

引用格式:杨宇煊,翟玉娇,张靖,等. 磷磷协效制备优异阻燃性能聚苯醚/聚苯乙烯复合泡沫[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2026,53(4):54-62.

YANG YuXuan, ZHAI YuJiao, ZHANG Jing, et al. A phosphorus-phosphorus synergistic flame-retardant system for poly(phenylene ether)/polystyrene composite foams[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science),2026,53(4):54-62.

磷磷协效制备优异阻燃性能聚苯醚/聚苯乙烯复合泡沫

杨宇煊 翟玉娇 张 靖 史凤浩 何亚东 信春玲*

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘 要: 传统磷系阻燃剂对高密度聚苯醚/聚苯乙烯泡沫的阻燃效果优异,但随着密度降低,炭层连续性下降,密度低于 350 kg/m^3 的泡沫难以通过水平燃烧测试 HF-1 等级;此外,传统磷系阻燃剂的强塑化作用严重限制泡沫的发泡倍率。针对以上问题,基于 CO_2 /乙醇复合发泡技术,探讨了两种固体磷系阻燃剂的协效阻燃机制对聚苯醚/聚苯乙烯阻燃性能的影响。研究表明,磷系复配阻燃体系表现出显著的气相为主、凝聚相为辅的协效阻燃效应。对于未发泡样品,含复配阻燃剂的样品极限氧指数(LOI)最高为 35.8%,较单一阻燃体系最高提升 4.2%,热释放速率较为均衡;此外,复配阻燃剂使熔体强度保持适中,在升温发泡技术下制备的复合泡沫发泡倍率高于单一阻燃体系,复配阻燃剂添加量为 12% 时体系最高发泡倍率为 16.8 倍。对于发泡样品,密度大于 150 kg/m^3 的复合泡沫 LOI 均大于 25%,密度为 300 kg/m^3 的复合泡沫可通过水平燃烧测试的 HF-1 级,同时复配阻燃剂有效地降低了复合泡沫的热释放速率从而改善了熔滴现象。

关键词: 聚苯醚; 磷磷复配阻燃剂; 协同阻燃效应

中图分类号: TQ322.3 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2026.04.006

引 言

在包装、建筑等行业中,材料的阻燃性能是重要的安全因素。聚苯醚(PPO)是性能优异的工程塑料,因其良好的成炭能力具有优异的阻燃性能,但加工难度大,多数商用 PPO 需与聚苯乙烯(PS)共混来降低 PPO 的黏度与加工难度^[1],但 PS 的弱成炭能力导致 PPO 的阻燃性能大幅下降。因此,PPO/PS 共混物的阻燃性能改善是材料发展必然的需求。

已有研究多集中于补足 PPO/PS 未发泡样品的成炭能力,其中间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)等液体无卤阻燃剂因为具有优异的凝聚相阻燃效果被工业生产广为使用。Zhai 等^[2]采用 RDP 与次磷酸铝(AP)复配阻燃剂改善了 PPO/PS 复合泡沫的阻燃性能,发现随着 PS 含量升高和发泡倍率增大均使

得炭层质量下降,当发泡倍率大于 2 倍时,水平燃烧测试难以达到 HF-1 级。对于成炭能力较弱的 PPO/PS 复合泡沫,补足炭层对其阻燃效果的提升作用甚微。此外 RDP 的强塑化作用会大幅降低熔体强度,使得气体溶解度降低、泡孔支撑能力下降、升温发泡工艺下发泡倍率低于 1.5 倍。

本研究尝试将凝聚相阻燃主导的磷系阻燃剂二乙基次磷酸铝(ADP)与磷系气相阻燃剂对苯二酚双(二苯基磷酸酯)(PX220)结合,构建气-凝协效阻燃机制,以改善中高倍率 PPO/PS 发泡材料的阻燃性能。为最大程度地验证复配体系阻燃效果,选用成炭能力较弱的由 50%(质量分数,下同)PPO 与 50%PS 组成的共混物(MPPO)为基体。ADP 形成的互锁网络增加了基体黏度,PX220 的强塑化作用可降低基体黏度,两者复配后使得基体黏度适中。在升温发泡技术下,可制备出用于包装、建筑等行业的具有优异阻燃性能的轻质聚苯醚/聚苯乙烯复合泡沫。

聚合物发泡中发泡倍率的高低无明确标准。在 MPPO 的阻燃研究中,已有研究可将发泡倍率低

收稿日期:2025-09-03

第一作者:男,2000 年生,硕士生

*通信联系人

E-mail:xincl@mail.buct.edu.cn

于 2 倍的泡沫的水平燃烧等级做到 HF-1 级,故本文聚焦于发泡倍率大于 2 倍的泡沫,将其定义为中高倍率。本研究使用磷系阻燃剂 PX220 和 ADP,采用 CO₂/乙醇复合发泡剂结合升温发泡技术制备一系列发泡样条。系统地考察了两种阻燃剂及其复配体系对 MPPO 复合泡沫阻燃性能的影响,并探讨其可能的作用机理。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

聚苯醚合成树脂 PPO(牌号 JH040),江苏京腾昊桦科技有限公司;通用聚苯乙烯 GPPS(牌号 DR168),山东道尔新材料科技有限公司;对苯二酚双(二苯基磷酸酯)PX220(图 1(a),磷含量 10.8%),浙江万盛股份有限公司;二乙基次磷酸铝 ADP(图 1(b),磷含量 23.3%,熔点>260℃),广州喜嘉化工有限公司;无水乙醇(纯度 99.7%),北京化工厂;CO₂(纯度 99.99%),北京顺安奇特气体有限公司;去离子水,杭州娃哈哈集团有限公司。

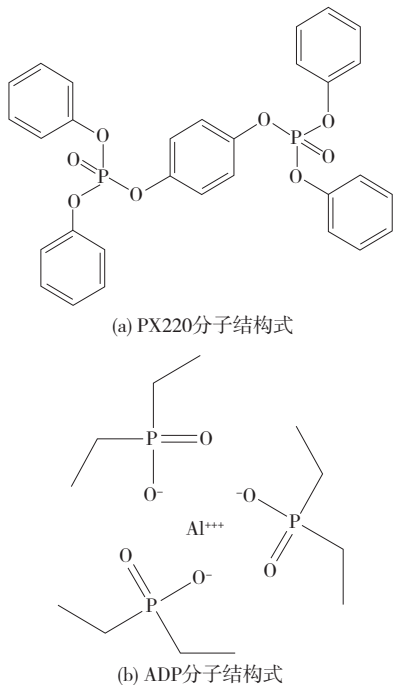


图 1 阻燃剂分子结构式

Fig. 1 Molecular structures of the flame retardants

1.1.2 实验仪器

双螺杆挤出机(ZSK25-WLE 型,德国科倍隆公司);注塑机(HTF120X2 型,宁波海天塑机集团有限公司);间歇反应釜(AE,上海莱北科学仪器);扫描

电子显微镜(SEM,TM4000 型,日本日立公司);差示扫描量热仪(DSC,Q2000 型,美国 TA 公司);Haake 旋转流变仪(MARS III 型,赛默飞世尔科技公司);热失重分析仪(TGA,ZCT-B 型,北京京仪高科科技有限公司);极限氧指数仪(F101D 型,上海千实精密机电科技有限公司);垂直水平燃烧测试仪(F241 型,南京炯雷仪器设备有限公司);锥形量热仪(6810 型,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司);红外温枪(Ti450 型,上海福祿克电子仪器仪表公司);海绵密度仪(PMMD-A 型,北京冠测实验仪器有限公司)。

1.2 实验样品制备

采用双螺杆挤出机挤出共混物,螺杆转速 200 r/min,机筒温度分别设定为 130、190、240、250、255、260、260、260、260、260℃。将挤出所得料粒通过注塑机制成样条,机筒温度分别设定为 275、290、285、280、290℃。共混物的组成如表 1 所示,所有组分以树脂百分比(phr)为单位表示,即树脂基材由 PPO 与 PS 按一定质量比复配而成,两者总份数为 100 份,阻燃剂为额外添加组分。样品命名原则由基体-添加的阻燃剂份数和阻燃剂名称组成,其中 A 为 ADP 的缩写,P 为 PX220 的缩写,如表 1 所示。

表 1 实验配方
Table 1 Experimental formulations

样品名称	各组分用量/phr			
	PPO	PS	PX220	ADP
MPPO	50	50	0	0
MPPO-4P	50	50	4	0
MPPO-8P	50	50	8	0
MPPO-12P	50	50	12	0
MPPO-4A	50	50	0	4
MPPO-8A	50	50	0	8
MPPO-12A	50	50	0	12
MPPO-4P4A	50	50	4	4
MPPO-8P4A	50	50	8	4
MPPO-4P8A	50	50	4	8

在室温(35℃)将注塑机所得样条放入间歇反应釜当中,充入一定量的无水乙醇,随后通入 CO₂ 加压至 5 MPa。样条在此条件下饱和 48 h 以达到 CO₂ 的平衡吸附。达到预定时间后缓慢释放 CO₂,取出样条转移至设定温度的油浴锅中发泡 3 min,随后将发泡样条迅速放入冷水中降温定型。去除发泡样条表面的含油表皮晾干。

1.3 测试与表征

1.3.1 共混物相态分布(SEM)

经液氮浸泡 24 h 处理的样条,采用脆性断裂法制备断口样品,对断面进行喷金处理,再使用 SEM 在 15 kV 的加速电压下对横截面进行观察。

1.3.2 DSC

采用 DSC 测试样品的 DSC 曲线及玻璃化转变温度(T_g)。称取 4~7 mg 样品置于铝坩埚中,放入测试区并通入 N_2 保护。先升温至 300 °C 并保温 2 min 以消除热历史,然后以 10 °C/min 的速率降至 30 °C,保温 2 min,再以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C,从第 2 次升温曲线上读取 T_g 。

1.3.3 流变性能

采用 Haake 旋转流变仪测试样品的流变性能。测试模式选择为平行平板振荡频率扫描模式,平行平板间距为 1 mm,温度设置为 260 °C,测试频率范围 15.92~0.015 92 Hz,同时通入 N_2 以防止共混物与空气接触造成的氧化降解及水解。

1.3.4 TGA

采用 TGA 测试样品的 TG 曲线,并对 TG 曲线进行一阶微分得到 DTG 曲线。称取 8~10 mg 样品放入氧化铝陶瓷坩埚中,在 N_2 气氛下测试,通气稳定 10 min 后从 50 °C 升温至 600 °C,升温速率为 20 °C/min。

1.3.5 发泡性能

采用海绵密度仪测试样品的发泡倍率。参照 ISO 844:2019 的水置换法测试样品发泡前密度 ρ_1 (kg/m^3) 和发泡后密度 ρ_2 (kg/m^3), $\rho_1=1.075 kg/m^3$, 按照式(1)计算发泡倍率 φ 。

$$\varphi = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (1)$$

1.3.6 阻燃性能

未发泡与发泡样条均加工为 70 mm × 10 mm × 4 mm 的样条,使用极限氧指数测试仪进行 LOI 测试。对尺寸为 125 mm × 13 mm × 3 mm 的未发泡样条进行 UL-94 垂直燃烧测试;对相同尺寸的发泡样条进行水平燃烧测试。

将未发泡样板制成 100 mm × 100 mm × 3 mm 进行锥形量热测试。鉴于聚合物材料的燃烧多数情况下并非由明火直接引发,实验采用 50 kW/m² 的热流强度评价 MPPO 共混物的火灾行为。由于复合泡沫燃烧过程的非稳态特性,为补充评价其热释放相对强弱,本研究自行设计了一项辅助方法:采用红外温枪在无风空间测试复合泡沫,待完全燃烧后 5 s,

用炭层温度来表征其热释放速率的相对水平。

2 结果与讨论

2.1 共混物的相态分布

共混物相态分布如图 2 所示。MPPO 和 MPPO-8P 共混物截面表现出均匀的形貌,说明 PPO、PS 与 PX220 3 者完全相容。由于 ADP 具有高熔点且以棒状颗粒的形式分散在 MPPO-8A 和 MPPO-4P4A 共混物中,表现出弱界面附着力和明显的相分离。

2.2 共混物的 DSC

图 3 为 MPPO 系列共混物的 DSC 曲线,图 4 为其 T_g 图。PPO 和 PS 均是非结晶聚合物,二者共混后原有 T_g 消失,新 T_g 为 141 °C,说明二者完全相容。PX220 的小分子塑化作用促进链段运动,随着 PX220 含量的增加, T_g 大幅下降。刚性颗粒 ADP 在基体中形成刚性互锁网络限制链段运动,导致 T_g 升高。PX220 和 ADP 的复配体系中 PX220 的增塑作用与 ADP 形成的机械刚性网络共同调控链段运动能力。PX220 对链段活动能力的促进作用更为显著,所以 MPPO-8P4A 的 T_g 与 MPPO-8P 的接近,MPPO-4P4A 与 MPPO-4P8A 的 T_g 比 MPPO-4P 的略高。

2.3 共混物的流变性能

随频率上升,共混物复数黏度(η^*)的变化情况如图 5 所示。PX220 在分子链之间削弱了范德华力与缠结密度,随着其含量增加共混物黏度大幅下降。这种对链间相互作用的破坏直接削弱了长链间的缠结网络,所以低频区黏度下降严重。而 ADP 仅破坏其周边的链段缠结情况,在 ADP 少量添加时黏度下降,随着 ADP 含量增加机械刚性网络形成新的缠结网络使黏度上升。PX220 和 ADP 的复配体系中 PX220 的增塑作用和 ADP 的刚性网络共同影响链段缠结密度,使共混物的 η^* 介于两组分单独作用时的数值之间。

2.4 共混物的阻燃性能

除 MPPO 垂直燃烧等级为 V-1 外,其余组分垂直燃烧等级均为 V-0。图 6 展示了共混物的极限氧指数(LOI),图 7 展示了 LOI 测试残炭 SEM 图, TG 曲线如图 8(b)所示。

MPPO 在 600 °C 时的残炭率为 20%,显著低于文献[2]中 PPO 的残炭量,表明 PS 的引入削弱了 MPPO 的成炭能力。由于成炭能力弱,其 LOI 仅为 26.0%。 $\cdot H$ 和 $\cdot OH$ 是维持燃烧链式反应的关键活性自由基。PX220 以气相阻燃为主, PX220 分解产生基团 PO—和基团 PO₂—,捕获 $\cdot H$ 和 $\cdot OH$ 生成磷酸

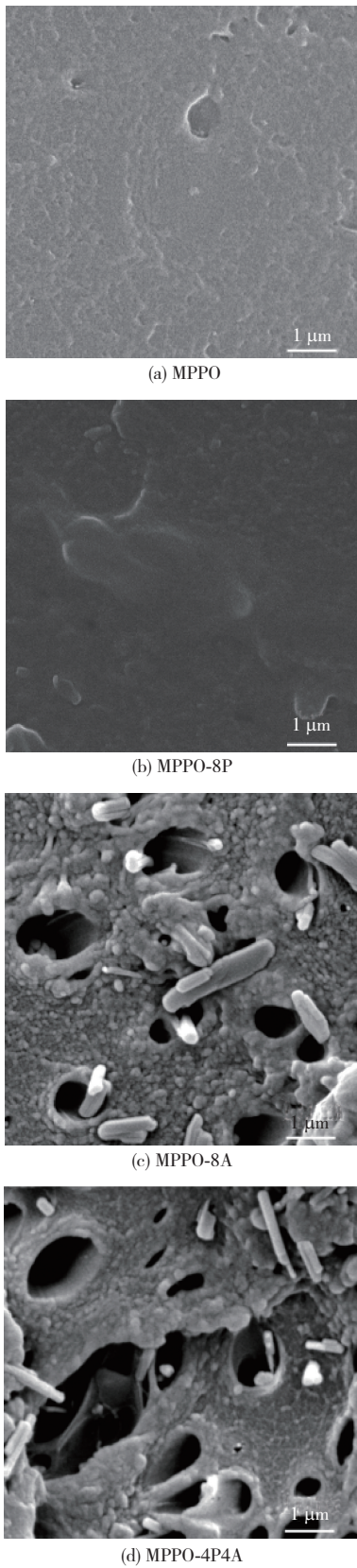


图2 共混物的相态分布

Fig. 2 Phase distribution of blends

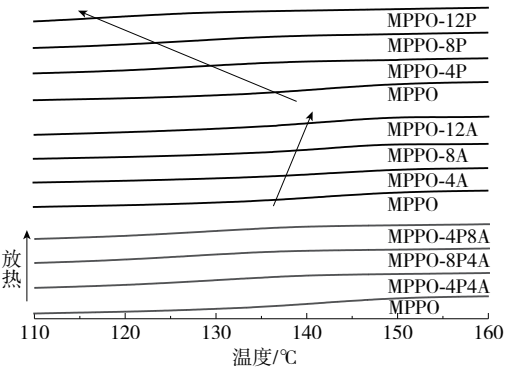


图3 共混物的DSC

Fig. 3 DSC of blends

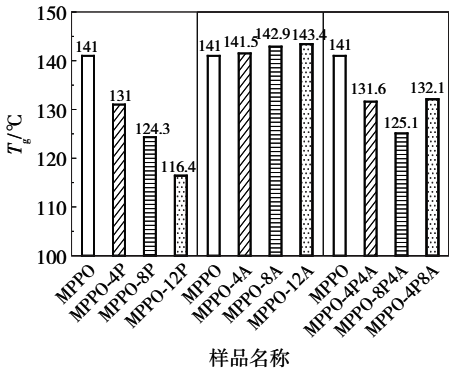


图4 共混物的玻璃化转变温度

Fig. 4 Glass transition temperature of blends

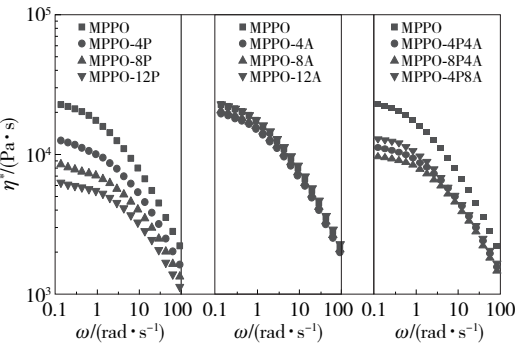


图5 共混物的复数黏度(η^*)

Fig. 5 Complex viscosity (η^*) of blends

类中间产物,磷酸类物质进一步分解或聚合,部分转换为含磷气体^[3]。此热分解过程没有凝聚相产物,主要通过PO—和PO₂—捕获·H和·OH中断链式反应和含磷气体稀释氧气浓度等在气相发挥阻燃作用。因此,MPPPO-8P的TG曲线残炭质量和LOI测试后残炭的SEM图中的炭层均无明显变化。由于PX220与MPPPO的DTG温区基本匹配(图8(a)),仅未覆盖460~500 °C的高温区,使其可以提供较为及时有效的阻燃效果。随着PX220含量升高,共混

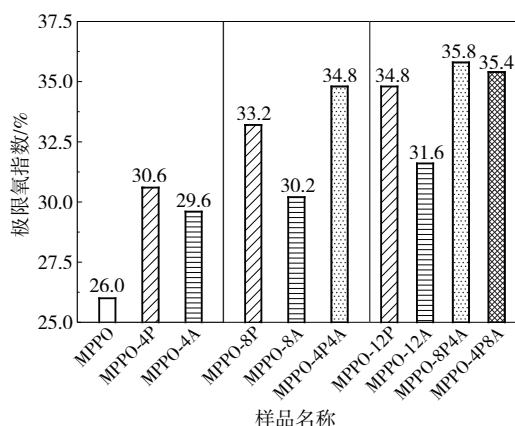


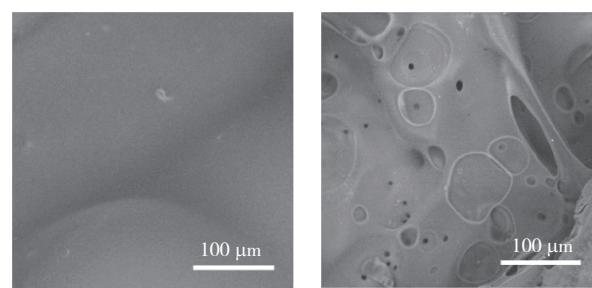
图6 MPPO共混物的极限氧指数

Fig. 6 LOI of MPPO blends

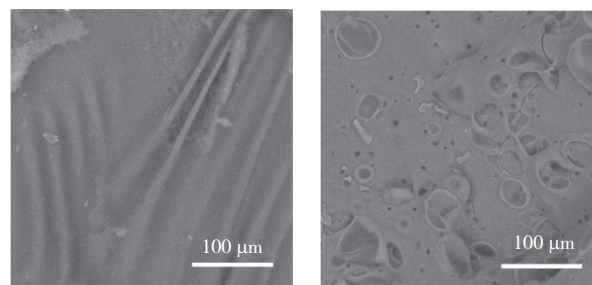
物LOI最高可达34.8%。ADP以凝聚相阻燃为主,气相阻燃为辅。445℃以下ADP热分解以挥发态磷酸铝为主;445℃以上乙基逐渐裂解,其余固相产物缩合为磷酸类残留物^[4]。在含ADP的混合物(MPPO-8A和MPPO-4P4A)中,均观察到TGA的残炭增多,LOI测试残炭更加致密。由于ADP的热分解温区滞后于MPPO,导致其无法提供及时有效的阻燃。随着ADP含量的升高,共混物的LOI小幅提升。在复配体系中,ADP补足了PX220未覆盖的460~500℃的DTG温区,这使得气相与凝聚相产物提供了更为及时有效的阻燃。所以在相同阻燃剂含量条件下,复配阻燃剂的LOI均不低于单一阻燃体系,其中MPPO-8P4A的LOI高于MPPO-4P8A。综上所述,气相产物的及时释放是复配阻燃剂发挥阻燃效果的关键。

2.5 共混物的动态燃烧行为

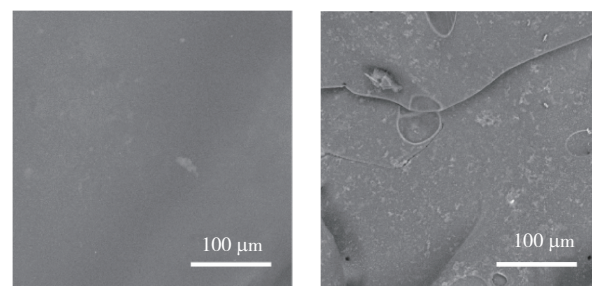
锥形量热测试可以模拟共混物在真实火情下的动态燃烧行为,测得的数据弥补了LOI和垂直燃烧测试的不足,更深入地揭示材料的燃烧强度与火灾危险性。MPPO共混物的锥形量热测试的峰值热释放速率(PKHRR)和总放热(THR)如表2所示,其热释放速率(HRR)曲线如图9所示,锥形量热测试后的残炭和残炭SEM图如图10所示。由于PX220的DTG曲线基本覆盖了MPPO的DTG曲线,所以MPPO-8P的PKHRR和THR均有小幅下降。但PX220以气相产物为主,所以MPPO-8P的残炭厚度无明显变化。ADP的阻燃机制以凝聚相阻燃为主,气相为辅,显著降低了PKHRR和THR^[5]。较低的热释放速率和较高的熔体强度有助于炭层维持结构^[6],ADP提供的气源和碳源均为膨胀型炭层形成的必要条件,在气体的吹塑下MPPO自身的炭层和ADP形成的炭层形成了膨胀型炭层。



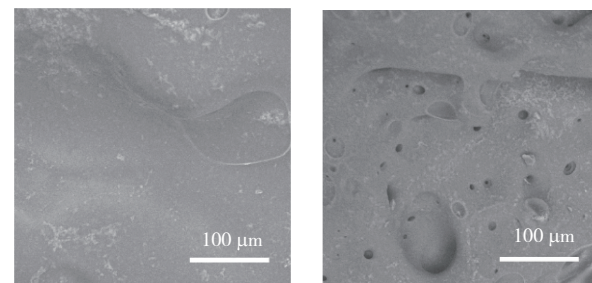
(a) MPPO炭层



(b) MPPO-8P炭层



(c) MPPO-8A炭层



(d) MPPO-4P4A炭层

图7 LOI测试残炭SEM图

Fig. 7 SEM images of char from LOI

MPPO-8A炭层的SEM图(图10(c))呈现的疏松多孔特征是典型的膨胀型炭层结构^[7-8],这种结构进一步降低了HRR,多篇研究^[9-10]中均发现了此现象。所以在4组对照组中MPPO-8A的PKHRR和THR均最低。对于添加复配阻燃剂的MPPO-4P4A而言,炭源的减少使其膨胀型炭层厚度降低,导致得出的PKHRR和HRR的数值处于MPPO-8P和MPPO-4A的数值之间,即MPPO-4P4A的燃烧剧烈程度处于MPPO-8P和MPPO-4A的数值之间。这说明膨胀型炭层是降低MPPO共混物HRR的关键。

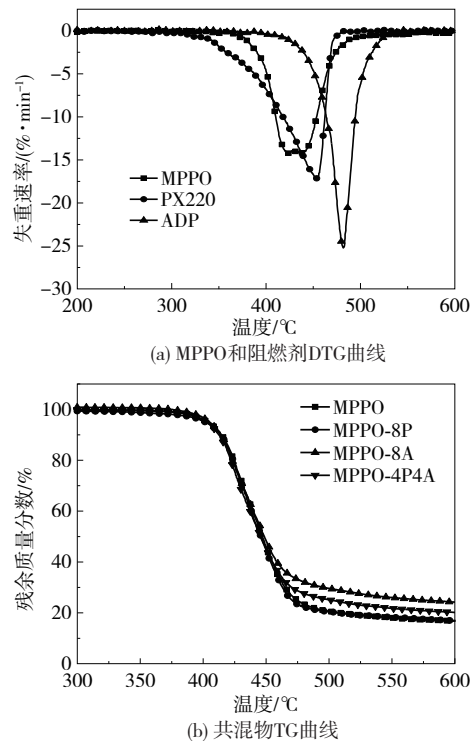


图8 MPPPO和阻燃剂DTG曲线以及共混物TG曲线
Fig. 8 DTG curves for MPPPO and flame retardants and TG curves for blends

表2 锥形量热测试数据
Table 2 Cone calorimetry test data

样品名称	PKHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)
MPPPO	613	126
MPPPO-8P	547	108
MPPPO-8A	432	95
MPPPO-4P4A	520	101

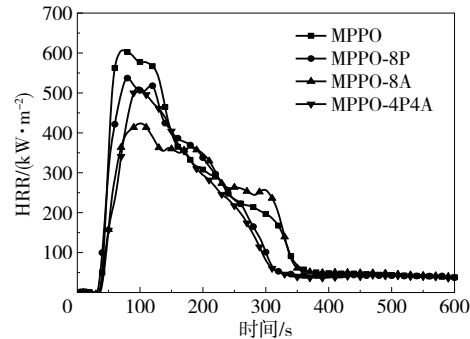


图9 锥形量热测试数据
Fig. 9 Cone calorimetry test data

综上所述,PX220的优势在于其阻燃气相产物在较宽温区内可持续释放,显著地降低了共混物的LOI值;而ADP则通过促进形成膨胀型炭层,有效地

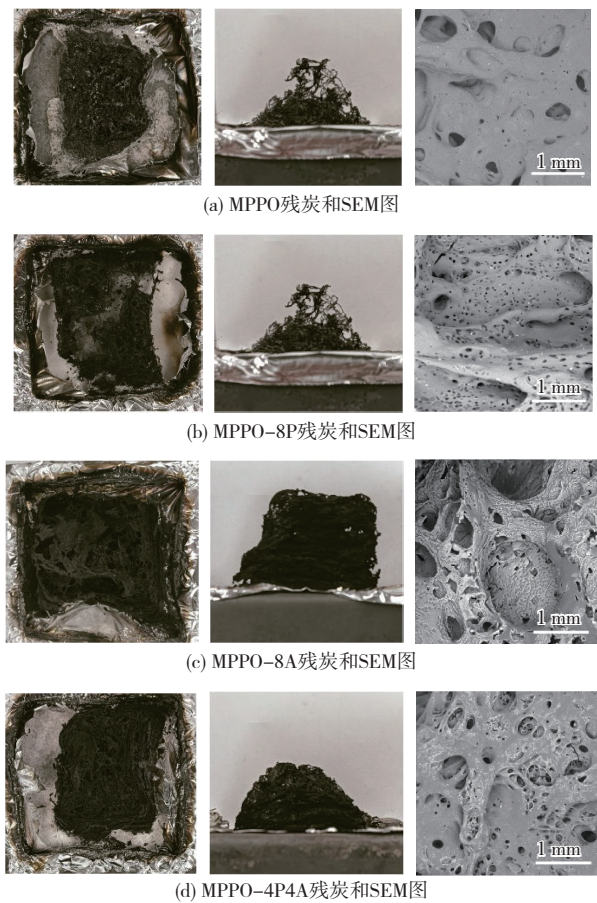


图10 MPPPO锥形量热测试残炭与残炭SEM图
Fig. 10 Char residue and char residue SEM images from the cone calorimeter test of MPPPO

降低了材料的HRR。两者复配后,形成了以气相阻燃为主、凝聚相阻燃为辅的协同机制,使共混物的LOI值高于任一阻燃剂单独使用的数值,热释放情况介于两者单独作用时的水平之间。该复配体系表现出显著的协同阻燃效果。

2.6 复合泡沫的发泡性能

随油浴温度升高MPPPO泡沫发泡倍率的变化如图11所示,最大发泡倍率对比如图12所示。MPPPO的最佳发泡温度为170 °C,此时气泡生长速率和熔体强度之间达到平衡,最大膨胀率为22.9倍。当温度低于最佳发泡温度时,随着温度升高基体黏度降低,便于气泡生长,发泡倍率逐渐增大;当温度高于最佳发泡温度时,因为黏度过低导致泡孔壁支撑能力下降,发泡倍率降低^[11]。PX220降低了共混物的 T_g ,使最佳发泡温度降低至165 °C时,随着PX220含量增加黏度大幅降低,使得泡孔壁支撑能力下降,MPPPO-12P最大发泡倍率为12.8倍。虽然ADP使 T_g 升高,但其作为异相成核剂大幅降低了成核能垒,

使最佳发泡温度降低至 160 ℃。大量气体用于成核,基体的高黏度使气泡难以生长,所以即使是 4% 的添加量最大发泡倍率仅为 11.1 倍,12% 的添加量时最大发泡倍率降低至 7.3 倍。PX220 和 ADP 的复配体系中, T_g 下降,最佳发泡温度为 165 ℃。基体黏度适中时泡孔可以充分生长,在复配阻燃剂添加量为 12% 时最大发泡倍率为 16.8 倍。复配体系在相同阻燃剂含量下发泡倍率表现优异。

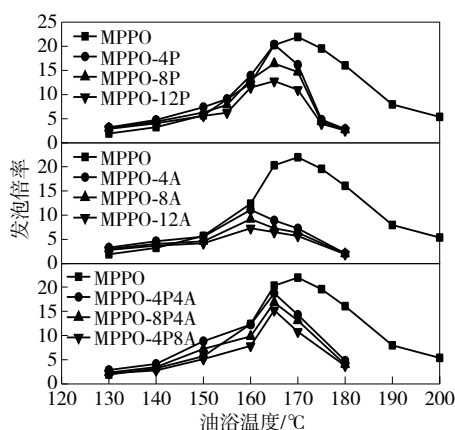


图 11 MPPO 共混物的发泡倍率

Fig. 11 Foaming ratio of MPPO blends

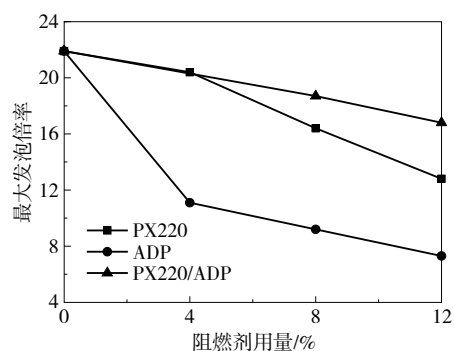


图 12 最大发泡倍率对比

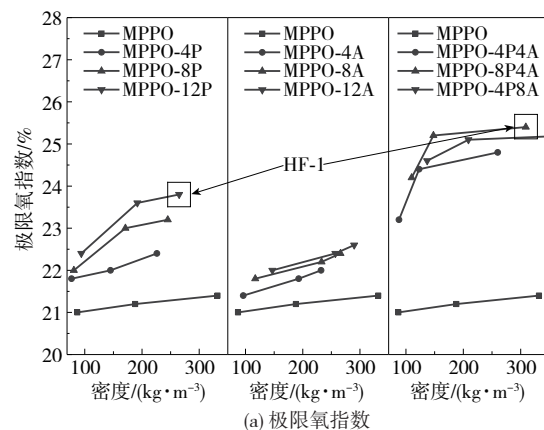
Fig. 12 Comparison of maximum expansion ratio

2.7 复合泡沫的阻燃性能

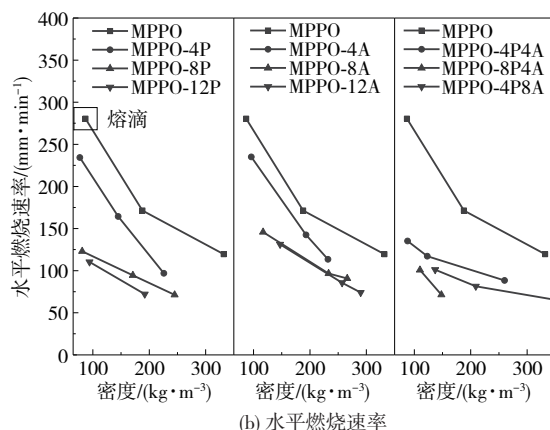
本研究以密度为横坐标,系统地表征了不同样品的阻燃性能。不同密度下 MPPO 共混物复合泡沫的 LOI 如图 13(a) 所示。一方面,随着密度的降低聚合物基体与氧气的接触面积上升,燃烧过程中所需要的氧气浓度下降^[12]。这导致复合泡沫的 LOI 随着密度的降低有不同程度的下降。另一方面,密度的降低使聚合物中阻燃剂浓度下降,不同含量阻燃剂的复合泡沫的 LOI 逐渐接近。在阻燃剂单独使用的体系当中,PX220 体系的 LOI 均高于 ADP 体系的,但整体 LOI 低于 24%。而复配阻燃体系的 LOI 显著提

升,MPPO-8P4A 和 MPPO-4P8A 的 LOI 均高于 24%,在密度高于 150 kg/m³ 时 LOI 甚至高于 25%,这是单独使用两种阻燃剂无法达到的。含 PX220 组分的 LOI 曲线在阻燃剂单独使用时更高,且 MPPO-8P4A 的 LOI 曲线高于 MPPO-4P8A,均说明气相阻燃为主、凝聚相阻燃为辅的阻燃机制更适用于低密度复合泡沫阻燃性能。

本研究通过水平燃烧测试研究复合泡沫的水平燃烧速率和抗滴落性能。MPPO 共混物的水平燃烧速率如图 13(b) 所示。其中,MPPO-12P 在 265 kg/m³ 的密度下,MPPO-8P4A 在 300 kg/m³ 的密度下均可达 HF-1 级,这些复合泡沫已标记在图 13(a) 中。对于 MPPO 以及 MPPO-4P 和 MPPO-4A 而言,水平燃烧速率随密度的降低而急剧上升,说明低含量的阻燃剂无法有效抑制复合泡沫在低密度下的剧烈燃烧。当阻燃剂含量增至 8% 后,各组复合泡沫的水平燃烧速率显著降低,水平燃烧速率随着密度的降低缓慢上升,表明高阻燃剂含量能有效抑制复合泡沫燃烧,即使在低密度下仍可以保持较好的阻燃性能。



(a) 极限氧指数



(b) 水平燃烧速率

图 13 不同密度共混物的极限氧指数和水平燃烧速率

Fig. 13 LOI of blends and horizontal burning rate with different density

在相同的阻燃剂添加量下,复配阻燃剂体系的水平燃烧速率均低于单一阻燃剂体系。其中,MPPO-8P4A的水平燃烧速率显著低于MPPO-4P8A,再次说明气相阻燃为主、凝聚相阻燃为辅的阻燃机制更适用于低密度复合泡沫阻燃性能的提升。

除密度低于 100 kg/m^3 的 MPPO 样品出现滴落现象外,其余泡沫均未发生滴落现象。熔滴现象与复合泡沫的炭层温度密切相关。致密炭层或膨胀型炭层能够有效地抑制热量传递并降低炭层温度,从而显著减少熔融态聚合物的产生,抑制熔滴的形成。随着密度的降低 MPPO 复合泡沫炭层温度的变化情况如图 14(a) 所示。随着密度的降低,炭层逐渐不连续导致其无法有效阻止热量传递,从而使炭层最高温(T_{MAX})和平均温度(T_{AVG})升高,这一现象与 Chen 等^[13]在研究多孔聚合物热降解时观察到的规律一致。密度为 100 kg/m^3 的 MPPO 复合泡沫炭层质量差导致炭层温度高,所以产生如图 13(b)所示中标记的熔滴现象。在相同密度下,MPPO 共混物复合泡沫 T_{MAX} 和 T_{AVG} (图 14(b))与前文热释放速率的规律一致,这归因于膨胀型炭层的形成。说明即使在低密度下,膨胀型炭层仍可有效地抑制热释放

速率从而改善滴落现象。

3 结论

本研究通过将 PX220 和 ADP 复配构建气-凝协效阻燃体系,以改善中高发泡倍率下 MPPO 复合泡沫的阻燃性能与发泡倍率。实验结果表明, PX220 与 ADP 的复配阻燃体系表现出显著的气相为主凝聚相为辅的协效阻燃效应。含复配阻燃剂的未发泡样品极限氧指数均高于单一阻燃体系,其热释放速率也得到良好的控制。此外,复配体系熔体强度适中,泡孔得以充分生长,同时支撑能力强,因此其发泡倍率高于单一体系。密度为 $150 \sim 300 \text{ kg/m}^3$ 的 MPPO-8P4A 和 MPPO-4P8A 复合泡沫极限氧指数均高于 25%;密度为 300 kg/m^3 的 MPPO-8P4A 复合泡沫通过水平燃烧测试 HF-1 级,同时复配阻燃剂有效降低了复合泡沫的热释放速率,从而改善了熔滴现象。虽然本研究制备了具有优异阻燃性能的中高倍率聚苯醚/聚苯乙烯复合泡沫,但在长期使用中仍需考虑材料耐老化性能,需后续实验验证以全面评估其实际应用稳定性。

参考文献:

- [1] ROBESON L. Historical perspective of advances in the science and technology of polymer blends[J]. *Polymers*, 2014, 6(5): 1251-1265.
- [2] ZHAI W T, LI D, HANG P K. Influences of high-impact polystyrene loading on the foaming behavior and flame-retardant properties of polyphenylene oxide composites blown with CO_2 [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(13): 50122.
- [3] CHEN L, YANG Z Y, REN Y Y, et al. Fourier transform infrared spectroscopy-thermogravimetry analysis of the thermal decomposition mechanism of an effective flame retardant, hydroquinone bis(di-2-methylphenyl phosphate) [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 73(4): 927-939.
- [4] 王金泳, 王兴旺. 无卤阻燃剂二乙基次磷酸铝的热降解和阻燃机理[J]. *中国塑料*, 2019, 33(2): 82-85, 130.
WANG J Y, WANG X W. Study on thermal degradation and flame retardant mechanisms of aluminum diethylphosphinate[J]. *China Plastics*, 2019, 33(2): 82-85, 130. (in Chinese)
- [5] WANG T, XU J, ZHAN Y J, et al. Eco-friendly and facile integrated intumescent polyelectrolyte complex coating with universal flame retardancy and smoke suppression for cotton and its blending fabrics[J]. *ACS Sustainable Chem-*

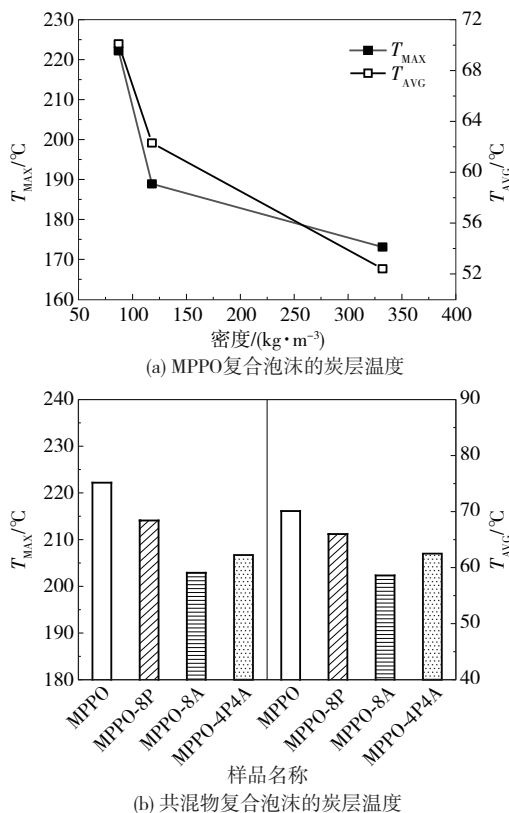


图 14 MPPO 和共混物复合泡沫的炭层温度

Fig. 14 Char layer temperature of the composite foam of MPPO and blends

- istry & Engineering, 2023, 11(12):4838–4849.
- [6] MOHD SABEE M M S, ITAM Z, BEDDU S, et al. Flame retardant coatings: additives, binders and fillers [J]. *Polymers*, 2022, 14(14):2911.
- [7] ETXEBERRIA A L, DREYER J A H, ROBSON J, et al. Quantification of pore size and shape distributions in intumescent coating chars using image processing and pore-identification algorithms: effects of heating rate [J]. *Fire and Materials*, 2025, 49(4):487–506.
- [8] LU W M, YE J W, ZHU L H, et al. Intumescent flame retardant mechanism of lignosulfonate as a char forming agent in rigid polyurethane foam [J]. *Polymers*, 2021, 13(10): 1585.
- [9] 杨吉, 张永航, 范娟娟, 等. 聚磷酸酯阻燃剂复配蒙脱土及聚磷酸铵对环氧树脂阻燃性能的影响 [J]. *中国科学: 化学*, 2020, 50(4): 489–497.
- YANG J, ZHANG Y H, FAN J J, et al. Effect of polyphosphate flame retardant compounded montmorillonite and ammonium polyphosphate on flame retardancy of epoxy resin [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2020, 50(4): 489–497. (in Chinese)
- [10] LEE S H, LEE S G, LEE J S, et al. Understanding the flame retardant mechanism of intumescent flame retardant on improving the fire safety of rigid polyurethane foam [J]. *Polymers*, 2022, 14(22):4904.
- [11] ZHAI W T, LEUUG S N, WANG L, et al. Preparation of microcellular poly (ethylene-co-octene) rubber foam with supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(4): 1994–2004.
- [12] WANG J J, REN Q, ZHENG W G, et al. Improved flame-retardant properties of poly (lactic acid) foams using starch as a natural charring agent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4): 1422–1430.
- [13] CHEN H B, SHEN P, CHEN M J, et al. Highly efficient flame retardant polyurethane foam with alginate/clay aerogel coating [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(47):32557–32564.

A phosphorus-phosphorus synergistic flame-retardant system for poly(phenylene ether)/polystyrene composite foams

YANG YuXuan ZHAI YuJiao ZHANG Jing SHI FengHao HE YaDong XIN ChunLing*

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Traditional liquid condensed-phase flame retardants struggle to prepare polyphenylene oxide/polystyrene (PPO/PS) composite foams with high expansion ratios and excellent flame-retardant properties. To address this problem this study investigates the effect of the synergistic flame-retardant mechanism of two solid phosphorus-based flame retardants on the flame-retardant performance of PPO/PS, fabricated using CO₂/ethanol composite foaming technology. The results show that the phosphorus-based compound flame-retardant system exhibits a significant synergistic flame-retardant effect dominated by the gas phase and supplemented by the condensed phase. For unfoamed samples, the maximum limiting oxygen index (LOI) of the sample containing the compound flame retardant reaches 35.8%, which is 4.2% higher than that of the single flame-retardant system, whilst its heat release rate (HRR) remains relatively balanced. The compound flame retardant maintains moderate melt strength, enabling the preparation of composite foams with higher expansion ratios than those obtained with the single flame-retardant system via temperature-rise foaming technology. For a 12% flame retardant addition, the maximum expansion ratio of the compound flame-retardant system increased 16.8-fold. For foamed samples, the LOI values of composite foams with densities greater than 150 kg/m³ are all above 25%; the composite foam with a density of 300 kg/m³ passes the HF-1 grade in the horizontal burning test. Additionally, the compound flame retardant effectively reduces the HRR of the composite foam, thereby improving the dripping phenomenon.

Key words: polyphenylene ether; phosphorus-phosphorus synergistic flame-retardant system; synergistic flame retardant effect

(责任编辑:李 蕾)