

磷钼酸盐中金属离子对聚丙烯阻燃效率的提升

李一敏¹, 王成乐², 李娟²

(1. 中国石油化工股份有限公司 镇海炼化分公司, 宁波 315207; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波市高分子材料重点实验室, 宁波 315201)

摘要: 多金属氧酸盐是一类新型催化剂, 在很多领域表现出良好的应用价值。改变多金属氧酸盐的金属离子类型可以调节其性能。本研究将磷钼酸(PMA)阴离子与三种不同的金属(镍(Ni)、钠(Na)、锌(Zn))离子反应形成磷钼酸盐(PMos), 将其作为催化剂提升膨胀阻燃聚丙烯(PP)的阻燃效率。结果表明, 单独添加膨胀阻燃剂(IFR)时, 添加量达到 25wt%才能使 PP 复合材料的阻燃等级达到 UL-94 V0 级别, 然而在 PP/IFR 中添加 0.5wt%的磷钼酸钠(NaPMo)或磷钼酸锌(ZnPMo)后, 仅需添加 14.5wt%IFR 即可使 PP 复合材料达到 UL-94 V0 级别, 而同样的配方下, 磷钼酸镍(NiPMo)只能使 PP 复合材料达到 UL-94 V1 级别。不同的金属离子在 PP/IFR 中具有不同的催化活性, 其中 NaPMo 和 ZnPMo 与 IFR 的匹配性较好, NiPMo 较差。PMos 通过促进 IFR 反应, 缓和燃烧过程的热释放速率, 并且形成阻隔作用更优良的炭层, 提高 PP 与 IFR 的匹配性, 进而提高了其在 UL-94 测试中的阻燃效率。

关键词: 磷钼酸盐; 金属离子; 协同; 成炭; 阻燃效率

中图分类号: TQ322 文献标识码: A

Improvement of Metal Cations in Polyoxometalate on Flame Retardant Efficiency of Polypropylene

LI Yimin¹, WANG Chengle, LI Juan²

(1. Sinopec Zhenhai Refining & Chemical Company, China Petrochemical Corporation, Ningbo 315207, China; 2. Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Polyoxometalate is a new type of catalyst, which has good application in many fields. The properties of phosphomolybdate (PMo) can be regulated by changing the metal cations. In this work, phosphomolybdic acid (PMA) anions were reacted with three different metal ions (Ni, Na and Zn) to form PMos, which were used as catalysts to improve the flame retardant efficiency of polypropylene/intumescent flame retardant (PP/IFR). The results show that the PP composites can obtain the UL-94 V0 grade of flame retardant efficiency by adding 25wt% IFR. However, if PMo is introduced into PP/IFR system, only 14.5wt% IFR and 0.5wt% sodium phosphomolybdate (NaPMo) or sodium phosphomolybdate (ZnPMo) are needed for PP to achieve the UL-94 V0 grade. While under the same formulation, nickel phosphomolybdate (NiPMo) can only make PP composite obtain the UL-94 V1 grade. Different metal ions have different catalytic activities in PP/IFR, among which NaPMo and ZnPMo match with IFR better than NiPMo. PMos can promote the reactions among IFR, slow down the heat release rate during combustion, and form a char layer with bet-

收稿日期: 2019-10-16; 收到修改稿日期: 2019-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(51473178); 宁波市科技创新团队项目(2015B11005)

National Natural Science Foundation of China (51473178); Program for Ningbo Science and Technology Innovation Team (2015B11005)

作者简介: 李一敏(1984-), 女, 工程师. E-mail: liym.zhlh@sinopec.com

LI Yimin (1984-), female, engineer. E-mail: liym.zhlh@sinopec.com

通讯作者: 李娟, 研究员. E-mail: lijuan@nimte.ac.cn

LI Juan, professor. E-mail: lijuan@nimte.ac.cn

ter barrier effect, so as to improve the matching of PP and IFR, and improve the flame retardant efficiency in the UL-94 test.

Key words: phosphomolybdate; metal caion; synergism; charring; flame retardant efficiency

聚丙烯(PP)是一种通用大品种塑料,提升其阻燃性能是安全使用的关键。膨胀型阻燃剂(IFR)是最适用于PP的无卤阻燃剂,但是IFR在PP中的阻燃效率不高,并会造成材料力学性能恶化,价格提升。因此必须提高IFR在PP中的阻燃效率。在PP/IFR中引入催化剂是相对简单,并且可操作性强的方法。许多金属氧化物、金属氢氧化物、金属盐及粘土等被用于提升PP/IFR阻燃效率^[1-9],并取得了一定效果。

多金属氧酸盐是近年来兴起的一种高效催化剂,由于其结构和性能的可调变性,表现出优异的催化活性,在许多领域得到了良好的应用。磷钼酸是多金属氧酸的一种,由氧化钼和磷酸通过氧联缩合形成的多金属氧酸,由于磷钼酸阴离子的“笼状”结构形成了超分子的骨架,水分子会填充在分子内或分子间的孔隙中形成结晶水或者吸附水。金属阳离子的正电荷性强,部分金属离子还具有强的螯合作用,可以作为磷钼酸阴离子的配体,并且通过引入金属阳离子可以减少阴离子结构中的结晶水含量,获得不同结构和催化活性的磷钼酸盐(PMos)。利用其催化成炭的特性来提升PP/IFR的阻燃效率。据报道,以磷钼酸为阴离子,咪唑、三聚氰胺为阳离子得到的多金属氧酸盐较好地提升了PP/IFR体系的阻燃效率^[10-12]。但是关于多金属氧酸盐金属盐对PP/IFR的作用还未见公开报道。金属盐品种多,而且阴阳离子调变空间非常大,有望在该体系发挥良好的作用。

本工作以磷钼酸(PMA)与三种金属离子,镍(Ni)、钠(Na)、锌(Zn)反应形成磷钼酸盐(NiPMo、NaPMo、ZnPMo),并将它们分别与IFR复合用于PP体系,研究其对PP/IFR阻燃效率的影响。文中所用IFR为聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)的混合物,两者质量比为3:1。

1 实验方法

1.1 原料

PP,中国石化镇海炼化分公司,C30S;APP($n > 1500$,EPFR-231),普赛呖磷化学有限公司;PER、氢氧化钠(Na(OH))、氯化锌($ZnCl_2$)、氢氧化镍($Ni(OH)_2$)、磷钼酸(PMA),上海晶纯生化科技股份有限公司,分析纯。

1.2 磷钼酸盐金属盐的制备

将4.00 g PMA溶于100 mL热水中,称取0.28 g $Ni(OH)_2$ 溶于水中。将PMA溶液滴加到 $Ni(OH)_2$ 溶液中,滴加完毕后继续搅拌30 min。升高温度直至溶液体积浓缩至原体积的50%,冷却结晶得到产物。采用类似的方法制备其他金属盐。

1.3 PP/IFR的制备

按照表1的配方采用密炼机制备PP/IFR复合材料,温度为200 °C,转速50 r/min,时间10 min。通过平板硫化机制备100.0 mm×100.0 mm×3.2 mm的板材,温度为200 °C,压力为100 MPa,融化时间为3 min,根据测试标准裁剪成测试氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL-94)的样条。

1.4 性能表征

采用室温下KBr压片法测试样品的红外光谱(FT-IR),用Nicolet 6700傅立叶红外光谱仪采集样品的红外光谱,精度为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。采用红外热成像仪(FLUKE Ti400)观察UL-94测试时样品点燃后的温度变化。采用氧指数测试仪(昆山阳屹测试仪器有限公司,型号5801)测试样品的极限氧指数(LOI),测试标准为ASTM D2863-97,样品尺寸为 $100.0\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 。采用水平-垂直燃烧试验机(昆山万成测试仪器有限公司,型号5400)测试样品的燃烧性能,根据标准ASTM D3801,样条尺寸为 $100.0\text{ mm}\times 13.0\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 。

采用梅特勒公司的TGA/DSC1同步热分析仪进行热失重分析(TGA),取3~5 mg样品在50 mL/min的空气或氮气中进行测试,加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $50\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用日本日立公司的S4800扫描电镜(SEM)观察氧指数燃烧所获炭层的表面形貌,表征前对所有样品进行喷金处理。采用锥形量热仪FTT0242(Fire Testing Technology Limited, UK)测试材料的燃烧特性,辐照功率为 $35\text{ kW}/\text{m}^2$,样品尺寸为 $100.0\text{ mm}\times 100.0\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PMos的结构

图1(a)为PMos的红外光谱图,PMA的特征峰主要有P-O(1064 cm^{-1})、Mo=O(961 cm^{-1})、Mo-O_e-Mo

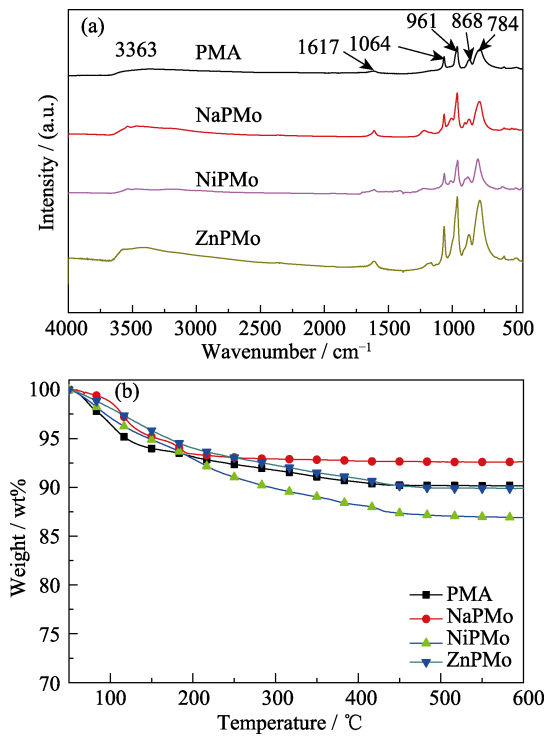


图 1 PMos 的红外光谱(a)和 TGA 曲线(b)
Fig. 1 TGA curves (a) and FT-IR spectra (b) of different PMos

(868 cm^{-1})和 $\text{Mo-O}_e\text{-Mo}$ (784 cm^{-1})。几种 PMos 在相应位置均出现了磷钼酸的特征吸收峰, 说明引入无机金属离子并没有破坏磷钼酸阴离子的结构。从图 1(a)还可以看出, 在 3363 cm^{-1} 处出现了吸附水吸收峰, 在 1617 cm^{-1} 处出现了 O-H 弯曲振动吸收峰, 说明 PMos 具有较强的吸湿性。

图 1(b)为不同 PMos 在氮气中的 TGA 曲线, 从图中可以看出, PMA 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 以下有明显的失重, 对应吸附水的挥发; 150~450 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重对应结晶水的挥发; 450 $^{\circ}\text{C}$ 以上趋于稳定, 整个过程失重约 10wt%。PMos 的 TGA 曲线与 PMA 类似, 但是不同金属离子引起 PMos 吸附水和结晶水的量有所改变, 其中 NaPMo 的吸水量最少, NiPMo 最大, ZnPMo 介于两者之间, 最接近于 PMA。

2.2 PP/IFR 的阻燃性能

表 1 为不同 PMos 对 PP/IFR 体系阻燃性能影响的测试结果。纯 PP 的氧指数为 17.2, 没有阻燃等级; 单独添加 25wt% IFR 时, 阻燃等级可以达到 UL-94 V-0 级别, LOI 达到 28.3。而在 PP/IFR 中引入 PMos 后, 添加 14.5wt% IFR 和 0.5wt% NaPMo(或 ZnPMo) 的 S4 和 S5 的阻燃等级也达到 UL-94 V-0 级别, 而添加 0.5wt% NiPMo 的样品 S3 的阻燃等级则只达到 UL-94 V-1 级别, 说明 NiPMo 对阻燃性能的提升不如 NaPMo 和 ZnPMo。三者的 LOI 差别不大, 均在 27 左右。

表 1 PP 复合材料的阻燃性能

Table 1 Flame retardant properties of PP composites

No.	PP /wt%	IFR /wt%	Synergists /wt%	UL-94 3.2 mm	LOI
S1	100.0	0	No	NC	17.2
S2	85.0	15.0	No	NC	23.1
S3	85.0	14.5	0.5(NiPMo)	V-1	26.1
S4	85.0	14.5	0.5(NaPMo)	V-0	26.8
S5	85.0	14.5	0.5(ZnPMo)	V-0	27.0
S6	75.0	25.0	No	V-0	28.3

采用红外热成像仪监测了样品在 UL-94 测试中两次点火后的温度, 结果见图 2。其中 T_1 、 T_2 分别为第一次和第二次点火后样品的最高温度。从图 2 可以看出, 添加 PMos 样品的 T_1 、 T_2 均比未添加的低, 说明 PMos 有效地降低了热量和样品温度, 使其不易持续燃烧。

2.3 PP/IFR 的 TGA 曲线

图 3 是 PP 复合材料在氮气和空气中的 TGA 曲线, 从氮气中测试的 TGA 曲线可以看出, 所有样品只有一个降解台阶, 其中添加了阻燃剂的 PP 的 TGA 曲线略向高温方向平移, 但是初期的热分解温度却有所降低。纯 PP 发生 1wt% 失重时的温度($T_{1\text{wt}\%}$) 约为 388 $^{\circ}\text{C}$, 而 S2 的 $T_{1\text{wt}\%}$ 约为 252 $^{\circ}\text{C}$, 添加了 PMos 的 S3~S5 的 $T_{1\text{wt}\%}$ 又进一步降低, 说明 IFR 能

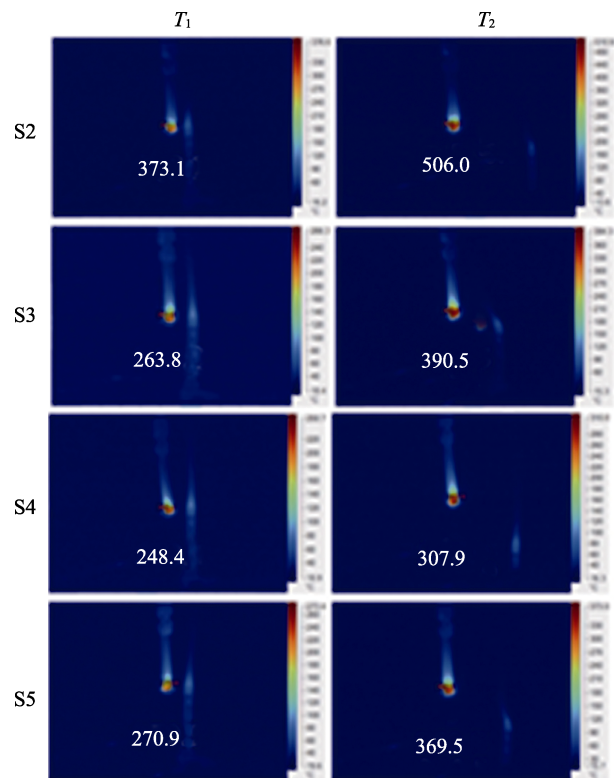


图 2 PP 复合材料的红外热成像图片
Fig. 2 Photographs of infrared thermal imaging for PP composites

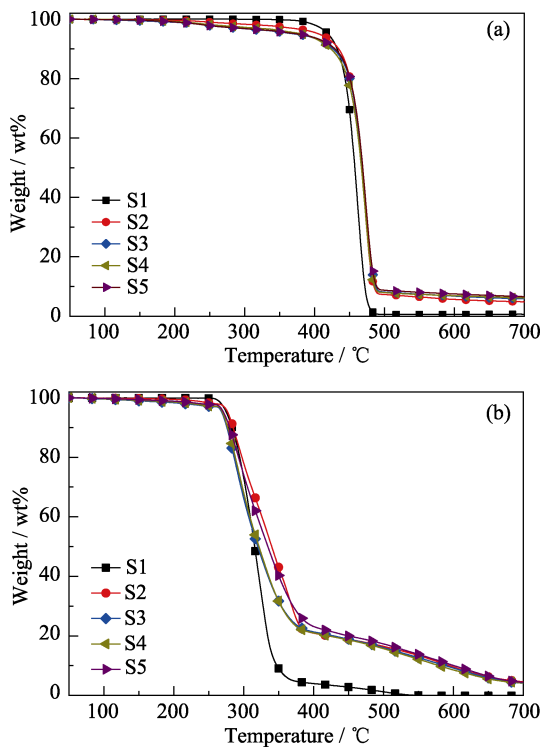


图 3 PP 复合材料在(a)氮气和(b)空气中测试得到的 TGA 曲线
Fig. 3 TGA curves of PP composites tested in (a) N_2 and (b) air

使 PP 复合材料提前分解, 而 PMOs 进一步促进了该反应。另外添加了 IFR 的样品在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的炭残留均有所增加, 其中 S2 的炭残留为 $4.8\text{wt}\%$, 添加 PMOs 的 S3、S4、S5 的炭残留则分别为 $5.9\text{wt}\%$ 、 $6.2\text{wt}\%$ 、 $6.6\text{wt}\%$ 。

图 3 中空气中测试的 TGA 曲线出现了第二个台阶, IFR 的引入增加了第二个台阶的比重。与氮气中测试的结果一样, 所有 PP 复合材料的 TGA 曲线略向高温方向平移, 但是早期的热分解温度依然降低。其中纯 PP 的 $T_{1\text{wt}\%}$ 为 $264\text{ }^\circ\text{C}$, 而 S2 的 $T_{1\text{wt}\%}$ 为 $229\text{ }^\circ\text{C}$, 添加催化剂的 S3~S5 的 $T_{1\text{wt}\%}$ 分别为 148 、 166 和 $188\text{ }^\circ\text{C}$ 。添加 IFR 和 PMOs 的样品与单独添加 IFR 的样品相比, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的炭残留差别不大。IFR 和 PMOs 主要提高了第二个台阶时的炭残留, 这些炭质中间体在空气中不稳定, 高温下又会继续分解。

2.4 PP/IFR 的燃烧行为

采用锥形量热仪分析材料在燃烧时的热释放行为, 结果如图 4 所示, 具体的数据列在表 2。其中 HRR、PHRR、THR 分别为热释放速率、热释放速率峰值以及总热释放量, TTI 为点燃时间, t_{PHRR} 为达到 PHRR 的时间。

从表 2 中可以看出, 引入 IFR 大幅降低了材料的 PHRR, 使其从 706.3 kW/m^2 降低到 383.9 kW/m^2 , 然而引入 PMOs 对 PHRR 影响不大, 只是延长了 t_{PHRR} 。另外, IFR 缩短了引燃时间, PMOs 加剧了这种趋势。这个结果说明 IFR 改变了燃烧的进程, 使热

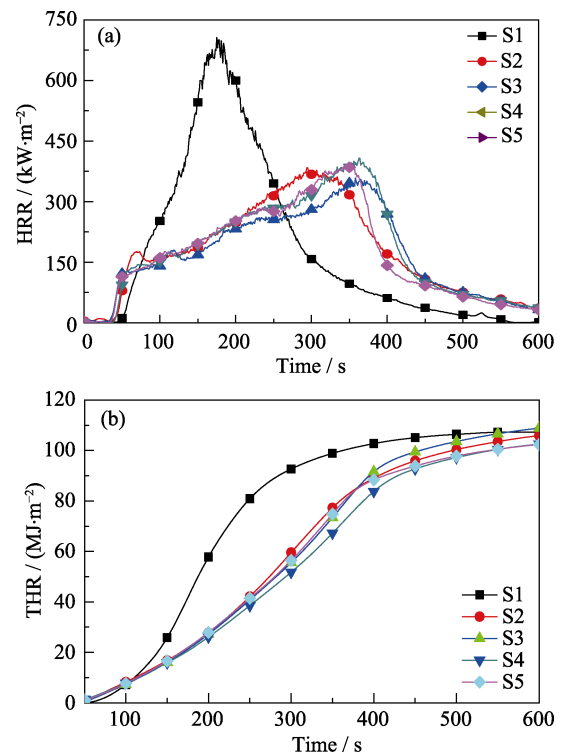


图 4 PP 复合材料的(a)热释放速率和(b)总热释放量随时间的变化

Fig. 4 Change of (a) HRR and (b) THR with time for PP composite at a heat flux of 35 kW/m^2

表 2 锥形量热测试具体数据

Table 2 Data from cone calorimeter test

No.	TTI/s	PHRR/($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	t_{PHRR} /s	THR/($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
S1	50	706.3	175	107.3
S2	45	383.9	294	109.5
S3	40	344.0	353	106.9
S4	43	407.8	363	112.8
S5	43	390.2	356	110.0

释放缓慢进行, PMOs 则进一步延长了 t_{PHRR} , 使整个燃烧过程温和。所有样品的 THR 变化不大, 这是由于在锥形量热测试的持续热辐照下, 形成的炭质中间体不耐高温, 因此并不能降低 THR。

2.5 PP/IFR 的炭层形貌

图 5 是锥形量热测试后的炭层照片, 从图中可以看出, 纯 PP 燃烧得比较完全, 几乎没有炭层留下。引入 $15\text{wt}\%$ IFR 增加了炭层的量, 形成了一层完整的膨胀炭层。进一步引入 PMOs 的样品形成的炭层与 S2 相似, 仍然存在一些裂纹, 炭层体积也无明显变化。因此, 阻燃性能的变化应该与微观形貌有关。

图 6 是 PP 复合材料锥形量热测试后炭层的 SEM 照片, 从图中可以看出, S2 的炭层中存在较多的裂纹和孔洞。随着 PMOs 的引入, S3~S5 的炭层形貌变化不大, 但是缺陷明显变少。S3 的炭层有一些

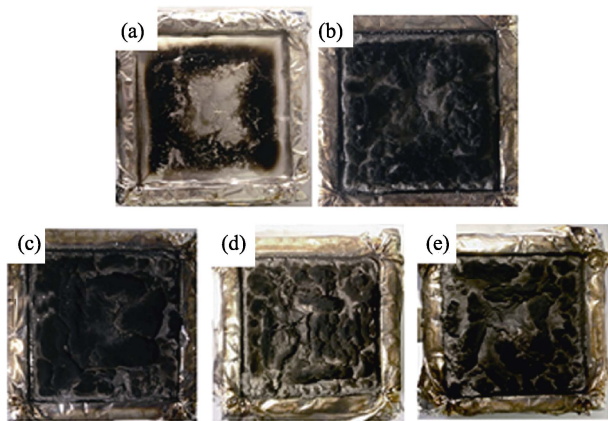


图5 PP复合材料锥形量热测试后的炭层照片
Fig. 5 Photos of char layers for PP composites after cone calorimeter test
(a-e): S1-S5

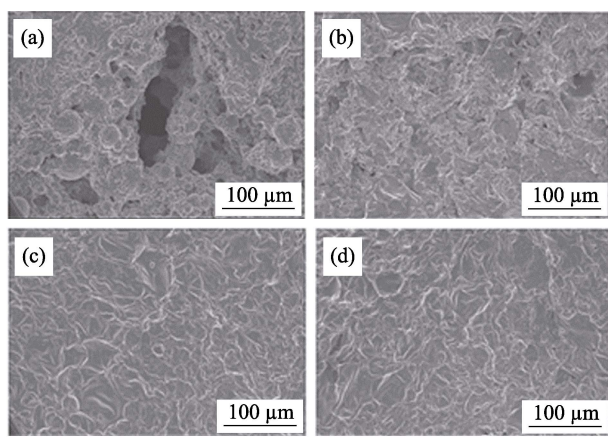


图6 PP复合材料锥形量热测试后的炭层 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of char layers for PP composites after cone calorimeter test
(a-d): S2-S5

小的孔洞, S4 和 S5 则没有明显的孔洞。说明 PMos 调节了燃烧时的成炭进程和气体释放, 减少了炭层缺陷。高质量的炭层可以起到良好的阻隔气体和热量传播的作用, 切断燃烧的条件, 使火焰熄灭。

3 结论

研究制备了三种磷钼酸盐金属盐(NaPMo, ZnPMo, NiPMo), 研究了它们对 PP/IFR 阻燃性能的影响。结果表明, 在 UL-94 测试中, PMos 对 PP/IFR 的阻燃效率表现出不同程度的提升作用, 其中 NaPMo 和 ZnPMo 的提升作用较好, NiPMo 稍差。TGA 测试表明, PMos 促进 PP/IFR 提前分解, 并略微提高了高温下的成炭量。PMos 主要通过调节成炭进程, 缓和燃烧时的热释放速率, 降低样品温度, 并且形成阻隔作用更优良的炭层, 从而提高阻燃效率。由于不同

的 PMos 与 IFR 的匹配性不同, 导致不同的阻燃性能。但是在锥形量热测试的持续热辐照下, 由于形成的炭层不耐高温, 无法保护下层树脂, 因此样品会持续燃烧, 总热释放无法降低。

参考文献:

- [1] ZHOU YOU, LIU XIU, WANG FANG, *et al.* Effect of metal oxides on fire resistance and char formation of intumescent flame retardant coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(9)**: 1267–1272.
- [2] CHEN XIAN-FENG, HUANG CHU-YUAN, SHI YONG-QIAN, *et al.* MoO₃-ZrO₂ solid acid for enhancement in the efficiency of intumescent flame retardant. *Powder Technology*, 2019, **344(15)**: 581–589.
- [3] QIN ZHAO-LU, LI DING-HUA, YANG RONG-JIE. Preparation of ammonium polyphosphate coated with aluminium hydroxide and its application in polypropylene as flame retardant. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(12)**: 972–978.
- [4] YE LEI, ZHANG YUN-JIE, WANG SHU-HONG, *et al.* Synergistic effects and mechanism of ZnCl₂ on intumescent flame-retardant polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, **115**: 1065–1071.
- [5] DITTRICH BETTINA, WARTIG KAREN-ALESSA, HOFMANN DANIEL, *et al.* Flame retardancy through carbon nanomaterials: carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98(8)**: 1495–1505.
- [6] SHEN YIN-LONG, GONG WEI-GUANG, ZHENG BAI-CUN, *et al.* Synergistic effect of Ni-based bimetallic catalyst with intumescent flame retardant on flame retardancy and thermal stability of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **129(7)**: 114–124.
- [7] GAO YAN-SHAN, ZHANG YU, WILLIAMS GARETH R, *et al.* Layered double hydroxide-oxidized carbon nanotube hybrids as highly efficient flame retardant nanofillers for polypropylene. *Scientific Report*, 2016, **6**: 35502.
- [8] HU YA-PENG, WANG XIANG-MEI, LI JUAN. Regulating effect of exfoliated clay on intumescent char structure and flame retardancy of polypropylene composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016, **55**: 5892–5901.
- [9] CHEN YA-JUN, XU LI-FENG, WU XING-DE, *et al.* The influence of nano ZnO coated by phosphazene/triazine bi-group molecular on the flame retardant property and mechanical property of intumescent flame retardant poly (lactic acid) composites. *Thermochimica Acta*, 2019, **679**: 178336.
- [10] LIU YUAN, WANG QI. Catalytic action of phospho-tungstic acid in the synthesis of melamine salts of pentaerythritol phosphate and their synergistic effects in flame retarded polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91(11)**: 2513–2519.
- [11] CHEN SHENG-JIAO, LI JUAN, ZHU YING-KE, *et al.* Increasing the efficiency of intumescent flame retardant polypropylene catalyzed by polyoxometalate based ionic liquid. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**: 15242–15246.
- [12] WANG CHENG-LE, LI JUAN, DING PENG. Roles of supermolecule structure of melamine phosphomolybdate intumescent flame retardant polypropylene composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, **119(5)**: 139–146.