

三聚氰胺聚磷酸盐添加量对竹/聚丙烯复合材料 燃烧性能的影响

唐启恒^{1,2}, 任一萍^{1,2}, 郭文静^{1,2}, 王戈³, 程海涛³

(1. 中国林业科学研究院林业新技术研究所; 2. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091; 3. 国际竹藤中心, 北京 100102)

摘要: 以三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)为阻燃剂, 用锥形量热仪, 探索MPP添加量对竹纤维(BF)/聚丙烯(PP)复合材料阻燃性能的影响。结果显示: MPP的加入, 使BF/PP复合材料在燃烧时形成致密的炭层, 残炭率增加、点燃时间延长、总热释放量、总烟释放量及燃烧速度明显下降, 产生的CO₂气体减少, 抑烟效果显著。

关键词: 竹纤维; 聚丙烯; MPP; 复合材料; 锥形量热仪; 燃烧性能

中图分类号: S781.73; TS653; TQ433

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2020)03-0023-04

Effects of Melamine Pyrophosphate on Combustion Performance of Bamboo Fiber/Polypropylene Composites

TANG Qi-heng^{1,2}, REN Yi-ping^{1,2}, GUO Wen-jing^{1,2}, WANG Ge³, CHENG Hai-tao³

(1. Research Institute of Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry (CAF), Beijing 100091, China; 2. Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091, China; 3. International Center of Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract: In this laboratory study, melamine pyrophosphate (MPP) as the flame retardant was added at various mass ratios to the bamboo fiber (BF)/polypropylene (PP) composites. Combustion performance of the composite samples were measured using cone calorimeter. The results showed that adding MPP contributed to formation of a dense carbon layer on the surface of the composite samples during combustion process. The charring yield and the time to ignition (t_{ign}) were increased, while the total heat release rate, the total smoke release rate and the combustion speed were all reduced significantly and the production of CO₂ were decreased considerably. The smoke suppression property of the composite samples with MPP as the flame retardant was improved effectively.

Key words: bamboo fiber (BF); polypropylene (PP); melamine pyrophosphate (MPP); composites; cone calorimeter; combustion performance

竹纤维/聚丙烯复合材料因其质量轻、强度高的特性而得到广泛关注, 成为汽车内饰领域研究和应

用的热点^[1-3]。目前, 竹纤维/聚丙烯复合材料的研究主要集中在纤维种类、界面改性、提取方法等对复合材料性能的影响等方面。竹纤维/聚丙烯复合材料亦易燃, 要满足汽车用材 GB 38262—2019《客车内饰材料的燃烧特性》的阻燃要求, 有必要对该复合材料进行阻燃处理, 并研究其燃烧特性。

三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)作为一种高效磷氮

收稿日期: 2019-05-16; 修改日期: 2020-03-29

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目“竹材高值化加工关键技术创新研究”(2017YFD0600800)。

作者简介: 唐启恒(1986—), 男, 助理研究员。Email: 20051671tang@sina.com

类阻燃剂,具有无卤、低毒等环境友好特性,既可以单独使用,也可以和其他阻燃剂联合使用^[4-6],在聚丙烯(PP)等材料中应用广泛^[7-9]。竹基类材料目前主要使用的阻燃剂有:磷酸二氢铵、磷酸氢二胺、聚磷酸铵、硼酸等^[10-13],且效果显著。但目前采用MPP阻燃处理竹纤维的研究鲜见。

锥形量热仪测试法,由美国国家标准及技术研究院(NIST)提出并制定了测试标准,是目前用于研究材料动态燃烧性能的一种重要仪器,其试验结果与实际燃烧结果比较吻合,为评价材料在真实火灾中的燃烧行为提供了依据^[14-15]。

鉴于此,笔者选择MPP为阻燃剂,进行应用于竹纤维(BF)/聚丙烯(PP)复合材料的研究,基于锥形量热仪探索MPP添加量对BF/PP复合材料燃烧性能的影响,旨在为竹纤维/聚丙烯复合材料在汽车领域的应用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 竹纤维(BF):长度2~5 cm,直径100~200 μm ,购自福建某公司。

2) 聚丙烯(PP)纤维:纤度1.111 g/1 000 m,长度6~8 cm,白色,市售。

3) 三聚氰胺聚磷酸盐(MPP):白色粉末,粒径 $<2.5 \mu\text{m}$ 占50%,粒径 $<30 \mu\text{m}$ 占98%,购自深圳某公司。

1.2 试验装备

无纺气流铺装设备,热压机和冷压机,锥形量热仪。

1.3 试验方法

根据前期试验结果^[2],综合考虑BF/PP复合材料的阻燃性能和力学性能,设定BF/PP复合材料的密度为 1.00 g/cm^3 。 $m(\text{BF}):m(\text{PP})=1:1$ 。

阻燃剂MPP的添加量,分别占BF/PP复合材料质量的0%、5%、10%、20%、30%(对应试样编号为1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#])。

首先由开松机将团簇的BF和PP纤维分离,将MPP与松散纤维混合,并由气流输送入高位震动气压棉箱,通过装置的振动喂入作用,将纤维原料均匀地输送到气流成网机,铺装成相对均匀的三维蓬

松纤网层,最后利用针刺机制成复合毡。裁成规格为 $35 \text{ cm} \times 35 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 厚)的复合毡片,备用。

将复合毡片手工铺装模具中,在热压温度 $195 \text{ }^\circ\text{C}$ 、热压压力4 MPa下热压10 min;取出试板再放入温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力4 MPa的冷压机中冷压5 min定型。每种试验条件各制备5块试板。

1.4 性能测试

依据ISO 5660—1.2015“Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)”,测试试件的点燃时间(IT)、热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、总烟释放量(TSR)、残炭率(CY)及CO、CO₂生成速率等指标。辐照功率为 50 kW/m^2 。每个条件测试3块样品,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂添加量对HRR、THR和TSR的影响

锥形量热仪的测试结果,列于表1。

表1 基于锥形量热仪的复合材料测试结果

Tab.1 HRR、THR and TSR of composite samples tested with cone calorimeter

编号	MPP/ %	IT/ s	p-HRR/ ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	THR/($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$) (800 s)	TSR/($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$) (300 s)
1 [#]	0	16	432.28	94.7	880.99
2 [#]	5	17	382.54	92.55	941.01
3 [#]	10	19	338.15	85.92	1121.92
4 [#]	20	19	337.67	75.97	964.78
5 [#]	30	21	232.44	65.05	922.89

注:THR为800 s时的总热释放量;TSR为300 s时的总烟释放量。

1) 热释放速率(HRR) 阻燃剂添加量对BF/PP试样热释放速率的影响结果,如图1所示。

从图1和表1中可观察到,复合材料的燃烧过程分为两个阶段,分别对应竹纤维和聚丙烯基体。未添加阻燃剂的1[#]复合材料试样点燃之后迅速燃烧,其初始点燃时间为16 s,经过55 s后,1[#]的HRR达到峰值(p-HRR),为 422 kW/m^2 ,之后迅速下降。竹纤维的初始热分解温度约 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[16],低于PP的热分解温度(约为 $260 \text{ }^\circ\text{C}$)^[17],因此,第一阶段是竹纤维的燃烧过程,第二阶段是聚丙烯基体的燃烧过程,这与以往研究结果相一致^[16]。

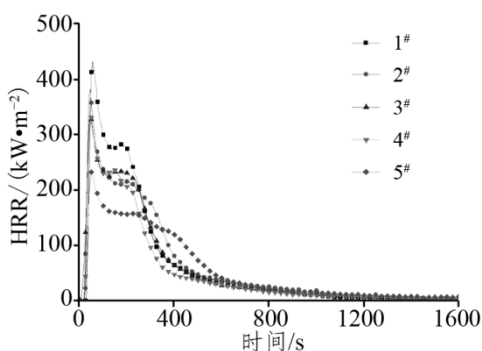


图1 BF/PP 复合材料的热释放速率

Fig.1 Heat release rate of MPP/BF/PP composite samples tested with cone calorimeter

经过阻燃剂处理的复合材料,随着 MPP 添加量的增加,点燃时间明显延长,且材料的热释放速率峰值也明显降低(表1)。原因是 MPP 在燃烧时分解产生粘稠状的聚磷酸和 NH_3 ^[16-18],聚磷酸能够催化材料脱水成碳,另外,PP 的分解产物还可以作为炭源与 MPP 相互作用^[19],从而在材料外表面形成致密的炭层,燃烧时不仅可以隔绝材料内部与氧气接触,还可以避免热量向材料内部传递;同时 NH_3 能够稀释空气中氧气含量,降低材料燃烧所需的氧气浓度,从而起到阻燃效用。

2) 总热释放量 (THR) 阻燃剂添加量对 BF/PP 复合材料试样总热释放量的影响结果,如图2所示。

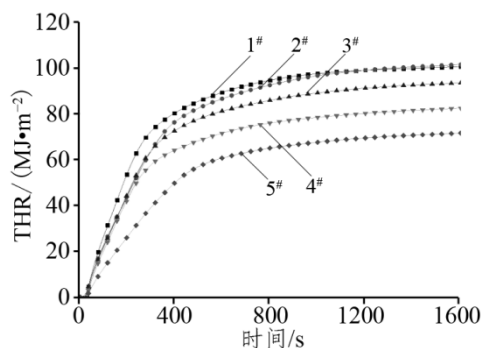


图2 BF/PP 复合材料的总热释放量

Fig.2 Total heat release rate of composite samples tested with cone calorimeter

THR 的曲线斜率反应了阻燃剂的阻燃效果,即曲线斜率越小,阻燃效果越好。图2显示,未添加阻燃剂的对照试样的 THR 为 94.7 MJ/m^2 ,随着阻燃剂添加量的增加,复合材料 THR 曲线的斜率逐渐减小,当阻燃剂添加量为 30% (5#) 时,其 THR 最小,为 65.05 MJ/m^2 ,下降约 31%。表明 MPP 阻燃体系

对复合材料有显著的阻燃效果,降低了燃烧过程中的总热释放量。

3) 总烟释放量 (TSR) 阻燃剂添加量对 BF/PP 复合材料试样总烟释放量的影响结果,如图3所示。

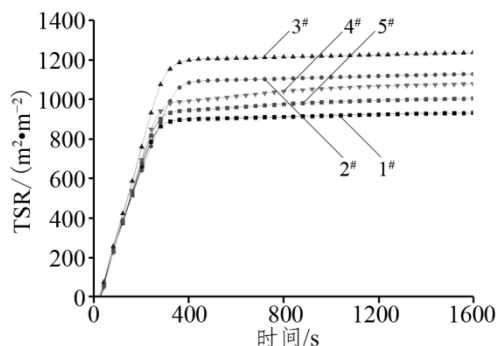


图3 BF/PP 复合材料的总烟释放量

Fig.3 Total smoke production rate of composite samples tested with cone calorimeter

材料燃烧过程中,释放的烟量越少,对人体的危害就越低。从图3可知,随着 MPP 用量增加,复合材料的 TSR 呈先增后减的趋势,当 MPP 添加量为 10% 时 (3#), TSR 达最大值,且出现在复合材料燃烧 350 s 时。阻燃剂添加量 $\leq 10\%$ 时,复合材料受热分解,产生的很多成分被阻燃剂抑制完全燃烧,从而产生大量的烟;当阻燃剂的添加量 $> 10\%$ 时,大量的 MPP 受热分解形成致密炭层,保护材料内部不易受热分解,降低了可燃组分的量,从而进一步降低复合材料的产烟量。

可见,添加 MPP 不仅对复合材料具有良好的阻燃效果,而且还有较好的抑烟作用。

2.2 阻燃剂添加量对残炭率 (CY) 的影响

BF/PP 复合材料的残炭率测试结果,如图4所示。

BF/PP 复合材料点燃后的重量损失越小,其残炭率就越高,表明阻燃性能越好。从图4可看出,随着阻燃剂 MPP 添加量的增加,复合材料的残炭率逐渐增大,当阻燃剂添加量达到 30% (5#) 时,燃烧 1600 s 以后,其残炭率最大,为 61.5%,表明该材料具有很好的阻燃性能。MPP 添加量越大,分解出覆盖在复合材料表面的磷酸类物质越多^[20],形成的炭层越致密,从而保护材料内部不被燃烧,故得到较高的残炭率。这一结果很好地验证了 THR 和 TSR 的分析,证明了 MPP 阻燃剂对 BF/PP 试样的阻燃效果。

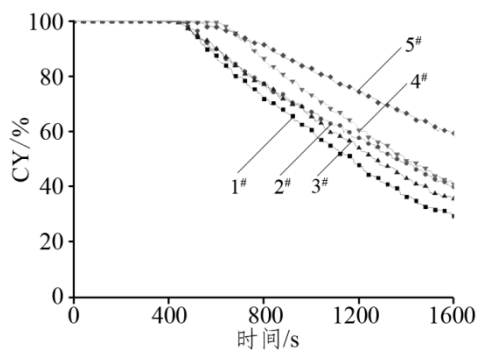


图4 BF/PP复合材料的残炭率

Fig.4 Charring yield of composite samples tested with cone calorimeter

2.3 阻燃剂添加量对CO和CO₂释放速率的影响

BF/PP复合材料阻燃处理后的CO和CO₂释放速率,如图5所示。

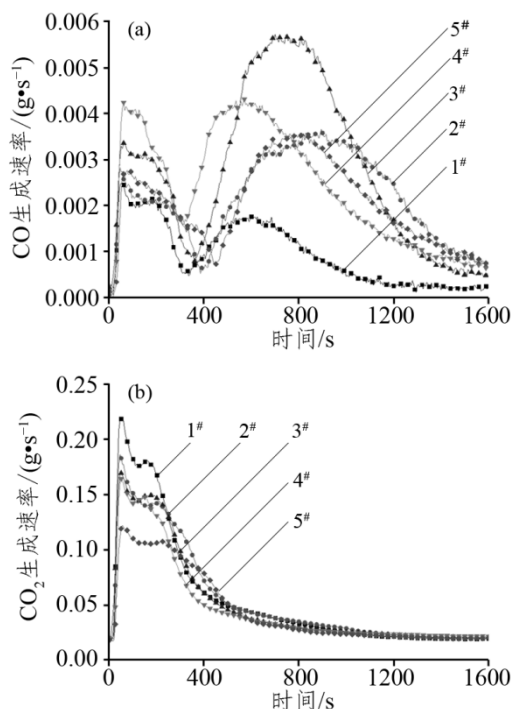


图5 BF/PP复合材料燃烧后的CO和CO₂释放速率

Fig.5 CO and CO₂ release rate of composite samples tested with cone calorimeter

图5a显示,在复合材料的燃烧阶段(0~1600s),CO的释放速率随着阻燃剂MPP用量的增加,呈先增后减的趋势,在阻燃剂的添加量10%(3#)时,CO的产生速率最大,表明其没有燃烧的组分最多,与TSR的分析完全一致,进一步解释了3#试样烟释放量达到最大的原因。

CO₂产生速率随着MPP添加逐渐下降(图5b),

其变化趋势跟HRR基本保持一致,表明MPP不仅能够提高阻燃效果,还能够降低CO₂气体的产生。

综合考虑汽车内饰对复合材料阻燃性能的要求,较为理想的阻燃剂添加量为20%,但还需对此添加量下复合材料的力学性能进一步验证。

3 结论

1) 随着阻燃剂MPP添加量增加,BF/PP复合材料燃烧时可产生大量的聚磷酸,形成了致密的炭层,使复合材料的点燃时间延长、残炭率增加,总热释放量下降,复合材料的燃烧速度显著降低;同时也降低了CO₂气体的产生。

2) MPP使BF/PP复合材料具有良好的阻燃性能,在汽车内饰构件中具有良好的应用前景。为了提高MPP的阻燃效率,后续将进一步研究采用其他可作炭源的阻燃剂与MPP复配,以期用更少的添加量得到更高的极限氧指数、更低的燃烧热释放速率和总热释放量。

参考文献:

- [1] TANG Q H, WANG Y F, REN Y P, et al. A novel strategy for the extraction and preparation of bamboo fiber-reinforced polypropylene composites[J]. Polymer Composites, 2018, DOI 10.1002/pc.25022.
- [2] 王云飞, 邹淼, 唐启恒, 等. 竹/木纤维配比对竹/木/聚丙烯纤维复合材料性能的影响[J]. 木材工业, 2018, 32(4): 5-8.
WANG Y F, ZOU M, TANG Q H, et al. Effect of mass ratio of bamboo/wood fiber on properties of bamboo/wood/polypropylene composites[J]. China Wood Industry, 2018, 32(4): 5-8.
- [3] 何盛, 吴再兴, 徐军, 等. 碱液处理对改善竹束液体渗透性能的研究[J]. 林业工程学报, 2019, 4(3): 25-31.
HE S, WU Z X, XU J, et al. Improvement of liquid permeability of bamboo bundle through alkali treatment[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(3): 25-31.
- [4] CHEN Y, WANG Q. Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogen phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(9): 2003-2013.
- [5] Samyn F, Bourbigot S. Thermal decomposition of flame retarded formulations PA6/aluminum phosphinate / melamine polyphosphate / organo modified clay: Interactions between the constituents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11): 2217-2230.
- [6] HUANG G, LIANG H, WANG Y, et al. Combination effect of melamine polyphosphate and graphene on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol)[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2): 520-528.
- [7] 程利萍, 袁刚, 田瑶珠, 等. 阻燃聚丙烯/三聚氰胺聚磷酸盐/磷酸三苯酯复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(9): 92-95.

(下转第31页)

- 粉末/PPC复合材料力学性能的影响[J]. 木材工业, 2019, 33(3): 5-8.
- ZHU J Y, GUO X J, WANG N, SUN H Y, YUAN N X. Effect of cassava straw powder size and usage on mechanical properties of cassava straw / PPC composites[J]. China Wood Industry, 2019, 33(3): 5-8.
- [5] 赵永生, 孙泉, 王克俭. 添加纳米碳酸钙对木粉/PVC复合材料的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013(2): 66-69.
- ZHAO Y S, SUN Q, WANG K J. Effects of nano calcium carbonate on properties of wood/PVC composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013(2): 66-69.
- [6] 梅绮文. 关于不同品种碳酸钙填充PVC性能的探讨[J]. 轻工科技, 2015, 31(9): 37-38.
- [7] WANG C, WANG S, CHENG H, et al. Mechanical properties and prediction for nano calcium carbonate-treated bamboo fiber/high-density polyethylene composites[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(19): 11482-11495.
- [8] Juan Hu, Zhong WuWang, Shan MingYan, et al. The Morphology and tensile strength of high density polyethylene/nano-calcium carbonate composites prepared by dynamic packing injection molding[J]. Journal of Macromolecular Science: Part D - Reviews in Polymer Processing, 2012, 51(11): 1127-1132.
- [9] JIA S, QU J, ZHAI S, et al. Effects of dynamic elongational flow on the dispersion and mechanical properties of low-density polyethylene/nano precipitated calcium carbonate composites[J]. Polymer Composites, 2014, 35(5): 884-891.
- [10] WANG Y, Yeh F C, LAI S M, et al. Effectiveness of functionalized polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites [J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 43(4): 933-945.
- [11] ZOU W, CHEN R, ZHANG G, et al. Mechanical, thermal and rheological properties and morphology of poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends prepared by vane extruder[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(11): 1430-1437.
- [12] HAO Y, YANG H, ZHANG H, et al. Effect of an eco-friendly plasticizer on rheological, thermal and mechanical properties of biodegradable poly(propylene carbonate)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 128: 286-293.
- [13] 韩瑞芹, 陈宁, 王琪. 碳酸钙高填充聚乙烯醇复合材料热塑加工性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(9): 96-100.
- HAN R Q, CHEN N, WANG Q. Study on thermal processability of highly filled PVC/CaCO₃ composites[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(9): 96-100.
- [14] 袁华, 丁峰, 葛芳芳, 任杰. 碳酸钙高填充聚乳酸复合材料的制备及性能[J]. 塑料, 2011, 40(4): 40-43.
- YUAN H, DING F, GE F F, REN J. Preparation of poly(lactic acid)composite with high calcium carbonate content and its properties[J]. Plastics, 2011, 40(4): 40-43.
- [15] 艾青, 彭鹤松, 王光硕. 不同原矿加工的重质碳酸钙改性聚丙烯的综合研究[J]. 山东化工, 2017, 46(6): 43-47.
- AI Q, PENG H S, WANG G S. A comparative study of polypropylene modified by heavy calcium carbonates originated from different raw minerals[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(6): 43-47.
- (本文编校 向 琴)

(上接第26页)

- CHENG L P, YUAN G, TIAN Y Z, et al. Study on the preparation and properties of flame-retardant PP /MPOP /TPP composites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(9): 92-95.
- [8] 刘会阳, 彭治汉. 改性聚磷酸铵在阻燃聚丙烯中的性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(9): 37-40.
- LIU H Y, PENG Z H. Study on properties of modified ammonium polyphosphate in flame retardant polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(9): 37-40.
- [9] 钟志强, 胡志, 梅青. 三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其阻燃聚丙烯的性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3): 122-127.
- ZHONG Z Q, HU Z, MEI Q. Synthesis of melamine polyphosphate and properties of flame retardant polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3): 122-127.
- [10] 刘姝君. 阻燃竹基纤维复合材料的制造与性能评价[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [11] 靳肖贝. 阻燃竹集成材的制造与性能评价[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
- [12] 李晖, 吕黄飞, 陈美玲, 等. 阻燃处理竹丝装饰材的热解及燃烧特性[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3): 12-17.
- LI H, LV H F, CHEN M L, et al. Pyrolysis and combustion characteristics of fire retardant treated decorative bamboo filament[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3): 12-17.
- [13] 唐启恒, 方露, 郭文静. 聚磷酸铵对竹/聚丙烯纤维复合毡增强酚醛树脂基复合材料性能的影响[J]. 林业工程学报, 2018, 3(2): 77-81.
- TANG Q H, FANG L, GUO W J. Effects of ammonium polyphosphate on properties of bamboo/polypropylene mats reinforced phenolic resin composites[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(2): 77-81.
- [14] 周巍, 姚斌. 基于锥形量热仪的几种防火布燃烧性能研究[J]. 火灾科学, 2018, 27(1): 23-29.
- ZHOU W, YAO B. Research on combustion performance of several kinds of fireproof fabric using cone calorimeter[J]. Fire Safety Science, 2018, 27(1): 23-29.
- [15] 徐艳英, 张蕾, 王志. 基于锥形量热法的典型碳纤维/环氧复合材料燃烧特性[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1674-1682.
- XU Y Y, ZHANG L, WANG Z. Combustion characteristics of typical carbon fiber/epoxy composites based on the method of CONE[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1674-1682.
- [16] Arao Y, Nakamura S, Tomita Y, et al. Improvement on fire retardancy of wood flour/polypropylene composites using various fire retardants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 100: 79-85.
- [17] Lai X, Zeng X, Li H, et al. Synergistic effect between a triazine-based macromolecule and melamine pyrophosphate in flame retardant polypropylene[J]. Polymer Composites, 2012, 33(1): 35-43.
- [18] Pang J, Mo X, Liu Y, et al. Flame retardation of banana fiber reinforced epoxy composites using melamine pyrophosphate and pentaerythritol as intumescent flame retardants[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1096: 429-434.
- [19] 黄俊, 彭红梅, 胡斌, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐与金属氧化物协效阻燃聚丙烯研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(9): 93-96.
- HUANG J, PENG H M, HU B, et al. Study of synergistic flame retardant of melamine pyrophosphate and metallic oxide modified polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(9): 93-96.
- [20] 徐盼盼, 陈永祥, 李丽萍, 等. 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[J]. 化工新材料, 2018, 46(4): 173-176.
- XU P P, CHEN Y X, LI L, et al. Influence of melamine polyphosphate and cage-like pentaerythritol phosphate synergistic flame retardant on polypropylene/rice husk composite[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(4): 173-176.
- (本文编校 孟凡丹、向 琴)