

新型阻燃低密度聚乙烯材料的制备及性能研究

聂士斌¹, 张明旭³, 胡源², 袁树杰¹, 蔡峰¹

- (1. 煤与瓦斯共采实验室, 安徽理工大学能源与安全学院, 安徽淮南 232001;
2. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 安徽合肥 230026;
3. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南 232001)

摘要:为了改善传统膨胀阻燃材料耐水性差的问题,将一种新型大分子三嗪系成炭剂(CFA)与包裹聚磷酸铵(MCAPP)复配,通过熔融共混法制备新型无卤膨胀阻燃低密度聚乙烯复合材料(LDPE),并研究成炭剂CFA与MCAPP组成的膨胀阻燃剂对LDPE的阻燃性能、热性能以及耐水性能的影响,探求CFA与MCAPP之间的最佳复配比例.实验结果表明,当CFA与MCAPP的比例为1:3时,此种新型无卤膨胀阻燃低密度聚乙烯复合材料具有优良的阻燃性能、热稳定性能以及耐水性能.

关键词:低密度聚乙烯;阻燃;耐水性能;膨胀阻燃剂

中图分类号:X932 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2011.10.010

Preparation and properties of novel flame retardant low-density polyethylene composites

NIE Shibin¹, ZHANG Mingxu³, HU Yuan², YUAN Shujie¹, CAI Feng¹

- (1. Key Laboratory of Coal Mine Safety and Efficient Exploitation of Ministry of Education, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;
2. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: To improve the poor water resistant property of traditional intumescent flame retardant materials, a novel intumescent flame retardant low-density polyethylene (LDPE) composites were prepared based on a novel char forming agent (CFA) and microencapsulated ammonium polyphosphate (MCAPP). The synergistic effect between CFA and MCAPP on the flame retardant property, the thermal stability, and the water resistance property of flame retardant LDPE composites were investigated to ensure the best CFA/MAPP ratio. The results show that when the ratio of CFA/MAPP is 1 : 3, the flame retardant LDPE composites show excellent flame retardant properties, thermal stability and water resistant property.

Key words: polypropylene; intumescent; flame retardant; microencapsulation

收稿日期:2011-04-15;修回日期:2011-07-31

基金项目:安徽理工大学人才引进基金(2010YB009),中国科学技术大学火灾国家重点实验室开放课题(HZ2010-KF05)资助.

作者简介:聂士斌,男,1983年生,博士/讲师.研究方向:阻燃聚合物材料的制备及其性能研究. E-mail:nsb@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:胡源,博士/教授. E-mail:yuanhu@ustc.edu.cn

0 引言

低密度聚乙烯 (LDPE) 材料具有耐化学腐蚀、耐油、重量轻等优点, 其应用已经遍及国民经济的各个领域和人民生活各个方面, 可以用来做输送管道、电线电缆和建筑材料等, 但因其易于燃烧, 所以 LDPE 材料具有火灾危险性. 为了降低 LDPE 材料的火灾危险性, 预防火灾的发生, 必须对其进行阻燃处理. 目前 LDPE 材料的阻燃改性一般采用的是卤系阻燃剂和氢氧化物阻燃剂, 但含卤阻燃剂在阻燃过程中会释放出大量含卤毒性气体, 而氢氧化物阻燃剂如氢氧化镁、氢氧化铝等由于添加量比较大, 所以会严重恶化基体本身的力学性能, 因此开发高效无毒的无卤阻燃技术已是近年来阻燃领域的发展趋势.

膨胀阻燃体系具有阻燃效率高、不含卤素、无毒等优点, 成为阻燃领域的重要研究方向, 具有巨大的应用和发展前景. 传统膨胀阻燃剂主要以聚磷酸铵 (APP) 和季戊四醇 (PER) 为基本组分, 由 APP 与 PER 组成的膨胀体系具有优异的阻燃性能, 然而 APP 在水中易分解, PER 易溶于水, 因此由 APP 与 PER 组成的膨胀阻燃体系的耐水性相对较差, 从而严重影响了膨胀阻燃体系的应用范围. 为解决阻燃剂耐水问题, 一种有效的解决方案就是采用微胶囊包裹阻燃剂技术. 通过将阻燃剂微胶囊化处理可避免阻燃剂直接与水接触, 从而有效阻止水对其侵蚀. 研究表明通过对 APP 微胶囊包裹处理后, 可以赋予其优异的耐水性, 并改善其加工性能, 扩大其应用范围^[1-3]. Ni 等^[3]将微胶囊化包裹后的 APP 用于聚氨酯中, 并研究所制备材料的阻燃性, 结果表明添加 30% (质量分数) 包裹 APP 的聚氨酯即使在 75 °C 水中处理 7 d 后仍可通过 UL-94 V-0 燃烧等级测试. 另一种克服上述缺点的方法是合成耐水性好的新型阻燃剂. 目前利用成炭性好的三嗪类及其衍生物合成的大分子成炭剂引起了研究者的关注, 并取得了广泛的应用, 研究表明此种大分子成炭剂, 对提高材料的阻燃性能、耐水性能作用显著^[4-9].

本文将一种三嗪类衍生物大分子作为成炭剂 (CFA) 与密胺包裹后的聚磷酸铵 (MCAPP) 复配应用到 LDPE 基体中, 制备新型膨胀阻燃 LDPE 材料, 并研究成炭剂 CFA 与 MCAPP 组成的膨胀阻燃剂对 LDPE 的阻燃性能、热性能以及耐水性能的影响, 探求 CFA 与 MCAPP 之间的最佳复配比例.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

低密度聚乙烯 (LDPE), 购买于扬子石化股份公司; 三聚氰胺-甲醛树脂包裹的聚磷酸铵 (MCAPP) 由芜湖科炎公司友好提供, 其中质量配比为 1:10 (三聚氰胺-甲醛: 聚磷酸铵); CFA 由中国科学技术大学火灾国家重点实验室提供, 其结构式如图 1 所示.

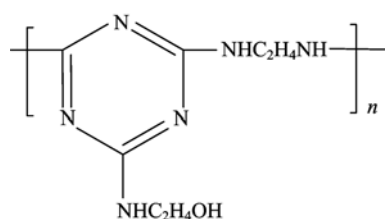


图 1 CFA 的化学结构图

Fig. 1 The structure of CFA

1.2 新型无卤膨胀阻燃 LDPE 复合材料的制备方法

实验前将所需要的原料在干燥箱中 80 °C 处理 12 h 以上, 然后采用小型密炼机, 在 160 °C 温度范围内通过熔融共混 15 min 制备新型无卤膨胀阻燃 LDPE 复合材料. 材料组成如表 1 所示.

表 1 新型无卤膨胀阻燃 LDPE 复合材料组成和 UL-94 测试结果 (MCAPP 与 CFA 含量为质量分数)

Tab. 1 The composition (mass fraction) and UL-94 result of novel intumescent flame retardant LDPE composites

sample	LDPE	PE-MA	MCAPP/%	CFA/%	UL-94
LDPE0	92	8			
LDPE1	62	8	30		燃烧
LDPE2	62	8		30	燃烧
LDPE3	62	8	22.5	7.5	V-0
LDPE4	62	8	20	10	V-0
LDPE5	62	8	15	15	燃烧
LDPE6	62	8	10	20	燃烧

1.3 性能测试方法

(I) 热失重分析 (TGA) 试验

采用美国 TA 公司生产的 Q5000IR 型热重分析仪进行热分析测试, 气氛为空气, 气体流量为 25 mm³/min, 温度范围从室温到 700 °C, 升温速率为 10 °C/min, 样品量为 10 mg 左右.

(II) 热重红外联用分析 (TG-IR)

将热重分析仪与红外分析仪 (MAGNA-IR 750, Nicolet Instrument Corporation, USA) 用气体

传送管连接,该仪器主要用于实时分析样品在热解过程中释放出的气体成分.在测试的过程中为防止气体的冷凝,分别将气体池的温度设置为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,传送管的温度设置为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$.为了准确的分析样品的热降解过程,热解是在氮气的条件下进行的,载气的流速为 55 mL/min .

(III) 极限氧指数(LOI)

LOI按 ASTM D2863-77 标准在 HC-2 型氧指数仪上测试,样条尺寸为 $100\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$.

(IV) UL94 垂直燃烧测试

在 CFZ-2 型水平垂直燃烧测定仪(江宁分析仪器厂)内,按照 ASTM D3801-1996 标准,对垂直放置的样条($100\text{ mm}\times 12.7\text{ mm}\times 3\text{ mm}$)的底端分别施加两次火焰 10 s 后记录燃烧现象,对材料进行燃烧评定.

(V) 扫描电子显微镜(SEM)

在中国上海光学技术研究院生产的 DXS-10 上进行测试,样品在测试前均需要进行蒸金处理.

2 结果与讨论

2.1 阻燃 LDPE 复合材料阻燃性能和耐水性能的研究

新型膨胀阻燃 LDPE 复合材料的氧指数和垂直燃烧测试结果如图 2 所示. MCAPP 和 CFA 复配后在保持阻燃剂添加量 30% (质量分数)不变的情况下, CFA 的添加量为 7.5% (质量分数)和 10% (质量分数)时,材料的 LOI 值分别为 27.0 和 26.0 ,然而 CFA 的含量达到 20% (质量分数)时,阻燃 LDPE 复合材料的 LOI 值明显降低,仅为 23.5 . LOI 测试结果表明,阻燃 LDPE 复合材料的 LOI 值随着 CFA 的含量增加而减少.从表 1 中可以看出,阻燃剂总填充量为 30% (质量分数),在单独添加 CFA 或者是 MCAPP 的情况下,阻燃 LDPE 复合材料均达不到任何阻燃级别; CFA/MCAPP 的质量比例在 $1:2\sim 1:3$ 之间时,阻燃 LDPE 复合材料均能够达到 UL-94 V-0 级;而 CFA/MCAPP 比例超过 $1:2$ 时,阻燃 LDPE 复合材料达不到 UL-94 测试的任何级别.说明 CFA 与 MCAPP 之间具有阻燃协效作用,并且二者比例对阻燃效果有重要影响. LOI 和 UL-94 测试结果表明,当 CFA 与 MCAPP 比例为 $1:3$ 时,体系具有最佳的阻燃效果.

将样品 LDPE3 和 LDPE4 阻燃复合材料在

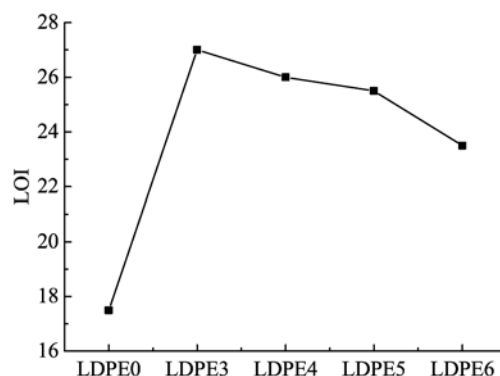


图 2 阻燃 LDPE 复合材料 LOI 测试结果

Fig. 2 The LOI result of flame retardant LDPE composites

$70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中处理不同时间,然后评估它们的阻燃性能,研究热水处理对新型膨胀阻燃 LDPE 复合材料垂直燃烧级别的影响. UL-94 结果表明, CFA/MCAPP 比例为 $1:2$ 和 $1:3$ 时,样品经过热水处理 168 h 后仍然能够达到 UL94 V-0 级,说明此种新型阻燃 LDPE 复合材料具有优异的耐水性能.

2.2 阻燃 LDPE 复合材料热性能研究

图 3 为纯 LDPE 和阻燃 LDPE 复合材料的热分析曲线.与纯 LDPE 相比, LDPE 复合材料在 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前的热稳定性较差.出现这种情况可能是由于阻燃剂的部分分解,释放出小分子等导致,这种失重有利于先期形成稳定炭层,从而阻止聚合物基体的进一步热解.在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,阻燃 LDPE 复合材料表现出更高的热稳定性,在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时大约有 20% (质量分数)的成炭量,而纯 LDPE 几乎没有成炭.即使在温度高达 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, LDPE 复合材料(CFA/MCAPP 质量比为 $2:1$)的残炭量依然有 16.3% (质量分数). CFA/MCAPP 的比例也影响 LDPE 复

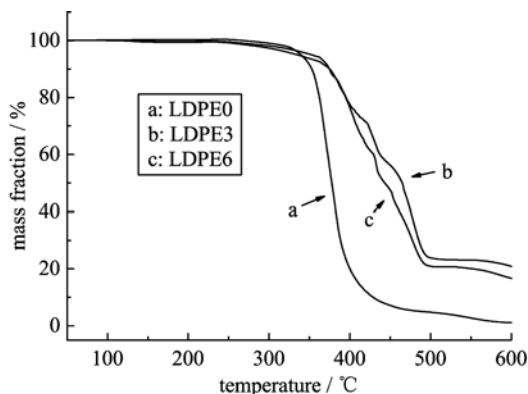


图 3 纯 LDPE 和阻燃 LDPE 复合材料的热分析曲线

Fig. 3 The TGA curves of pure LDPE and flame retardant LDPE composites

合材料的热解行为, LDPE/CFA/MCAPP(1:3)比 LDPE/CFA/MCAPP(2:1)具有更好的热稳定性, 阻燃 LDPE 复合材料(CFA/MCAPP 质量比为 1:3)的残炭量在 600 °C 时有 21.3%(质量分数), 说明 LDPE/CFA/MCAPP(1:3)体系在高温下能生成更稳定的炭层. 热重测试结果与 LOI 和 UL-94 测试结果相互吻合, 由于 LDPE/CFA/MCAPP(1:3)比 LDPE/CFA/MCAPP(2:1)生成了更稳定的炭层, 所以其阻燃效果也比 LDPE/CFA/MCAPP(2:1)好.

TG-IR 联用技术用来分析以上体系热解过程的气体产物. 图 4 是样品 LDPE3 热分解气相产物三维 TG-IR 图谱. 此图中给出了在不同时间变化的挥发性分解产物的 IR 图谱.

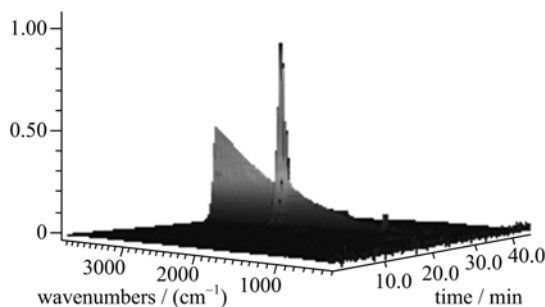


图 4 LDPE3 热分解气相产物三维 TG-IR 图谱

Fig. 4 The 3D TG-IR spectra of gas phase in the thermal degradation products of LDPE3 composite

一些小分子气体物种(如 H_2O , NH_3 , 饱和烃, 不饱和烃等)很容易由它们的特征吸收鉴别出来: 饱和烃($2950\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 和 $1515\sim 1370\text{ cm}^{-1}$), 不饱和烃(3076 cm^{-1} 和 890 cm^{-1}), H_2O ($3400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$), NH_3 (927 cm^{-1})^[10]. 为了更清楚地了解生成产物的变化, 将饱和烃、不饱和烃、 H_2O 和 NH_3 特征峰吸收强度与时间之间的关系列于图 5. NH_3 的特征峰在 20.1 min 先出现一个峰值, 然后在 29.5 min 又出现一个峰值. 这种现象的原因可能是: MCAPP 在大约 280 °C 左右释放出 NH_3 形成聚磷酸, 然而随着温度的升高聚磷酸之间会发生进一步的反应, 并且磷酸盐会进一步分解, 所以在高温下会持续放出 NH_3 . 这些小的挥发性气体对生成膨胀型炭层非常重要, 在燃烧时可引起炭层膨胀并稀释氧气和易燃气体. 从图 5 可知饱和烃和不饱和烃特征峰强度逐渐增加, 在 23.8 min 出现峰值. 同时研究表明, 在最大热失重速率时 LDPE3 释放的挥发性产物主要是饱和烃、不饱和烃、 H_2O 和 NH_3 等.

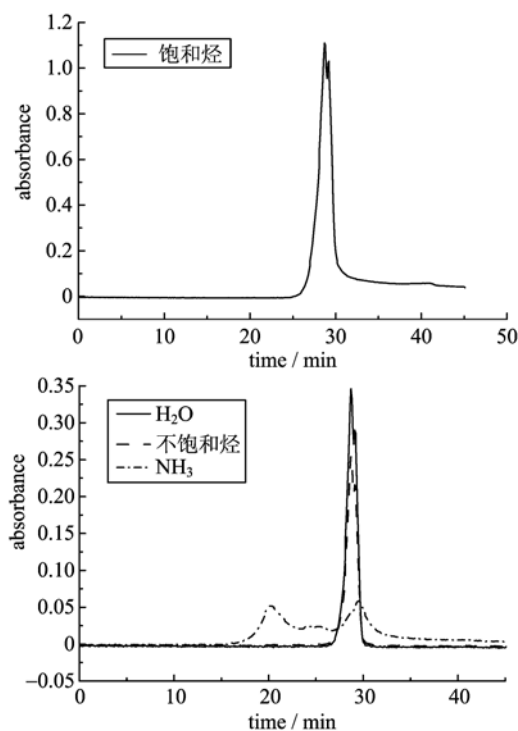


图 5 饱和烃、不饱和烃、 H_2O 和 NH_3 特征峰吸收强度与时间之间的关系

Fig. 5 The relationship between intensity of characteristic peak and time for volatilized unsaturated alkane, H_2O , NH_3 and saturated hydrocarbons

2.3 阻燃 LDPE 复合材料的炭层的研究

膨胀阻燃剂在燃烧过程中生成膨胀炭层阻止热量传输, 隔绝氧气以及可燃气体的释放, 因此炭层的质量极为重要.

图 6 为 LOI 试验中燃烧后残余炭层的扫描电镜照片, 通过分析炭层有助于解释新型膨胀阻燃 LDPE 材料阻燃性能的差异. CFA 和 MCAPP 以 1:3 比例混合(图 6(a))加入 LDPE 后, 可观察到一个典型的泡状膨胀炭层, 这种炭层在聚合物着火过

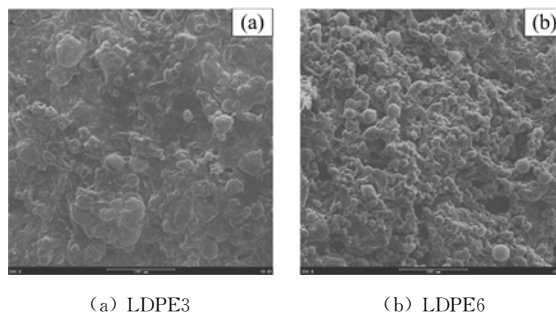


图 6 氧指数试验中燃烧后残余炭层的扫描电镜照片:

Fig. 6 SEM photographs of outer surface of the chars after LOI test

程中能有效阻隔热量、可燃气体、自由基的传递并且也不易破裂,从而降低基体的质量损失速率,提高材料的阻燃性. CFA/MCAPP 比例为 2 : 1 时(图 6 (b)),炭层蓬松并且表面出现较大孔洞,所以阻燃效果相比 CFA/MCAPP(1 : 3)体系有所下降. 因此阻燃体系中 MCAPP 与 CFA 含量的变化影响整个体系的阻燃性能. MCAPP 含量较少,由于酸源较少,导致形成的炭层比较疏松,如果 CFA 的含量较少,也形成不了膨胀炭层,所以 MCAPP 与 CFA 的含量必须保持在合适的比例才能使体系达到最佳的阻燃效果. SEM 结果一步解释了体系之间阻燃性能差异的原因.

3 结论

将密胺包裹后的聚磷酸铵(MCAPP)与大分子三嗪类衍生物成炭剂(CFA)复配添加到 LDPE 基体当中,制备新型膨胀阻燃 LDPE 复合材料,并研究材料的阻燃性能、热稳定性和耐水性能. 通过此研究,我们希望为未来设计综合性能优越的阻燃体系提供理论指导和实验基础.

(I) 当阻燃剂添加量为 30%(质量分数)时, CFA 与 MCAPP 以适当比例复配后体系的阻燃性能显著提高, PP/CFA/MCAPP(CFA/MCAPP 质量比为 1 : 3)体系的 LOI 值可达到 27.0,并且能通过 UL-94 V-0 级别测试. 随着 CFA 含量的增加,材料的阻燃性能反而有所下降.

(II) 耐水性研究表明,当含 CFA/MCAPP 比例为 1 : 3 和 1 : 2 时,样品经过 70 °C 热水处理 168 h 后仍然能够达到 UL-94 V-0 级,表明阻燃 LDPE 复合材料具有优异的耐水性能.

(III) 研究表明 CFA/MCAPP 之间存在协效效应, CFA/MCAPP 的比例对材料热稳定性和阻燃性能具有重要影响. 只有 CFA 与 MCAPP 以合适比例复配,体系才能形成致密、稳定的炭层. 经研究表明, CFA 与 MCAPP 的比例为 1 : 3 时,体系能达到最佳的阻燃性能和热稳定性能.

参考文献(References)

- [1] Wu Kun, Song Lei, Wang Zhengzhou, et al. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with PVA-melamine-formaldehyde resin and its flame retardance in polypropylene [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(12): 1 914-1 921.
- [2] Ni Jianxiong, Song Lei, Hu Yuan, et al. Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell by in situ polymerization and its flame retardance in polyurethane [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20(12): 999-1 005.
- [3] Ni Jianxiong, Tai Qilong, Lu Hongdian, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polyurethane [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(6): 392-400.
- [4] Bai Peng, Li Bin, Gao Suliang. Investigation on flame retardancy and antidripping of new intumescent flame retardant polypropylene film [J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2010, 18: 495-502.
- [5] Hu Xiaoping, Li Yalan, Wang Yuzhong. Synergistic effect of the charring agent on the thermal and flame retardant properties of polyethylene [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289: 208-212.
- [6] Horacek H, Grabner R. Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 54(3): 205-215.
- [7] Li Bin, He Jia, Guan Limin, et al. A novel intumescent flame-retardant system for flame-retarded LLDPE/EVA composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(6): 3 626-3 635.
- [8] Li Bin, Xu Miaojun. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(6): 1 380-1 386.
- [9] Nie Shibin, Hu Yuan, Song Lei, et al. Synergistic effect between a char forming agent (CFA) and microencapsulated ammonium polyphosphate on the thermal and flame retardant properties of polypropylene [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19: 1 077-1 083.
- [10] Wu Kun, Hu Yuan, Song Lei, et al. Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant starch-based biodegradable composites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48: 3 150-3 157.

[1] Wu Kun, Song Lei, Wang Zhengzhou, et al. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with