

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.003

ZDP / 纳米 Al_2O_3 阻燃改性 PET 挤出发泡材料的研制

高亮¹,葛宇凯¹,许志美¹,刘涛¹,赵玲^{1,2}

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237; 2. 新疆大学化学化工学院,乌鲁木齐 830046)

摘要:以二乙基次磷酸锌(ZDP)为阻燃剂, nano- Al_2O_3 为协效剂,采用共混法制备阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),并通过超临界 CO_2 进行挤出发泡制备阻燃 PET 发泡材料。使用极限氧指数(LOI)、热重分析和剪切流变行为表征材料阻燃性能与可发泡性,并通过扫描电子显微镜观测发泡材料的结构形貌与燃烧炭层形貌。结果表明,当 ZDP 质量分数为 7.5%, nano- Al_2O_3 质量分数为 1% 时, PET 材料 LOI 值提高到 28.6%, 挤出发泡后的 LOI 值为 27.9%, 发泡倍率达到 4.23 倍, 平均泡孔直径为 106 μm , 泡孔密度为 6.23×10^6 个/ cm^3 。nano- Al_2O_3 与 ZDP 具有明显的协效作用, nano- Al_2O_3 的加入显著改变了体系的热降解行为, 残炭率明显提高。流变结果显示加入质量分数为 7.5% 的 ZDP 和 1% 的 nano- Al_2O_3 后, 阻燃 PET 损耗因子在流变场的低频区接近于 1, 且低于纯 PET, 挤出发泡结果也表明该材料具有熔融可发泡性, 且燃烧后的炭层形貌比较致密稳定。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯; 二乙基次磷酸锌; 纳米三氧化二铝; 协效阻燃; 挤出发泡

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0014-08

Development of ZDP / nano- Al_2O_3 Flame Retardant Modified PET Extrusion Foaming Material

Gao Liang¹, Ge Yukai¹, Xu Zhimei¹, Liu Tao¹, Zhao Ling^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Xin Jiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Flame retardant poly(ethylene terephthalate) (PET) was modified by blending method with zinc diethylphosphite (ZDP) as flame retardant and nano- Al_2O_3 as synergistic agent, and flame retardant PET foaming materials were prepared by extrusion foaming with supercritical CO_2 . The limiting oxygen index (LOI), thermogravimetric analysis and shear rheological behavior were investigated to characterize flame retardant properties and foaming ability and scanning electron microscopy was used to observe the morphology of the foamed cells and the burning carbon layer. The results show that when the mass fraction of flame retardant ZDP is 7.5% and nano- Al_2O_3 is 1%, the LOI value of the PET sample increases to 28.6%, after extrusion foaming, the LOI value is 27.9%, expansion ratio reaches 4.23 times, average pore diameter is 106 μm and pore density is 6.23×10^6 cell/ cm^3 . Nano- Al_2O_3 and ZDP have obvious synergistic effect, the addition of nano- Al_2O_3 changes the thermal degradation behavior of the system, and increases the carbon residue rate obviously. The rheological analysis shows that the loss factor of the system is close to 1 in the low frequency region of the rheological field and lower than pure PET after adding 7.5% ZDP and 1% nano- Al_2O_3 . The extrusion foaming results also show that the system has melting foamability, and the morphology of the burned carbon layer is compact and stable.

Keywords: poly(ethylene terephthalate); zinc diethylphosphinate; nano- Al_2O_3 ; synergistic flame retardancy; extrusion foaming

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)发泡材料具有价廉、耐化学药品、熔体流动性好、力学性能优良、可回收等优点,已广泛应用于风电、汽车、船舶、航空航天、建筑、食品包装等领域^[1]。但 PET 的极限氧

指数(LOI)只有 22%,属于易燃材料,其发泡制品更易燃烧,一定程度上限制了其在工业上的应用^[2-3]。PET 阻燃改性的方法有共混法^[4]与共聚反应法^[5-6],其中共混法由于具有低成本、能够连续生产等

通讯作者: 许志美,教授,工学博士,主要研究方向为超临界流体发泡聚合物工程化基础研究 E-mail: zhmxu@ecust.edu.cn.

收稿日期: 2019-03-27

引用格式: 高亮,葛宇凯,许志美,等. ZDP / 纳米 Al_2O_3 阻燃改性 PET 挤出发泡材料的研制[J]. 工程塑料应用,2019,47(7): 14-21.

Gao Liang, Ge Yukai, Xu Zhimei, et al. Development of ZDP / nano- Al_2O_3 flame retardant modified PET extrusion foaming material[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 14-21.

优点,成为了制备阻燃 PET 的主流。常规阻燃 PET 阻燃剂含量较高,熔体强度下降严重,无法用于泡沫材料的制备,而通过长链支化改性 PET,虽然能够提高 PET 的熔体强度,却不具有很好的阻燃效果^[7-9],因此,研究利用共混法制备可发泡的阻燃 PET 具有重要意义。

目前 PET 中应用最为广泛的添加型阻燃剂是磷酸盐类,化学式为 $[\text{R}_1\text{R}_2\text{POO}]_n^{-1}\text{M}^{n+}$, R_1 和 R_2 为烷基或者芳香基, M^{n+} 为离子,磷酸盐作为一种新型的磷阻燃剂,具有很强的阻燃活性。王良等^[10]利用合成的 2-丙酸钠苯基次磷酸钠 (CEPP-Na) 与 PET 共混,当 CEPP-Na 的质量分数为 15% 时,阻燃 PET 的 LOI 为 28.5%,但由于阻燃剂含量高,无法用于制备发泡材料。A. Laachachi 等^[11]研究了 TiO_2 , Al_2O_3 等纳米金属氧化物对聚对苯二甲酸丁二酯/二乙基次磷酸锌 (ZDP) 阻燃性能的影响,结果表明 Al_2O_3 提高了炭质在凝聚相中强度。李驰祥等^[12]研究了 nano- CaCO_3 /聚磷酸铵/三聚氰胺/季戊四醇对聚丙烯发泡行为的影响,研究发现 nano- CaCO_3 能够有效地增加复合材料阻燃性能,并使泡孔结构更加规整。金属化合物纳米颗粒与磷酸盐有明显的协效作用,能够促进 PET 在燃烧的过程中形成稳定的炭层,从而提高磷酸盐的阻燃效率^[11,13-16],同时由于纳米粒子的协效作用,可减少阻燃剂的添加量从而使阻燃剂能够更好地分散在聚合物内部,进而减缓 PET 熔体强度的下降^[17],提高其熔体发泡性。

然而,现已报道的文献研究主要侧重于磷酸盐与纳米颗粒改性 PET 阻燃方面的工作,并没有对其熔融可发泡性进行研究。ZDP 具有高磷含量,在凝聚相与气相均具有阻燃效果^[18-19],对聚酯拉伸强度影响偏小^[20],在 nano- Al_2O_3 协效作用下,能够制备可发泡的阻燃 PET 材料。基于上述,笔者以 ZDP 作为阻燃剂, nano- Al_2O_3 为协效剂,采用共混法制备阻燃 PET,并通过 LOI 法与热重 (TG) 法进行阻燃分析,使用流变仪分析阻燃 PET 体系的可发泡性,并通过超临界 CO_2 进行挤出发泡实验,制备阻燃 PET 发泡材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET: 特性黏度 1.03 dL/g, 熔点 244.27℃, 熔体流动速率 4 g/10 min (250℃, 2.16 kg), 上海石油化工股份有限公司;

ZDP: 熔融温度为 215.6℃, 磷质量分数为

19.5%~21.0%, 青岛欧普瑞新材料有限公司;

nano- Al_2O_3 : 纯度 99.9%, α 相, 亲油型, 粒径 40 nm 左右, 上海阿拉丁试剂有限公司;

CO_2 : 纯度 99.9%, 液化空气 (中国) 投资有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰恩特有限公司;

单螺杆挤出发泡机: 口模直径为 1 mm, 螺杆直径为 50 mm, 长径比为 45, 自制;

真空烘箱: DZG-6090 型, 上海森信实验仪器有限公司;

LOI 仪: BS ISO 4589-2 型, 英国 FTT 公司;

TG 分析仪: Q500 型, 美国 TA 公司;

流变测试仪: Mars III 型, 美国 Thermor Fisher 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Q45 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

将 PET 粒料与阻燃剂放入温度为 110℃ 的鼓风烘箱中干燥 12 h, 再将其转入温度为 120℃ 的真空烘箱中干燥 12 h。按一定比例称取 PET 和阻燃剂进行混合, 使用双螺杆挤出机进行挤出造粒, 得到不同阻燃剂配比的 PET/ZDP/nano- Al_2O_3 粒料。双螺杆各区温度分别为 220, 270, 270, 275, 270℃, 熔体温度 260℃, 进料口转速 20 r/min, 主机转速 300 r/min。

将制备的阻燃 PET 粒料使用上述干燥法去除造粒带入的水分, 采用自主研发的单螺杆挤出发泡机挤出发泡, 螺杆转速为 20 r/min, 进气压力为 10 MPa, 气流量为 1 mL/min, 各区间温度为 260, 270, 270, 270, 265, 265, 255℃。

1.4 测试与表征

(1) LOI 测试。

根据 GB/T 2406.2-2009, 利用 LOI 仪测量试样的 LOI 值, 未发泡试样采用模压成型机热压而成 (尺寸为 130 mm × 6.5 mm × 3 mm), 发泡试样为挤出发泡棒状试样 (尺寸为 $\varnothing 3$ mm × 130 mm), 每组试样 LOI 值测量至少 5 次。

(2) TG 测试。

通过 TG 分析仪表征 PET 阻燃材料热分解能力, 测试在 N_2 氛围下进行, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为 100~800℃。

(3) 流变特性测试。

在直径为 35 mm 平板的流变仪上进行剪切流变学测试,测试在温度为 270℃ 的 N₂ 氛围下进行,频率范围为 0.01 ~ 100 rad/s。

(4) 形貌表征分析。

采用 SEM 观察阻燃 PET 泡沫的微观泡孔形貌以及阻燃 PET 燃烧后的炭层形貌。

(5) 发泡倍率计算。

通过排水法测试发泡前后材料的密度,然后通过式 (1)、式 (2) 计算发泡倍率 R_v 。

$$\rho_u \text{ 或 } \rho_f = m_a \rho_w / (m_a - m_w) \quad (1)$$

$$R_v = \rho_u / \rho_f \quad (2)$$

式中: ρ_u ——发泡前材料的密度;

ρ_f ——发泡后材料的密度;

m_a ——材料在空气中的质量;

ρ_w ——水的密度;

m_w ——材料在水中的质量。

(6) 泡孔尺寸和泡孔密度计算。

使用 Image Pro Plus 图像处理软件分析 PET 发泡材料的 SEM 照片,得到可观测的发泡样品的泡孔孔径大小,利用式 (3) 计算平均泡孔直径 d_n 。

$$d_n = \sum d_i n_i / \sum n_i \quad (3)$$

式中: $\sum d_i n_i$ ——泡孔直径总长;

$\sum n_i$ ——泡孔总数量。

再通过式 (4) 计算得到泡孔密度 N_0 。

$$N_0 = [N / (W \times L)]^{3/2} \times R_v \quad (4)$$

式中: N ——SEM 照片中的泡孔数目;

W ——SEM 照片分析区域的宽度;

L ——SEM 照片分析区域的长度。

2 结果与讨论

2.1 不同阻燃剂配比的 PET 的 LOI 分析

表 1 为不同阻燃剂配比的 PET 的 LOI 测试结果 (仪器测量误差 $\pm 0.5\%$)。由表 1 可知,随着 ZDP 含量的不断增加, PET/ZDP 材料的 LOI 值先略有减小再显著增加。ZDP 在一定程度上会促进 PET 基材脱水成炭^[21],少量的 ZDP 对 PET 的成炭作用较小,在点火过程结束后,会产生大量不连续的炭层,随着熔滴一起滴落,导致产生二次燃烧现象,而当 ZDP 质量分数高于 2.5% 时,点火结束时火焰前端已经形成较为稳定的炭层,阻碍熔滴的形成,减缓火焰的蔓延,直到基材被熔融后,炭层慢慢下降才使得火焰下移,因此当 ZDP 的质量分数达到 2.5% 以上时, PET/ZDP 材料的 LOI 值才有一定的提高

^[20]。随着 ZDP 含量的增加, PET/ZDP 的 LOI 值不断提高,当 ZDP 质量分数为 7.5% 时, PET 复合材料的 LOI 值达到了 27.1%,达到难燃级别且没有熔滴产生,当 ZDP 质量分数达到 10% 时, LOI 值达到了 31.5%。

表 1 不同阻燃剂配比的 PET 的 LOI 值

材 料 ¹⁾	LOI	$\Delta \text{LOI}_{\text{exp}}$ ²⁾	是否滴落
PET	22.0		是
PET / 1A	22.1	0.1	是
PET / 2.5Z	21.7	-0.3	是
PET / 5Z	23.4	1.4	是
PET / 7.5Z	27.1	5.1	否
PET / 10Z	31.5	9.5	否
PET / 5Z / 1A	25.5	4.5	否
PET / 7.5Z / 1A	28.6	6.6	否
PET / 10Z / 1A	33.4	11.4	否
PET / 7.5Z / 2A	27.8	5.8	否
PET	21.5	-0.5	是
PET / 5Z	23.2	1.2	是
PET / 7.5Z	26.5	4.5	否
PET / 10Z	31.2	9.2	否
PET / 5Z / 1A	24.9	2.9	是
PET / 7.5Z / 1A	27.9	5.9	否
PET / 10Z / 1A	32.3	10.3	否

注: 1) Z 表示 ZDP, A 表示 nano-Al₂O₃, 两者前面的数字分别表示 ZDP 和 nano-Al₂O₃ 的质量分数 (%), 下同; 2) 表示不同阻燃剂配比的 PET 的 LOI 值与未发泡纯 PET 的 LOI 值的差值。

添加 nano-Al₂O₃ 后, 不同阻燃剂配比的 PET / ZDP / nano-Al₂O₃ 的 LOI 值得到进一步提高, 其按照如下顺序排列: PET / 10Z / 1A > PET / 7.5Z / 1A > PET / 7.5Z / 2A > PET / 5Z / 1A, LOI 值最高可以达到 33.4%, 但由表 1 发现当 nano-Al₂O₃ 质量分数增加到 2% 时, PET / 7.5Z / 2A 的 LOI 值低于 PET / 7.5Z / 1A 的 LOI 值, 这是因为 PET 在加热状态下易发生分子内重排生成酸酐基团化合物, 而 Al₂O₃ 可以促进酸酐物质脱羧形成芳香化合物并产生可燃的小分子, 增加聚合物表面可燃气体浓度, 当其用量较多时, 这种作用可能变得显著, 从而导致 LOI 值降低^[22]。

阻燃 PET 发泡材料的 LOI 值整体下降, 这是由于发泡材料受热面积比未发泡材料大, 增加了产生可燃小分子的速度, 导致 LOI 值降低。未加入 nano-Al₂O₃ 的 PET 材料, 发泡后只有 ZDP 质量分数为 10% 时, LOI 才能超过 27%, 而当添加 nano-Al₂O₃ 后, ZDP 质量分数为 7.5% 时, PET / 7.5Z / 1A 发泡材料的 LOI 仍能达到 27.9%, 符合工业对 PET 阻燃性能的要求。

2.2 热分解过程分析

选取 ZDP, nano-Al₂O₃, 以及表 1 中的 PET,

PET/1A, PET/7.5Z 与 PET/7.5Z/1A 体系作为研究对象,进行 TG 测试,结果如图 1 和表 2 所示。从图 1 与表 2 可以直观看出,在 PET 中加入 ZDP 后,残炭率由 14.42% 提高至 17.67%,当再加入 nano-Al₂O₃ 后,残炭率由之前的 17.67% 提高到 19.42%,残炭率有明显的提高;从热分解速率上来看,排列顺序如下: PET>PET/7.5Z>PET/7.5Z/1A,分解速率也有较为明显的降低。两者说明 nano-Al₂O₃ 与 ZDP 之间发生协同作用, nano-Al₂O₃ 促进了 ZDP 的成炭效果,提高了燃烧产物的成炭率,并减缓了热量的释放。

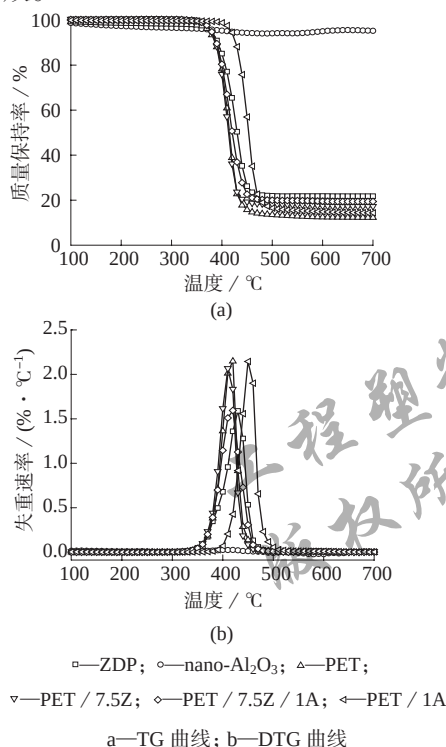


图 1 ZDP, nano-Al₂O₃, PET 及各阻燃 PET 复合材料在 N₂ 中的 TG-DTG 曲线

表 2 PET, ZDP 和各阻燃 PET 复合材料在 N₂ 中的热分解特性参数
(仪器测量误差 $\pm 0.1\%$, $\pm 1^\circ\text{C}$)

材 料	$T_{2\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	$R_{\max}/(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	CR _{700°C} / %
PET	394.05	416.80	2.16	14.42
ZDP	398.84	430.79	1.58	21.31
PET/7.5Z	390.02	413.75	2.06	17.67
PET/1A	427.52	450.40	2.14	15.72
PET/7.5Z/1A	389.42	420.12	1.59	19.42

注: $T_{2\%}$ 为失重 2% 时的温度; $T_{\max}$ 为失重速率最大时的温度; $R_{\max}$ 为最大失重速率; CR_{700°C} 为残炭率。

为了进一步探究 ZDP/nano-Al₂O₃ 在热分解过程中所发挥的作用,利用理论分析法计算 PET/7.5Z/1A 在热分解过程中的理论热分解曲线,并和实验数据进行对比,见图 2,理论热分解曲线的计算

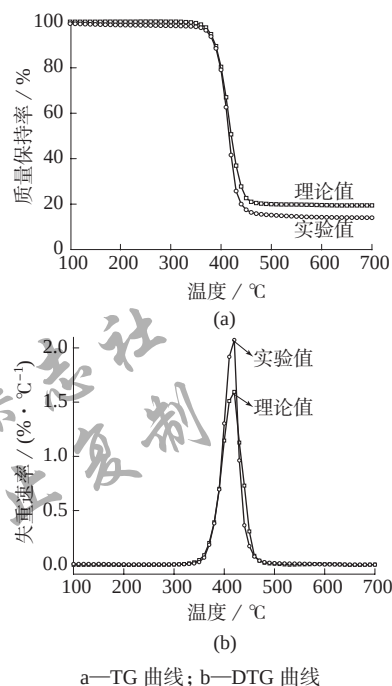
方法如式 (5) 所示^[23]。

$$W_{\text{cal}}(T) = \sum_{i=1}^n \chi_i W_i(T) \quad (5)$$

式中: χ_i ——化合物 i 所占比例;

$W_i(T)$ ——温度 T 时化合物 i 在 TG 中的质量保持率或者 DTG 中的失重速率;

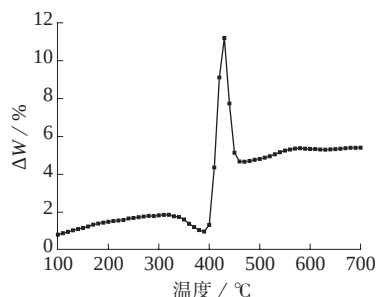
$W_{\text{cal}}(T)$ ——TG 的理论质量保持率或 DTG 的理论失重速率。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 2 PET/7.5Z/1A 的 TG-DTG 曲线理论值以及实验值

理论值为独立组分在温度 T 时的相应值的加和,没有考虑组分之间的相互作用,而在实际 PET/7.5Z/1A 体系中,组分之间如果有相互作用,两条曲线在某个温度 T 时,整个体系的值并不等于在温度 T 时各组分的值的加和。如果组分之前没有发生相互作用,那么理论值的曲线与实验的曲线应该完全重合。用 ΔW 来表示理论值与实验值的差值,不同温度下的 ΔW 的值如图 3 所示。如果 $\Delta W > 0$ 表明体系实验值高于理论值,说明 ZDP/nano-Al₂O₃ 能够促进成炭,减缓热量释放,反之则促进 PET 分解,如果没有作用, ΔW 应该等于 0。图 3 表明, ΔW 一直处于大于 0 的状态,说明 ZDP/nano-Al₂O₃ 在体系中一直处于促进成炭作用,当温度为 320°C 时, ΔW 为下降趋势,说明体系中 nano-Al₂O₃ 促进 PET 分解的速率大于 nano-Al₂O₃ 促进 ZDP 产生磷酸盐的速度,而当温度达到 390°C 时, ZDP/nano-Al₂O₃ 产生磷酸盐的能力开始增强形成较为稳定的炭层,抑制了 PET 的进一步分解,促进成炭,热稳定

图3 PET/7.5Z/1A体系在不同温度下的 ΔW

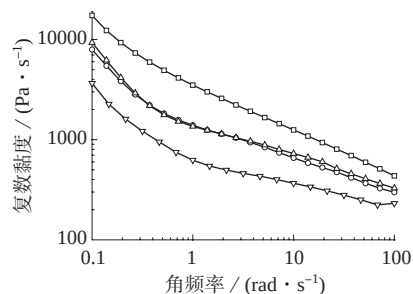
分析的结果与阻燃测试结果一致。

2.3 流变行为分析

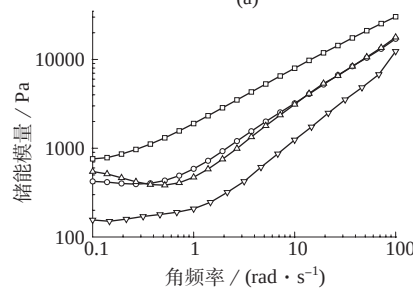
流变行为在聚合熔体发泡中起着及其重要的作用^[8],研究表明,聚合物的发泡性能与其黏弹性有密切的关系^[24],适用于熔体发泡的聚合物应具有中等的黏度和良好的弹性,在挤出机、注塑机和口模中的主要流动是剪切流动,对所选样品进行剪切流变分析。在PET/ZDP体系中,发泡材料只有ZDP质量分数为10%时,能够符合工业生产要求,但其因阻燃剂含量较高且分散不均,无法用于工业生产,因此针对PET/ZDP/nano- Al_2O_3 体系的可发泡性进行研究,选取表1中PET/5Z/1A, PET/7.5Z/1A与PET/10Z/1A这三组体系进行剪切流变分析。

图4为PET及阻燃PET复合材料复数黏度、储能模量、损耗模量、损耗因子与角频率的关系曲线。由图4a发现,随着角频率的增加,材料的复数黏度下降,表现出剪切变稀现象,呈现假塑性流体的特性。由图4b、图4c可以看出,材料的储能模量与损耗模量均随着角频率升高而升高,因为角频率增加,聚合物内部链段运动加快,一方面使松弛效应减弱,表现为弹性增大,储能模量变大,另一方面,内部摩擦与惯性力增加,需要克服的能量增加,损耗模量则会升高。加入ZDP/nano- Al_2O_3 体系,随着ZDP含量增加,材料的复数黏度、储能模量、损耗模量总体呈下降趋势,因为ZDP的柔韧性比PET大,少量的加入增加了体系的流动性,使整体的复数黏度、储能模量、损耗模量均下降,且ZDP在加热的情况下会有小分子产生^[25],不利于PET与阻燃剂之间的缠结作用,使弹性下降趋势变大。当阻燃剂体系为7.5Z/1A时,总体上看,材料的储能模量与损耗模量在高频段与低频段均大于PET/5Z/1A。而当体系中的阻燃剂体系为10Z/1A时,由于阻燃剂ZDP的流动性占主导地位,熔融状态下流动性增强,形变能力减弱,损耗模量减小,弹性减弱,储能模量降低。

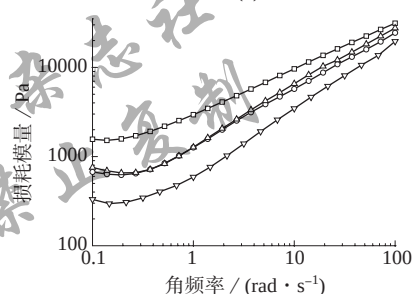
损耗因子被用来衡量聚合物的可发泡性,反应



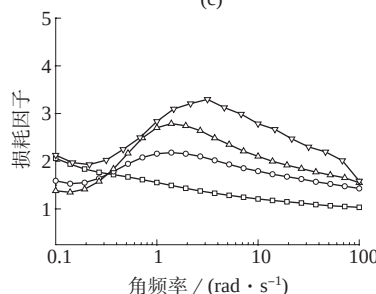
(a)



(b)



(c)



(d)

□—PET; ○—PET/5Z/1A; △—PET/7.5Z/1A; ▽—PET/10Z/1A

a—复数黏度; b—储能模量; c—损耗模量; d—损耗因子

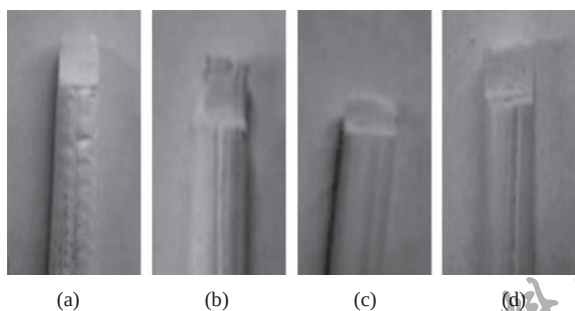
图4 PET及阻燃PET复合材料的动态流变曲线

体系中黏性与弹性贡献的相对大小,在实际生产过程中,熔体受到的剪切速率属于低频区内的剪切,且在低频区聚合物内部惯性和摩擦力相对较小,测量数据的误差也较小。图4d可发现PET/ZDP/nano- Al_2O_3 体系中的损耗因子均大于1,黏性占主导地位,但在剪切流变场低频区接近于1,仍具有一定的熔融可发泡性^[26]。在低频区, PET/5Z/1A和PET/7.5Z/1A的损耗因子相对纯PET更低,因此可以认为其具有比PET更好的发泡性能。而随着ZDP含量增加,损耗因子整体趋势逐渐变大,体系

中弹性弱于黏性,这不利于熔融发泡的进行,泡孔随着损耗因子的增加,逐渐变大,并会出现破裂或者坍塌等现象。由损耗因子曲线可知,添加阻燃剂 ZDP/ $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 的体系呈现黏性流体状,理论上不能有效地抗熔滴^[27],而实验结果发现这三者均不发生熔滴现象,说明 PET/ZDP/ $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 体系在燃烧过程中, ZDP 能够在聚合物表面形成稳定的磷酸铝,使炭层结构稳定且不发生熔滴。

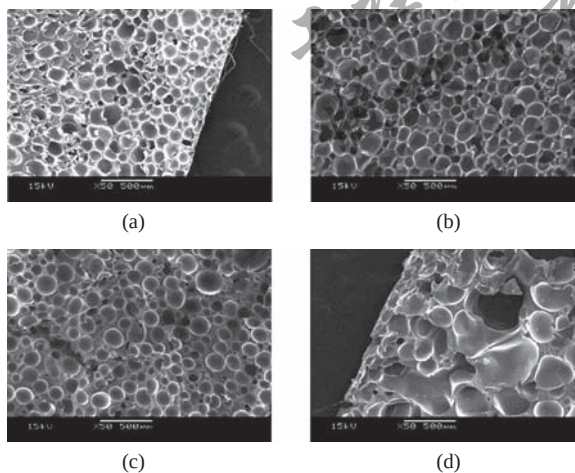
2.4 挤出发泡结果分析

图 5 为 PET 及阻燃 PET 复合材料挤出发泡试样的照片,图 6 为相应的微观形貌 SEM 照片,表 3 列出这些材料的发泡倍率,泡孔尺寸,和泡孔密度。



a—PET ; b—PET/5Z/1A ; c—PET/7.5Z/1A ; d—PET/10Z/1A

图 5 PET 及阻燃 PET 复合材料挤出发泡试样的照片



a—PET ; b—PET/5Z/1A ; c—PET/7.5Z/1A ; d—PET/10Z/1A

图 6 PET 及阻燃 PET 复合材料挤出发泡试样的 SEM 照片

表 3 PET 及阻燃 PET 复合材料的发泡倍率,泡孔尺寸和泡孔密度

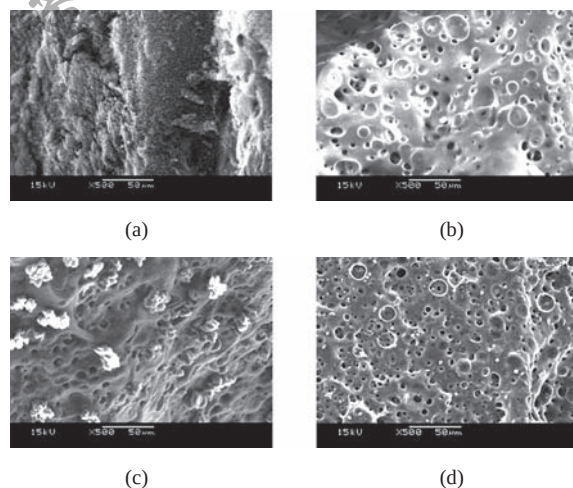
材 料	发泡倍率	平均泡孔直径 / μm	泡孔密度 / ($\times 10^6$ 个 $\cdot \text{cm}^{-3}$)
PET	4.03	112	5.04
PET/5Z/1A	4.56	95	7.14
PET/7.5Z/1A	4.23	106	6.23
PET/10Z/1A	2.12	221	

从图 6a 可以看出,未添加阻燃剂的 PET 发泡材料的泡孔结构比较规整,但是泡孔部分破裂,主要原因是发泡过程中未加入成核剂,成核机制由单

一气体引起的均相成核导致。由表 3 发现,在加入 ZDP/ $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 后, PET 发泡试样的平均泡孔密度有所增加,孔径减小,这是因为两者在体系中起成核剂的作用,在体系发泡成核过程中均相成核和异相成核共同存在,有利于增加成核的数量并减小泡孔的尺寸。而从图 6d 发现泡孔破裂严重,不规整且尺寸不均一,这是由于 ZDP 的加入促使体系流动性增加,弹性下降,导致熔体没有足够弹性包裹气体,致使泡孔破裂、塌陷。由表 3 可知,当阻燃剂体系为 5Z/1A 时, PET 材料发泡倍率可以达到 4.56 倍,平均泡孔直径达到 $95 \mu\text{m}$,泡孔密度为 7.14×10^6 个/ cm^3 ;而当阻燃剂体系为 7.5Z/1A 时, PET 材料发泡倍率为 4.23 倍,平均泡孔直径为 $106 \mu\text{m}$,泡孔密度为 6.23×10^6 个/ cm^3 。与 PET 相比, PET/5Z/1A 和 PET/7.5Z/1A 发泡效果均较为优异,此结果与流变测试的损耗因子结果一致。

2.5 炭层形貌分析

为了进一步分析阻燃剂的阻燃效果,通过 SEM 观察 PET 泡沫材料在燃烧后的炭层,炭层表面 SEM 照片如图 7 所示。



a—PET ; b—PET/5Z/1A ; c—PET/7.5Z/1A ; d—PET/10Z/1A

图 7 PET 及阻燃 PET 复合材料燃烧产物的 SEM 照片

由图 7a 可知,未添加阻燃剂 PET 燃烧后的炭层表面比较蓬松,没有发现明显的磷骨架,说明 PET 在燃烧时会产生一定量的炭层,但蓬松炭层不连续且无法阻绝空气中氧气,导致二次燃烧的产生,此结果也和 LOI 值与 TG 分析的测试结果一致。相对于图 7a,图 7b、图 7c、图 7d 的材料表面均有明显的焦化炭层产生,且有一些微小的孔洞,因为 ZDP 本身有一定的发烟量且泡孔内部含部分未扩散的 CO_2 ,高温熔体在内部气体的鼓吹下产生了微小孔洞。通

过图 7b、图 7c 对比发现, PET / 5Z / 1A 燃烧后的炭层表面没有明显的磷酸盐, 而 PET / 7.5Z / 1A 的炭层表面有较为明显的磷酸盐产生。表明在燃烧过程中 7.5Z / 1A 阻燃剂体系更容易产生较为明显的磷酸盐并附着在聚合物表面, 并与燃烧产生的炭层很好的结合在泡沫表面, 抑制炭层坍塌, 从而减少熔滴产生^[28]。

3 结论

(1) 利用 ZDP 与 nano-Al₂O₃ 复配对 PET 进行共混阻燃改性, 当阻燃剂 ZDP 质量分数为 7.5%, nano-Al₂O₃ 质量分数为 1% 时, 材料的 LOI 值为 28.6%, 发泡后的 LOI 仍有 27.9%, 达到难燃级别, 且大于单独添加等量 ZDP 或 nano-Al₂O₃ 的材料的 LOI 值。

(2) TG 分析表明了 ZDP 与 nano-Al₂O₃ 之间具有协同阻燃作用, 体系中随着 ZDP 与 nano-Al₂O₃ 的加入, 热分解温度降低, 分解速率减缓, 残炭率明显提高。

(3) 流变分析与挤出发泡结果证实该阻燃改性材料具有熔融可发泡性, 加入质量分数为 7.5% 的 ZDP 和 1% 的 nano-Al₂O₃ 的 PET 材料, 发泡倍率可达 4.23 倍, 平均泡孔直径为 106 μm, 泡孔密度为 6.23 × 10⁶ 个 / cm³。

(4) 炭层形貌分析表明, 加入质量分数为 7.5% 的 ZDP 和 1% 的 nano-Al₂O₃ 的 PET 材料, 其炭层有较为明显的磷酸盐产生, 炭层比较稳定, 整体性能较优。

参考文献

- [1] Xue B X, Qin R H, Wang J, et al. Construction of carbon microspheres-based silane melamine phosphate hybrids for flame retardant poly(ethylene terephthalate)[J]. *Polymers*, 2019, 11(3). doi:10.3390/polym11030545.
- [2] Li Y C, Mannen S, Morgan A B, et al. Intumescent all-polymer multilayer nanocoating capable of extinguishing flame on fabric[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(34):3926–3931.
- [3] Butstraen C, Salaun F, Devaux E, et al. Application of flame-retardant double-layered shell microcapsules to nonwoven polyester[J]. *Polymers*, 2016, 8(7).doi:10.3390/polym8070267.
- [4] Hsieh C Y, Su W C, Wu C S, et al. Benzoxazine-containing branched polysiloxanes: Highly efficient reactive-type flame retardants and property enhancement agents for polymers[J]. *Polymer*, 2013, 54(12):2945–2951.
- [5] Guo D M, Fu T, Ruan C, et al. A new approach to improving flame retardancy, smoke suppression and anti-dripping of PET: Via arylene-ether units rearrangement reactions at high temperature[J]. *Polymer*, 2015, 77:21–31.
- [6] Wu J N, Chen L, Fu T, et al. New application for aromatic Schiff base: High efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336:622–632.
- [7] Liu H M, Wang X D, Zhou H F, et al. The preparation and characterization of branching poly(ethylene terephthalate) and its foaming behavior[J]. *Cellular Polymers*, 2015, 34(2):63–94.
- [8] Yan H C, Yuan H T, Gao F, et al. Modification of poly(ethylene terephthalate) by combination of reactive extrusion and followed solid-state polycondensation for melt foaming[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(44).doi:10.1002/app.42708.
- [9] Ge Y K, Yao S, Xu M L, et al. Improvement of poly(ethylene terephthalate) melt-foamability by long-chain branching with the combination of pyromellitic dianhydride and triglycidyl isocyanurate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(9):3666–3678.
- [10] 王良, 李娜, 夏寅, 等. 阻燃剂 2-丙酸钠苯基次膦酸钠的制备及其在 PET 中的应用[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(1):86–90.
Wang Liang, Li Na, Xia Yin, et al. Preparation of flame retardant 2-sodium propionate phenyl sodium hypophosphite and its application in PET[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(1):86–90.
- [11] Laachachi A, Cochez M, Leroy E, et al. Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(1):61–69.
- [12] 李驰祥, 姜修磊, 刘涛, 等. 纳米碳酸钙 / IFR 对聚丙烯发泡材料的协同阻燃[J]. *塑料*, 2016, 45(2):40–43.
Li Chixiang, Jiang Xiulei, Liu Tao, et al. Synergistic flame resistant effect of nano-CaCO₃ / IFR on polypropylene foams[J]. *Plastics*, 2016, 45(2):40–43.
- [13] Brehme S, Scharrel B, Goebbels J, et al. Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5):875–884.
- [14] Gallo E, Scharrel B, Acierno D, et al. Flame retardant bio-composites: Synergism between phosphinate and nanometric metal oxides[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(7):1390–1401.
- [15] Gallo E, Scharrel B, Braun U, et al. Fire retardant synergisms between nanometric Fe₂O₃ and aluminum phosphinate in poly(butylene terephthalate)[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(12):2382–2391.
- [16] Orhan T, Isitman N A, Hacaloglu J, et al. Thermal degradation mechanisms of aluminium phosphinate, melamine polyphosphate and zinc borate in poly(methyl methacrylate)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(10):1780–1787.
- [17] Si M M, Feng J, Hao J W, et al. Synergistic flame retardant effects and mechanisms of nano-Sb₂O₃ in combination with

- aluminum phosphinate in poly (ethylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 100:70–78.
- [18] Braun U, Balabanovich A I, Scharfel B, et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites[J]. Polymer, 2006, 47(26):8 495–8 508.
- [19] Weil E D, Lewin M. Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers[M]//Fire retardant materials. New York:Polymer Research Institute Polytechnic University, 2001:31–68.
- [20] 张杰. PET 无卤阻燃材料的制备及性能研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- Zhang Jie. The preparation and properties of halogen-free flame retardant poly(ethylene terephthalate) retarded material[D]. Beijing:Beijing University Of Chemical Technology, 2017.
- [21] Zhao B, Chen L, Long J W, et al. Aluminum hypophosphite versus alkyl-substituted phosphinate in polyamide 6: Flame retardance, thermal degradation, and pyrolysis behavior[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(8):2 875–2 886.
- [22] Samperi F, Puglisi C, Alicata R, et al. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(1):3–10.
- [23] Jiang W Z, Hao J W, Han Z D. Study on the thermal degradation of mixtures of ammonium polyphosphate and a novel caged bicyclic phosphate and their flame retardant effect in polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4):632–637.
- [24] Zhou S, Zhao S C, Xin Z. Preparation and foamability of high melt strength polypropylene based on grafting vinyl polydimethylsiloxane and styrene[J]. Polymer Engineering and Science, 2015, 55(2):251–259.
- [25] 王影洲, 丁欣茹, 姜浩, 等. 新型无卤阻燃剂二乙基次膦酸铝的合成及阻燃应用 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2016, 39(2):33–37.
- Wang Yingzhou, Ding Xinru, Jiang Hao, et al. Synthesis and application of novel halogen-free flame retardant aluminum diethylphosphinate[J]. Journal of Nanjing Normal University: Natural Science Edition, 2016, 39(2):33–37.
- [26] 范朝阳. 高熔体强度 PET 的流变行为及其超临界 CO₂ 挤出发泡的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- Fan Chaoyang. The rheological behavior and extrusion foaming with supercritical CO₂ of high melt strength polyethylene terephthalate[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [27] Li J W, Pan F, Xu H, et al. The flame-retardancy and anti-dripping properties of novel poly(ethylene terephthalate) / cyclotriphosphazene / silicone composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 110:268–277.
- [28] Mingalyov P G, Lisichkin G V. Chemical modification of oxide surfaces with organophosphorus(V) acids and their esters[J]. Cheminform, 2006, 75(6):604–624.

欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2019 年定价 20 元/期, 全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2019 年定价 20 元/期, 全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2018 年底共 46 卷 350 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2018 年底

共 27 卷 127 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 中国工商银行济南市经十一路支行

账号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>