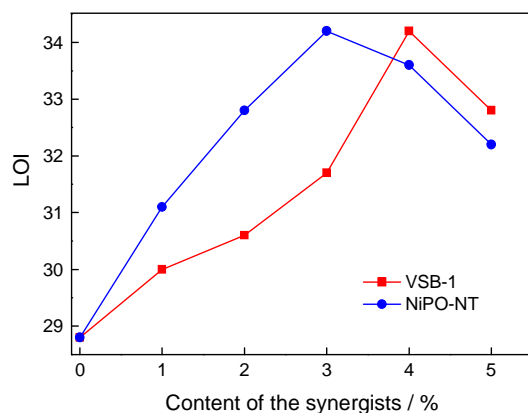


图1 新型PP/IFR复合材料的LOI值(x%协效剂,30-x% IFR)

Fig.1 Effect of the content of synergists on the LOI of novel PP/IFR composites (x% synergists and 30-x% IFR)

着NiPO-NT添加量的增加含有NiPO-NT的复合材料的LOI值也先上升后下降。在NiPO-NT的添加量由1.0%提高到3.0%的过程中,复合材料的LOI值持续上升,分别达到31.1(PP7)、32.8(PP8)和最大值34.2(PP9)。当NiPO-NT的含量达到4.0%(PP10)时,复合材料的LOI值开始下降(33.6)。继续增加NiPO-NT的添加量(5.0%,PP11),材料的LOI值进一步降至32.2。LOI测试结果表明,VSB-1和NiPO-NT的加入提高了新型PP/IFR复合材料的LOI值,添加量分别为4.0%和3.0%时使复合材料的LOI达到最大的34.2。复合材料LOI达到最大值后,继续添加VSB-1或NiPO-NT都使复合材料的LOI值降低。协效剂的加入促进了APP在燃烧过程中产生交联作用,使更多的磷酸参与了酸化。这种交联结构与成炭剂反应,在复合材料的表面生成阻隔火焰和自由基传播的保护性炭层,从而提高基体的阻燃性。但是,添加过多的协效剂使APP产生团簇,降低APP的流动性和酸化活性,导致复合材料阻燃性降低<sup>[22-23]</sup>。同时,所有含新型IFR的复合材料都能通过垂直燃烧测试的UL-94 V-0等级,显示出这种新型IFR具有良好的阻燃效果。

2.1.2 热释放率和总热释放量 图2a、b分别给

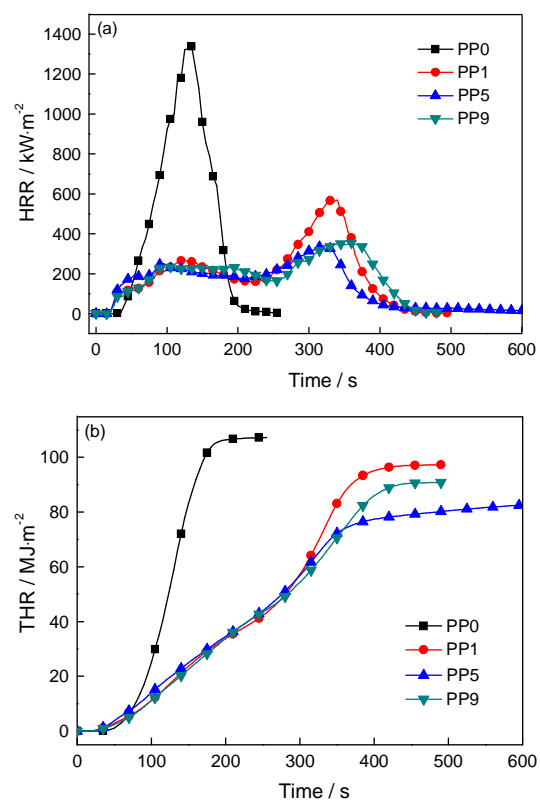


图2 PP0、PP1、PP5和PP9的HRR和THR曲线

Fig.2 HRR (a) and THR (b) curves of PP0, PP1, PP5 and PP9

出了PP0、PP1、PP5和PP9的热释放速率(HRR)和总热释放(THR)曲线。图2a表明,纯PP(PP0)的热释放过程是一步完成的。在这个过程中,PP0表现出的最大热释放率(pHRR)为 $1342.1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。加入新型IFR后,复合材料的HRR曲线有两个主要阶段。PP/IFR复合材料第一阶段的热释放,对应APP的分解及成炭过程。在第二阶段,高温破坏保护性的炭层产生较剧烈的热释放过程<sup>[32]</sup>。PP1的第一阶段pHRR为 $272.7 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ,第二阶段pHRR为 $571.1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ,两者都远低于PP0的pHRR值。这说明,新型IFR对PP具有良好的阻燃性。当含有4.0%VSB-1时PP5的第一、第二阶段pHRR值分别为 $247.5 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $342.1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ,比PP1的对应阶段降低了9.2%和40.7%。而含有3.0% NiPO-NT的PP9,两个阶段的pHRR分别为 $226.9 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $352.5 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ,比PP1的对应阶段降低了16.7%和38.1%。图2b表明,PP0的THR值为 $107.9 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ,是所有样品中的最大值。而加入新型IFR后的PP1,其THR值为 $96.4 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ,比PP0降低了10.6%。分别添加VSB-1和NiPO-NT后PP5和PP9的THR进一步降低,分别为 $83.58 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $90.0 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ,比PP1降低了12.3%和6.6%。HRR和THR结果表明,将适量的VSB-1(4%)或NiPO-NT(3.0%)添加到这种新型PP/IFR复合材料中,可提高复合材料的阻燃性。

## 2.2 抑烟性能

### 2.2.1 烟气的释放

材料在燃烧过程中的发烟量,也是评价其性能的重要指标。图3a、b分别给出了由CCT测试得到的样品烟产生率(SPR)曲线和总烟产生量(TSP)曲线。图3a表明,样品的SPR曲线与HRR曲线具有相似的趋势,说明烟气释放是在材料的热释放过程中发生的。图中的纯PP(PP0)呈现单峰值的SPR曲线,其最大SPR值(pSPR)为 $0.12 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。PP1、PP5和PP9都有两个主要的烟释放阶段。其中PP1的第一、二阶段pSPR值分别为 $0.036 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.06 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,与PP0相比有明显地降低。加入4.0%VSB-1后PP5的第一、二阶段pSPR值分别为 $0.037 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.07 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,与PP1相比是上升的,说明VSB-1对复合材料的烟气释放没有抑制作用。含3.0% NiPO-NT的PP9在第一、二阶段的pSPR值分别为 $0.027 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.084 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。比PP1的第一阶段pSPR降低,而第二阶段升高。考虑到第二阶段才是复合材料烟气释放的主要阶段,该结果说明NiPO-NT在该体系中不能抑制烟气的产生。图3b表明,PP0的TSP值为 $11.6 \text{ m}^2$ 。PP1的TSP值为 $11.4 \text{ m}^2$ ,比PP0有小

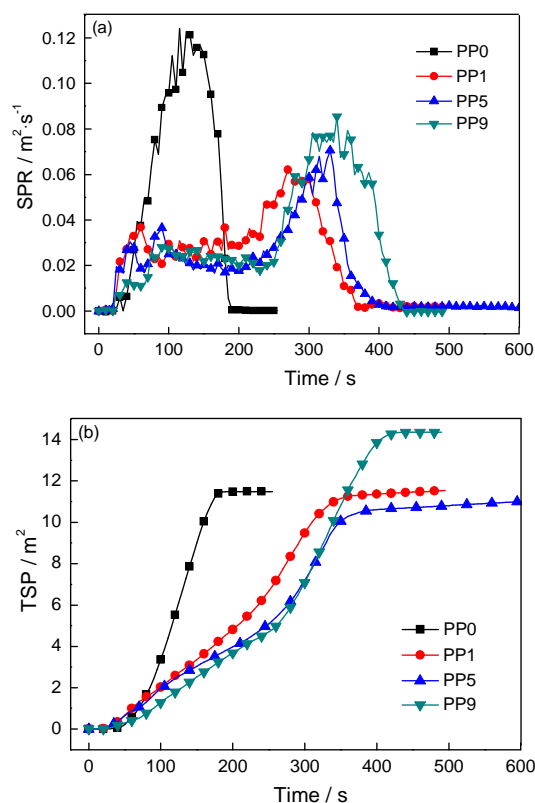


图3 PP0、PP1、PP5和PP9的SPR和TSP曲线

Fig.3 SPR (a) and TSP (b) curves of PP0, PP1, PP5 and PP9

幅度的降低。PP5和PP9的TSP分别为 $11.0 \text{ m}^2$ 和 $14.42 \text{ m}^2$ ,虽然PP5的TSP值与PP1相比有所降低,但其降幅很小,不能作为区别材料抑烟性的有效依据;PP9的TSP值则明显高于PP1。综合复合材料在烟气释放过程中的所有数据,VSB-1和NiPO-NT不能提高新型PP/IFR复合材料在燃烧过程中的抑烟能力。

### 2.2.2 $\text{CO}_2/\text{CO}$ 的释放

在复合材料的燃烧过程中 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 的释放率,也是评估材料火安全性的重要数据。图4a、b分别给出了由CCT测试得到的样品 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 释放曲线。由图4a可以看出,纯PP(PP0)的 $\text{CO}_2$ 释放主要在一个阶段完成, $\text{CO}_2$ 最大释放率为3.05%。加入新型IFR后复合材料PP1、PP5和PP9的 $\text{CO}_2$ 释放率大幅降低,有两个主要释放阶段并都在第二阶段达到最大释放率。PP1、PP5和PP9的 $\text{CO}_2$ 最大释放率分别为0.48%、0.44%和0.49%。虽然PP5的 $\text{CO}_2$ 最大释放率最低,但三种样品在该指标上的差别并不明显。由图4b可以看出,样品的 $\text{CO}$ 释放率与其 $\text{CO}_2$ 释放率具有类似的曲线。图中样品的 $\text{CO}$ 最大释放率分别为0.072%(PP0)、0.009%(PP1)、0.008%(PP5)和0.01%(PP9),三样品之间该数据差别极小。以上结果说明,VSB-1和NiPO-NT在

新型 PP/IFR 复合材料中的协效作用不能降低燃烧过程中的  $\text{CO}_2/\text{CO}$  释放率。

### 2.3 热稳定性

根据 TG 和 DTG 曲线研究复合材料的热稳定性。图 5a、b 分别给出了 PP0、PP1、PP5 和 PP9 在氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线。由图 5a 可以看出, PP0 的 10% 热失重温度 ( $T_{10\%}$ ) 为  $362^\circ\text{C}$ , 当温度达到  $700^\circ\text{C}$  时 PP0 没有质量剩余。加入新型 IFR 后, 由于 APP 的分解和生成酯混合物 PP1 的  $T_{10\%}$  有所降低<sup>[4]</sup> ( $351^\circ\text{C}$ )。温度达到  $700^\circ\text{C}$  时, PP1 有 4.1% 的残余质量。在 PP1 的基础上加入 4.0% 的 VSB-1 (PP5) 或 3.0% 的 NiPO-NT (PP9) PP5 和 PP9 的  $T_{10\%}$  开始上升, 达到  $391^\circ\text{C}$  和  $409^\circ\text{C}$  时比 PP1 提高了 11.2% 和 16.8%。同时, 温度达到  $700^\circ\text{C}$  时 PP5 和 PP9 的残余质量也有所增加, 分别为 12.7%、10.2%, 比 PP1 提高 207% 和 239%。由图 5a 可见, 加入磷酸镍协效剂后, PP5 和 PP9 的热失重曲线在  $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$  温度出现了明显的延后。产生这一现象的原因是, 磷酸镍协效剂可在 APP 之间形成桥键使 APP 发生交联, 从而减缓了 APP 本身的热分解。而交联化的 APP 继续与成炭剂反应, 形成更多的多炭, 这也解释了 PP5 和

PP9 残炭量的增加。根据图 5b 的 DTG 结果, PP0 的最大热失重温度 ( $T_{\text{max}}$ ) 为  $428.8^\circ\text{C}$ , 是所有样品中的最低值。加入新型 IFR 后, PP1 的  $T_{\text{max}}$  上升为  $443.3^\circ\text{C}$ 。继续加入 4.0% VSB-1 (PP5) 或 3.0% NiPO-NT (PP9), PP5 和 PP9 的  $T_{\text{max}}$  进一步提高, 达到  $474.4^\circ\text{C}$  和  $477.2^\circ\text{C}$ , 比 PP1 分别提高了 6.9% 和 7.6%。对复合材料的热稳定性研究表明, 加入适量的 VSB-1 (4.0%) 或 NiPO-NT (3.0%) 可延缓复合材料在  $300^\circ\text{C}$  以上的热分解, 并使复合材料的热分解残余质量提高。这表明, 加入适量的 VSB-1 和 NiPO-NT 能显著提高复合材料的热稳定性。

### 2.4 残炭分析和协效机理

2.4.1 炭形貌分析 用 SEM 观察复合材料在 LOI 测试后残炭的表面形貌, PP1、PP5 和 PP9 的炭层表面形貌照片如图 6 所示。图 6a 表明, PP1 的残炭表面分布着大量孔洞和裂纹 (尺寸约  $15\sim 50\ \mu\text{m}$ ), 形貌缺陷较多。图 6b 和图 6c 分别给出了 PP5 和 PP9 的残炭表面照片。可以看出, PP5 和 PP9 燃烧完成后的残炭很致密, 表面规整, 没有孔洞或裂纹。以上 SEM 结果说明, 在新型 PP/IFR 复合材料中适量添加 VSB-1 或 NiPO-NT 均可提高其在燃烧过程中

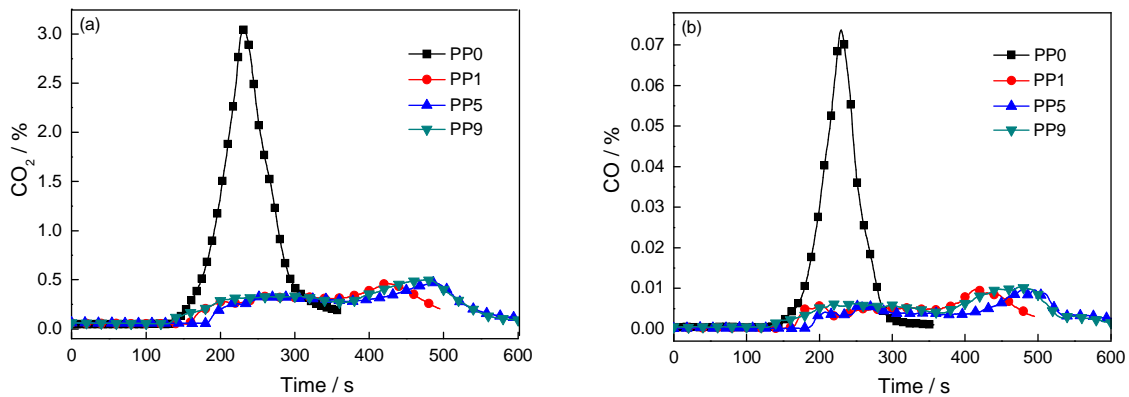


图4 PP0、PP1、PP5 和 PP9 的  $\text{CO}_2$  释放率和  $\text{CO}$  释放率曲线  
Fig.4 Curves of the release of  $\text{CO}_2$  (a) and  $\text{CO}$  (b) of PP0, PP1, PP5 and PP9

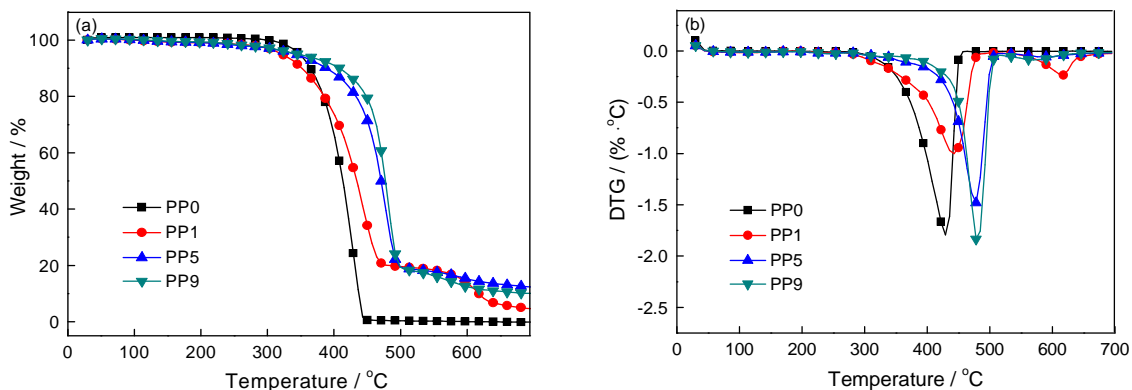


图5 PP0、PP1、PP5 和 PP9 在氮气气氛中的 TG 和 DTG 曲线  
Fig.5 TG (a) and DTG (b) curves of PP0, PP1, PP5 and PP9 at  $\text{N}_2$

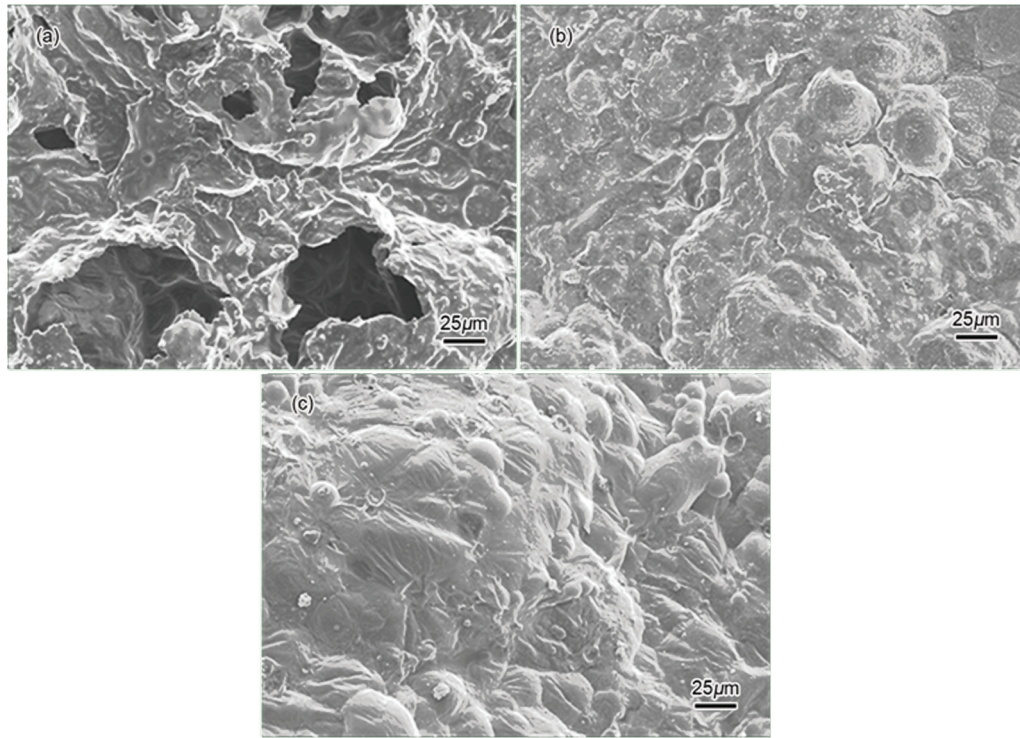


图6 PP1、PP5和PP9的炭层SEM照片  
Fig.6 SEM photographs of the outer surface of chars (a) PP1, (b) PP5 and (c) PP9

形成的残炭的表面形貌质量,使炭层的表面形貌致密。许多研究已经证实,表面形貌规整、致密的炭层具有保护层的作用。这种保护层阻碍了燃烧过程中热和自由基与聚合物基体的接触,是复合材料阻燃性、热稳定性提高的直接原因。

2.4.2 炭成分和协同机理 使用XPS分析残炭的元素组成以分析协同剂在体系中的作用机理。图7给出了PP1、PP5和PP9残炭的XPS谱图,具体元素含量列于表2。根据XPS结果,在PP5和PP9的残炭中P、N和O元素的含量高于PP1,但是C元素含量较低。其原因是:协同剂VSB-1和NiPO-NT促进了体系中的APP形成交联,使APP的结构更加稳定,减少分解损失量。因此APP中所含的P、N等元素在PP5和PP9中含量较大,C元素的比例则相对降低(百分数计量的情况下)。这种交联结构与成炭剂一同作用,促进基体表面形成致密的保护性炭层,提高

复合材料的阻燃性和热稳定性。综合残炭形貌、残炭成分的结果,VSB-1和NiPO-NT在新型PP/IFR复合材料中的协同机理相似,该协同机理的主要步骤在图8中给出。

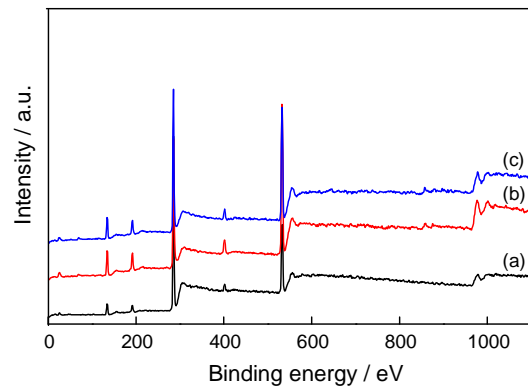


图7 PP1、PP5和PP9的XPS图谱  
Fig.7 XPS curves of PP1 (a)、PP5 (b) and PP9 (c)

表2 残炭中部分元素的含量  
Table 2 Element content (atomic fraction, %) of char residue determined

Sample	C1s	P2p	N1s	O1s	Ni2p
PP1	78.92	4.21	2.12	14.75	
PP5	55.9	8.89	4.69	29.76	0.75
PP9	63.36	8.04	3.88	24.0	0.72

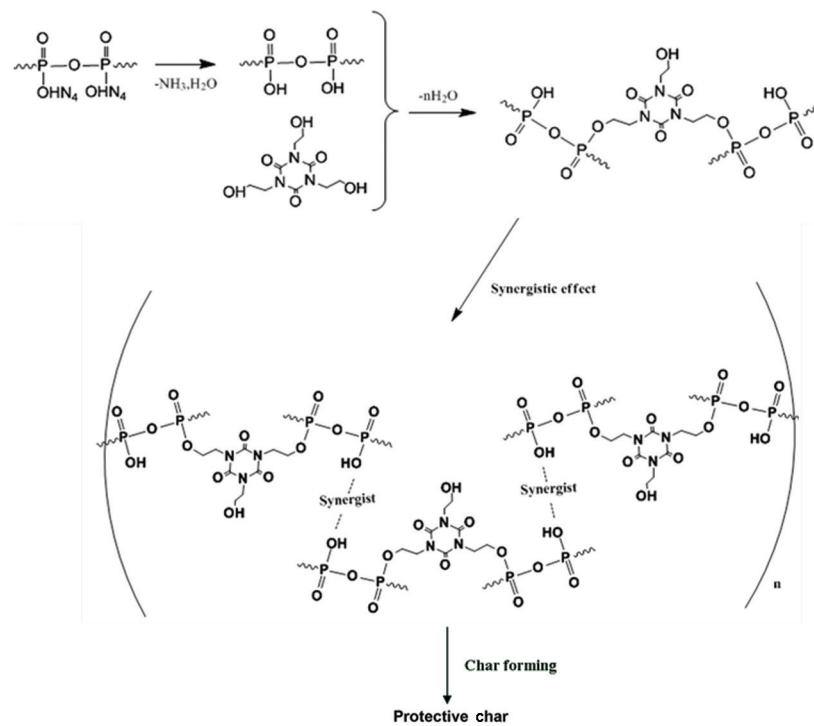


图8 VSB-1、NiPO-NT在新型PP/IFR复合材料中的主要协同机理  
Fig.8 Main mechanism of VSB-1 and NiPO-NT in novel PP/IFR composites

### 3 结论

将膨胀阻燃与协同阻燃相结合可制备出含协同剂的新型膨胀阻燃PP复合材料,其中新型膨胀阻燃剂由OS-MCAPP和THEIC组成,协同剂为VSB-1或NiPO-NT。含有4.0%的VSB-1或3.0%的NiPO-NT的复合材料,其LOI值由不含协同剂时的28.8提高至最大值34.2,其最大热释放速率比不含协同剂时分别降低了40.7%和38.1%,表现出高效的阻燃协同性;添加VSB-1或NiPO-NT对复合材料燃烧过程中烟气、CO<sub>2</sub>和CO的释放没有显著的抑制作用;加入VSB-1和NiPO-NT能提高复合材料的 $T_{10\%}$ 和 $T_{max}$ 值、残余质量和热稳定性;加入VSB-1和NiPO-NT能提高复合材料残炭的表面形貌质量,形成保护基体表面的炭层;VSB-1和NiPO-NT能促进体系中的APP产生交联,这种交联结构与成炭剂反应并在基体与火焰之间形成高质量的保护性炭层,提高复合材料的阻燃性和热稳定性。

#### 参考文献

- [1] Wang Z J, Liu Y F, Li J. Regulating effects of nitrogenous bases on the char structure and flame retardancy of polypropylene/intumescent flame retardant composites [J]. *ACS. Sustain. Chem. Eng.*, 2017, 5(3): 2375
- [2] Tang W F, Zhang S, Sun J, et al. Effects of surface acid-activated kaolinite on the fire performance of polypropylene composite[J]. *Thermochim. Acta.*, 2017, 1: 648
- [3] Wang P J, Hu X P, Liao D J, et al. Dual fire retardant action: the combined gas and condensed phase effects of azo-modified NiZnAl layered double hydroxide on intumescent polypropylene[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, 65(4): 920
- [4] Tang W F, Song L X, Zhang S, et al. Preparation of thiourea-intercalated kaolinite and its influence on thermostability and flammability of polypropylene composite[J]. *J. Mater. Sci.*, 2017, 52(1): 208
- [5] Wang C L, Ding P, Li J. Effect of hierarchically porous char on intumescent flame retardant polypropylene[J]. *Acta. Polym. Sin.*, 2016, 1: 1594
- [6] Li X Y, Tang S W, Zhou X Q, et al. Synergistic effect of amino silane functional montmorillonite on intumescent flame-retarded SEBS and its mechanism[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 134(24): 44953
- [7] Yan H Q, Li N N, Fang Z Q, et al. Application of poly(diphenolic acid-phenyl phosphate)-based layer by layer nanocoating in flame-retardant ramie fabrics[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 134(20): 44795
- [8] Chen Y J, Wang W, Liu Z Q, et al. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphazene and triazine groups and its enhanced charring effect in poly(lactic acid) resin[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 134(13): 44660
- [9] Guo Y C, Chang C C, Halada G, et al. Engineering flame retardant biodegradable polymer nanocomposites and their application in 3D printing[J]. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2017, 137: 205
- [10] Zhang P K, He Y Z, Tian S Q, et al. Flame retardancy, mechanical, and thermal properties of waterborne polyurethane conjugated with a novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant[J]. *Polym. Composite.*, 2017, 38(3): 452
- [11] Liao S F, Deng C, Huang S C, et al. An efficient halogen-free

- flame retardant for polyethylene: piperazine-modified ammonium polyphosphates with different structures[J]. Chinese. J. Polym. Sci., 2016, 34(11): 1339
- [12] Deng C L, Deng C, Zhao J, et al. Simultaneous improvement in the flame retardancy and water resistance of PP/APP through coating UV-curable pentaerythritol triacrylate onto APP[J]. Chinese. J. Polym. Sci., 2015, 33(2): 203
- [13] Jiang Z W, Liu G S. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with melamine-formaldehyde-tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate resin and its flame retardancy in polypropylene[J]. Rsc. Advances., 2015, 5(107): 88445
- [14] Wang B B, Hu shuang, Zhao K M, et al. Preparation of polyurethane microencapsulated expandable graphite, and its application in ethylene vinyl acetate copolymer containing silica-gel microencapsulated ammonium polyphosphate[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50(20): 11476
- [15] Nie S B, Zhang C, Peng C, et al. Study of the synergistic effect of nanoporous nickel phosphates on novel intumescent flame retardant polypropylene composites[J]. J. Spectrosc., 2015: 289298
- [16] Wen P Y, Wang X F, Wang B B, et al. One-pot synthesis of a novel s-triazine-based hyperbranched charring foaming agent and its enhancement on flame retardancy and water resistance of polypropylene[J]. Polym. Degrad. Stabil., 2014, 110: 165
- [17] Su X Q, Yi Y W, Tao J, et al. Synergistic effect between a novel triazine charring agent and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal behavior of polypropylene[J]. Polym. Degrad. Stabil., 2014, 105: 12
- [18] Ni J X, Chen L J, Zhao K M, et al. Preparation of gel-silica/ammonium polyphosphate core-shell flame retardant and properties of polyurethane composites[J]. Polym. Adv. Technol., 2011, 22:1824
- [19] Yuan S S, Chen W Y, Liu G S. Effects of two kinds of THEIC-based charring agents on flame-retardant properties of polylactide [J]. J. Appl. Polym. Olym. Sci., 2015, 132: 42086
- [20] Feng G D, Hu Y, Jia P Y, et al. Influence of a nitrogen-containing oil-based plasticizer on mechanical, thermal stability and fire performance of plasticized poly(vinyl chloride) and study of its mechanism of flame retardancy with Py - GC/MS[J]. Ind. Crop. Rpod., 2015, 77: 883
- [21] Pathak R, Kathalewar M, Wazarkar K, et al. Non-isocyanate polyurethane (NIPU) from tris-2-hydroxy ethyl isocyanurate modified fatty acid for coating applications[J]. Prog. Org. Coat., 2015, 89: 160
- [22] Chen S F, Zhang D H, Cheng X J, et al. Preparation and characterization of a novel hyperbranched polyphosphate ester[J]. Mater. Chem. Phys., 2012, 137(1): 154
- [23] Zhang J H, Chen S F, Zhang D H, et al. Hyperbranched polyphosphate ester/diglycidyl ether of bisphenol-a epoxy hybrid resin: preparation, curing, and thermal degradation kinetics[J]. J. Polym. Mater., 2015, 32(2): 127
- [24] Gao S, Zhang X, Liu G S. Synthesis of tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate homopolymer and its application in intumescent flame retarded polypropylene[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2017, 134(13): 44663
- [25] Chen W Y, Yuan S S, Sheng Y, et al. Effect of charring agent THE-IC on flame retardant properties of polypropylene[J]. J. Appl. Polym. Olym Sci., 2015, 132: 41214
- [26] Liu H, Zhong Q, Kong Q H, et al. Synergistic effect of organophilic Fe-montmorillonite on flammability in polypropylene/intumescent flame retardant system[J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2014, 117: 693
- [27] Ye L, Zhang Y J, Wang S H, et al. Synergistic effects and mechanism of ZnCl<sub>2</sub> on intumescent flame-retardant polypropylene[J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2014, 117: 1065
- [28] Li X, Yang B. Synergistic effects of pentaerythritol phosphate nickel salt (PPNS) with ammonium polyphosphate in flame retardant of polyethylene[J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2015, 112: 359
- [29] Zhou K Q, Wang B B, Jiang S H, et al. Facile preparation of nickel phosphide (Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>) and synergistic effect with intumescent flame retardants in ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52: 6303
- [30] Nie S B, Hu Y, Song L, et al. Study on a novel and efficient flame retardant synergist-nanoporous nickel phosphates VSB-1 with intumescent flame retardants in polypropylene[J]. Polym. Adv. Technol., 2008, 19: 489
- [31] Dong X, Nie S B, Liu Z G, et al. Study of the synergistic effect of nickel phosphate nanotubes (NiPO-NT) on intumescent flame retardant polypropylene composites[J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2016, 126(3): 1323
- [32] Chen X L, Jiang Y F, Liu J B, et al. Smoke suppression properties of fumed silica on flame-retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate[J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2015, 120: 1493