

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.002

AlPi 和 PPBBA 复配阻燃 PET 的燃烧性能^{*}

郭永萍¹, 罗钟琳^{1,2}, 王标兵^{1,2}

(1. 江苏省环境友好高分子材料重点实验室, 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164 ;

2. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏常州 213164)

摘要: 采用二乙基次膦酸铝 (AlPi) 和聚丙烯酸五溴卞酯 (PPBBA) 复配, 提高聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的阻燃性能。测定了阻燃 PET 的极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧性能、热失重分析、动态流变性能, 并采用扫描电子显微镜 (SEM) 观测了燃烧炭层的形貌。结果表明, AlPi : PPBBA 分别以 5 : 5 和 10 : 5 复配, 添加量分别为 10% 和 15% 时, LOI 达到 28.0% 和 33.3%, 垂直燃烧测试均达到 V-0 级。复配阻燃体系的加入促进了 PET 的提前分解, 阻燃剂主要在气相发挥阻燃作用, 同时有利于成炭。当添加 15% 复配阻燃剂时, 相比于纯 PET, 阻燃 PET 的最大分解速率降低 21.2%, 残炭率提高 97.6%, 提高了阻燃 PET 在高温下的热稳定性。在角频率为 1 rad/s 条件下, 当添加 10% 和 15% 复配阻燃剂时, 体系的复数黏度由 39.4 Pa·s 分别提高到 296 Pa·s 和 1970 Pa·s, 具有较高的抗熔滴性能。烧结后的残留物高倍膨胀, 炭层致密连续。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 二乙基次膦酸铝; 聚丙烯酸五溴卞酯; 协同阻燃; 抗滴落

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0007-07

Combustion Properties of Flame Retarding PET with PPBBA and AlPi Combination

Guo Yongping¹, Luo Zhonglin^{1,2}, Wang Biaobing^{1,2}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, School of Materials Science Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China ; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract : Aluminium diethylphosphinate (AlPi) and polypentabromobenzyl acrylate (PPBBA) was cooperated to improve the flame retardance of poly(ethylene terephthalate) (PET). Limiting oxygen index (LOI), the vertical burning test, thermogravimetric analysis, dynamical rheological behaviors were investigated and scanning electron microscope was used to observe the morphology of char combustion. The results show that the LOI reaches 28.0% and 33.3% when the additions of AlPi : PPBBA are 5 : 5 and 10 : 5 respectively, and the additions are 10% and 15% respectively, the vertical combustion reaches V-0 grade. The composite flame-retardant system promotes the decomposition of PET, the gas phase flame retardant is the predominant mechanism, and they are also conducive to the formation of char residue. When 15% of the complex flame retardant is added into PET, the maximum decomposition rate of PET flame retardant material is 21.2% lower than that of pure PET, and the thermal stability of flame retardant PET material at high temperature is improved, and the residual carbon ratio is increased by 97.6%. When the angular frequency is 1 rad/s and adding 10% and 15% of complex flame retardant, the complex viscosities of the system increase from 39.4 Pa·s to 296 Pa·s and 1970 Pa·s, thus a good anti-dripping property has been taken on. Moreover, the burning residue is highly intumescent with a compact and continuous protective carbon layer.

Keywords : poly(ethylene terephthalate) ; aluminium diethylphosphinate ; polypentabromobenzyl acrylate ; synergistic flame retardancy ; anti-dripping

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是一种半结晶聚合物, 其拥有诸多优异性能, 被广泛地用于纤维、瓶装材料和热塑性工程材料等。纯 PET 在空气中极易燃烧, 极限氧指数 (LOI) 仅为 21% ; 另一方面, 在火灾发生时, 熔滴会带来二次伤害, 如火焰的蔓延和烫伤等, 这给 PET 阻燃和抗熔滴带来巨大挑战。

聚丙烯酸五溴卞酯 (PPBBA) 是一种高分子含

溴阻燃剂, 溴含量高达 70% 以上, 分子量为 3 万 ~ 5 万。PPBBA 与高分子材料相容性好, 具有在基材中不迁移、不起霜、可增强材料的耐候性和热稳定性等

^{*} 国家自然科学基金项目 (21304012), 江苏省自然科学基金青年基金项目 (BK20130249)

联系人: 罗钟琳, 副教授, 主要从事高分子理论研究

收稿日期: 2017-02-24

优异性能。模拟现代都市固体废物焚烧试验表明,其燃烧产物不含多溴代二苯并二恶英(PBDD)和多溴代二苯并呋喃(PBDF)等物质,完全符合全球最严格的 German Dioxin Ordinance 标准和 EPA TSCA 40 § 766.27 最终规则的要求^[1]。PPBBA 已经被应用于阻燃聚对苯二甲酸丁二酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚酰胺以及热塑性塑料等^[2]。与其它阻燃剂相比,溴系阻燃剂添加量少,效果好,能满足各种高分子材料的阻燃要求,目前仍然是市场上产量最大、应用最广泛的阻燃剂之一。

烷基次膦酸盐与其它含磷阻燃剂相比水解稳定性高,金属阳离子的存在可防止阻燃剂挥发损失和污染环境,并具有较好的抑烟性能。二乙基次膦酸铝(AIPi)是一种多用途和高效的含磷阻燃剂,它已应用于各种聚合物,如 PET、硫化天然橡胶、热塑性聚酯弹性体、聚乳酸、聚苯醚、热塑性聚氨酯弹性体、聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚酰胺等^[3-12]。并常与含氮化合物^[5-6]、三氧化二锑^[12]等协效阻燃聚合物。

目前尚未有 AIPi 协同 PPBBA 阻燃聚合物的应用报道。笔者采用 AIPi 与 PPBBA 复配阻燃 PET,当两者以 10:5 复配,添加质量分数为 15% 时,极限氧指数高达 33.3%,垂直燃烧测试达到 V-0 级,燃烧后的产物具有高膨胀率,表面形成致密炭层。复配后的阻燃剂兼具气相与凝聚相阻燃机理,两者具有协同效应。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET: CR-8828F, 特性黏度为 0.84 dL/g, 常州华润聚酯有限公司;

PPBBA: FR-1025, 白色, 山东润科化工股份有限公司;

AIPi: FR-OP1240, 白色粉末, 粒径 10~20 μm, 磷质量分数 23%~24%, 德国科莱恩公司。

1.2 主要仪器与设备

电子天平: WT30001KF 型, 常州万泰天平仪器有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海慧泰仪器制造有限公司;

循环水式真空泵: SHZ-D(Ⅲ)型, 巩义市予华仪器有限公司;

平行双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟化工机械有限公司;

平板硫化仪: ZHY-W 型, 承德试验机总厂;

LOI 测定仪: HC-2 型, 南京江宁分析测试有限公司;

垂直燃烧仪: CZF-2 型, 南京江宁分析测试有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LA 型, 日本电子株式会社;

旋转流变仪: MCR301 型, 德国 Anton Paar 公司;

热重(TG)分析仪: TG209F3 型, 德国耐驰公司;

数码相机: 255HS 型, 深圳市思柏亿电子科技有限公司。

1.3 PET/PPBBAS/AIPi 共混物的制备

将 PET, AIPi 和 PPBBA 在 120℃ 真空烘箱中干燥 24 h 以上, 按照表 1 给出的配比, 利用平行双螺杆挤出机进行共混。双螺杆挤出机一区~九区的温度分别设定为 232, 237, 247, 257, 262, 262, 257, 257, 252℃, 机头温度为 247℃, 转速为 100 r/min。挤出造粒烘干后放入平板硫化仪内进行压板, 上热板、中热板、下热板的温度均设定为 270℃, 预热 5 min, 排气泡 10 次, 在压力为 10 MPa 下热压 1 min。热压完成后冷压 1 min, 压力为 10 MPa。最后裁成测试所需要的标准样条。

表 1 实验配方表

样品编号	PET	PPBBA	AIPi	%
A	100	0	0	
B	95	5	0	
C	90	10	0	
D	85	15	0	
E	95	0	5	
F	90	0	10	
G	85	0	15	
H	90	5	5	
I	85	5	10	
J	0	100	0	
K	0	0	100	

1.4 性能测试与表征

LOI: 按照 GB/T 2406.2-2009 测试, 燃烧样条尺寸为 150 mm × 6.5 mm × 3 mm。

垂直燃烧等级: 按照 GB/T 2408-2008 测试, 燃烧样条尺寸为 150 mm × 13 mm × 3 mm。

TG 测试: 在氮气氛围下, 以 10℃/min 从 30℃ 升到 800℃, 得到 TG 和 DTG 曲线。

动态流变测试: 将经硫化压板后的样品裁成直径为 25 mm、厚度为 1 mm 左右的圆盘状试样。采用平行板模式, 测试温度为 270℃, 动态扫描频率为

0.1 ~ 100 rad/s,应变为 1%,以保证测试在线性区进行。

残炭形貌表征:将制得的样品置于马弗炉内在 800℃ 烧结 10 min,利用数码相机和 SEM 拍摄观察。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

表 2 列出了纯 PET 与阻燃 PET 样品的燃烧实验结果。

表 2 样品的 LOI 与垂直燃烧测试结果

样品 编号	LOI/ %	垂直燃烧 测试等级	t_1 / s	是否滴落/ 点燃脱脂棉	t_2 / s	是否滴落/ 点燃脱脂棉
A	21.0 ± 0.0	NR	-	是 / 否	-	是 / 是
B	23.3 ± 0.7	V-2	8	是 / 是	3	是 / 是
C	25.6 ± 0.6	V-2	11	是 / 否	4	是 / 是
D	27.0 ± 0.0	V-1	10	否 / 否	6	是 / 否
E	26.3 ± 0.7	V-2	15	否 / 否	2	是 / 是
F	29.3 ± 0.7	V-0	2	否 / 否	2	否 / 否
G	31.0 ± 0.0	V-0	0	否 / 否	0	否 / 否
H	28.0 ± 1.0	V-0	0	否 / 否	0	否 / 否
I	33.3 ± 0.7	V-0	0	否 / 否	0	否 / 否

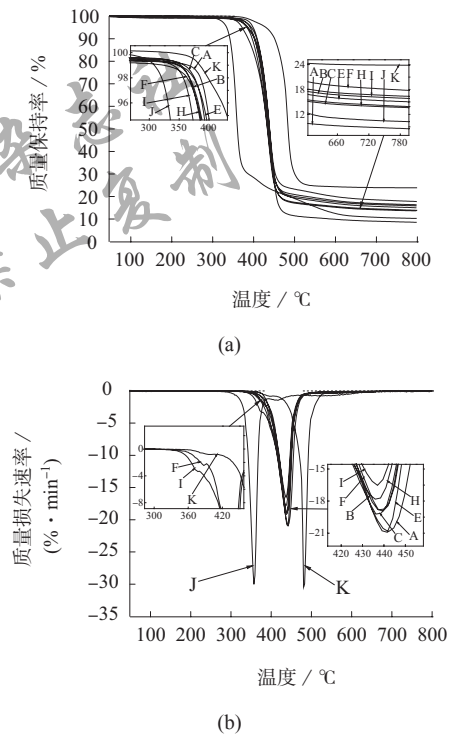
注: t_1 代表第一次点燃时间, t_2 代表第二次点燃时间, NR 代表未达到阻燃级别。

由表 2 可知,纯 PET (样品 A) 的 LOI 只有 21.0%,不能通过垂直燃烧测试,在燃烧过程中产生滴落并引燃脱脂棉。当 PPBBA 添加量从 5% 增大到 15% 时,即样品 B 到样品 D, LOI 从 23.3% 增大到 27.0%,垂直燃烧测试达到 V-1 级,仍不满足阻燃材料的要求。当单独添加 5% 的 AIPi 时,样品 E 的 LOI 为 26.3%,垂直燃烧测试达到 V-2 级;当 AIPi 添加量为 10% 时,样品 F 的 LOI 增加至 29.3%,垂直燃烧测试达到 V-0 级,两次点燃持续燃烧时间均小于 10 s,无熔滴,不能点燃脱脂棉。单独添加 PPBBA 或 AIPi 的结果表明, AIPi 阻燃 PET 的性能优于 PPBBA。当两种阻燃剂复配并各为 5% 时,样品 H 的 LOI 为 28.0%,垂直燃烧测试达到 V-0 级,此时的复配协效阻燃效果虽然不如单独添加 10%

AIPi 的样品 F,但是第一次和第二次点燃后样品均离火自熄且无熔滴产生。当复配阻燃剂中 AIPi 添加量增加到 10% 时,样品 I 的 LOI 上升为 33.3%,明显大于单独添加 15% AIPi 时样品 G 的 LOI 值。因此当 AIPi 和 PPBBA 的复配比为 10 : 5,添加量为 15% 时,两种阻燃剂之间存在一定的协同阻燃效果^[12]。

2.2 TG 分析

为表征各种配方的热稳定性,在 N_2 氛围下,以 10℃ / min 的升温速率对纯 PET 与阻燃 PET 进行 TG 测试。TG 和 DTG 曲线如图 1 所示,分析结果见表 3。由于样品 D 和样品 G 的曲线分别与样品 C 和样品 F 的基本重合,故图 1 和表 3 中不再赘述。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 1 样品的 TG 和 DTG 曲线

表 3 样品的 TG 分析结果

样品 编号	$T_{5\%}$ / °C		$T_{10\%}$ / °C		$T_{50\%}$ / °C		T_{max} / °C	V_{max} / (%·min ⁻¹)	残炭率 / %	
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值			实验值	计算值
A	399.1	-	408.9	-	438.7	-	441.9	20.8	8.3	-
B	386.7	385.0	401.7	404.8	437.3	438.7	439.5	18.8	15.9	8.4
C	391.7	358.3	402.2	395.1	435.6	438.0	436.2	19.0	13.6	8.5
E	394.8	401.1	407.6	410.4	439.1	440.5	441.6	20.7	15.0	9.1
F	385.0	401.5	403.5	411.0	439.2	441.7	437.4	18.8	17.8	9.9
H	388.9	385.3	399.1	405.2	433.6	439.9	435.9	18.1	13.1	9.2
I	372.1	385.6	386.8	405.6	433.9	441.1	437.0	16.4	16.4	10.0
J	334.4	-	342.1	-	360.7	-	357.3	29.6	10.3	-
K	430.2	-	451.4	-	484.4	-	483.2	28.3	23.9	-

注: $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ 分别代表失重 5%, 10%, 50% 的温度, T_{max} 代表最大分解温度, V_{max} 代表最大分解速率。

由图1和表3可知,样品B和C失重5%时的温度均低于纯PET。这主要是由于阻燃剂PPBBA的热分解温度相对较低导致的。当添加5%的PPBBA时,样品B热失重5%时的温度为386.7℃,略高于简单线性加权平均后的计算值385.0℃;当添加10%的PPBBA时,样品C热失重5%时的温度升高到391.7℃,显著高于理论计算值358.3℃。表明PPBBA热分解产物能与PET发生反应,减缓PET的初始降解。另一方面,样品B热失重10%与50%时的温度以及样品C热失重50%时的温度均低于理论计算值。这是因为简单加权平均认为PPBBA与PET的热失重是两个独立的过程,当热失重率大于PPBBA的添加量时,主要表现为PET的热失重行为,理论计算得到的分解温度较高。这也表明PPBBA为气相阻燃机理,对PET后期的热降解过程影响有限,PPBBA阻燃PET的最大分解速率与纯PET相比略有下降。添加5%和10%PPBBA的样品的残炭率分别为15.9%与13.6%,均高于理论计算结果。表明PPBBA能促进成炭。这可能与PPBBA在390~630℃出现的第二个缓慢的热失重过程所形成的交联物质有关^[13]。由于PPBBA是气相型阻燃剂,促进成炭的效果有限;另一方面,PPBBA在高浓度下可能发生聚集,成炭效果下降。

单独加入5%的AlPi,样品E热失重5%的分解温度为394.8℃,进一步提高AlPi含量至10%,样品F的分解温度下降为385.0℃。可见AlPi的加入促进了PET的分解。可能的原因是次磷酸盐对PET上羰基的进攻^[3],以及金属盐^[14]的催化作用,促进了PET的提前分解。由表3可以看出,随着AlPi含量的增加,最大分解速率下降,残炭率增加。AlPi通过受热分解产生自由基捕捉剂二乙基次磷酸,与PET分解产物在凝聚相生成对苯二甲酸二乙基次磷酸铝盐^[15],再进一步分解生成磷酸铝盐,降低了聚合物的分解速率,促进残炭的生成。随着AlPi含量增加,残炭率增加不明显,说明AlPi主要在气相中发挥阻燃作用。

样品I失重5%,10%,50%的温度均低于理论计算值和纯PET的分解温度,表明AlPi对PET的催化分解作用大于PPBBA对PET分解的抑制作用。随着AlPi的含量由5%增加到10%,样品的残炭率从13.1%增加到16.4%,与纯PET的残炭率8.3%相比,提高97.6%。复配后的残炭率均略低于单独

添加AlPi时的残炭率,说明PPBBA与AlPi复配后更多在气相中发挥阻燃作用。

在分解的初期,随着温度的升高,AlPi攻击PET的羰基促进其提前分解,同时PPBBA分解产生HBr,形成气相覆盖层,并中断PET分解过程中产生的活泼自由基的连锁反应。当温度进一步提高,AlPi分解生成二乙基次磷酸捕捉PET的分解产物形成对苯二甲酸二乙基次磷酸铝盐,后者进一步分解生成磷酸铝盐,同时PPBBA分解产生交联物质,两者协同作用,促进PET成炭,显著降低了阻燃PET的分解速率。

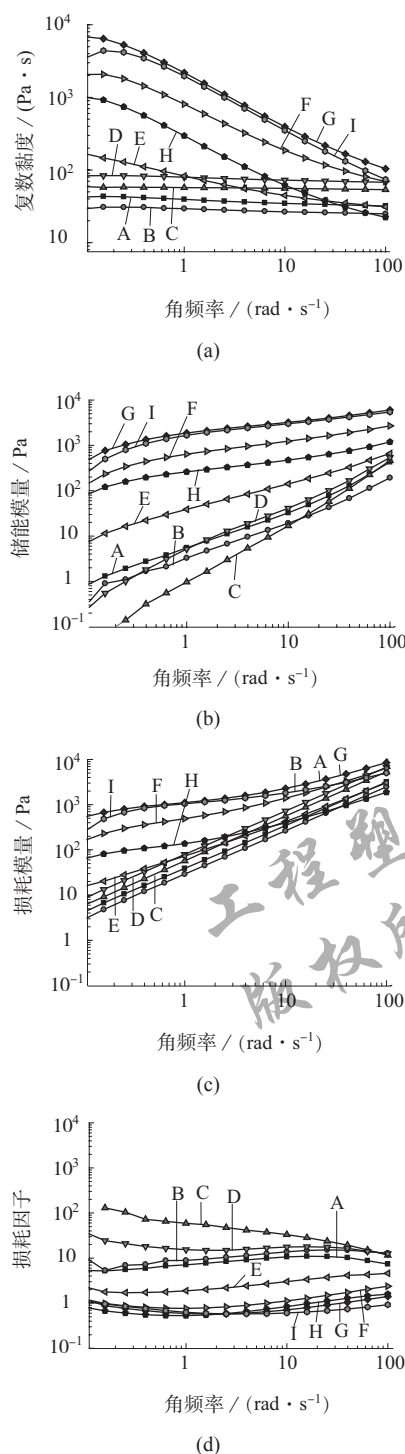
DTG分析结果表明,阻燃剂AlPi在400℃附近、样品F在387℃附近以及样品I在370℃附近有一个小的失重峰,该失重峰与AlPi热分解过程中P—C键的断裂有关^[16-17]。另外由表3可知,纯PET的最大分解速率为20.8%/min,加入10%和15%复配阻燃剂后,阻燃PET材料的最大分解速率分别降至18.1%/min和16.4%/min,分别降低13.0%和21.2%,说明复配阻燃剂的加入有利于阻燃PET材料在高温下的热稳定性。

2.3 动态流变分析

图2为样品的动态流变测试结果。

由图2a可以发现,随着角频率的增加,在低频率剪切下样品的复数黏度下降,表现出剪切变稀现象,呈现假塑性流体的流动特征。纯PET(样品A)的复数黏度很低,当角频率为1 rad/s时,复数黏度只有39.4 Pa·s。随着阻燃剂的加入,样品的复数黏度基本都增大,当角频率为1 rad/s时,复配阻燃体系样品H和I的复数黏度分别提高到296 Pa·s和1970 Pa·s。这是由于阻燃剂分子链可与PET分子链间形成缠结从而增大运动阻力。

由图2b、图2c可以发现,样品的储能模量和损耗模量随着角频率的上升而增大。这是因为随着角频率升高,形变加快,聚合物熔体的弹性形变松弛效应减弱,表现出更多的弹性,致使储能模量升高;单位时间内分子间需要克服滑移损耗的能量就越多,熔体的损耗模量就越高。在角频率小于10 rad/s时,对比样品B和C的曲线可知,加入5%的PPBBA和10%的PPBBA时,储能模量随着PPBBA含量的增加而下降。PET分子链的回弹能力下降,即流动弹性下降,流体宏观表现似水状,燃烧时不能有效抗熔滴。与加入10%的PPBBA相比,加入15%的PPBBA时储能模量又上升,样品D的



a—复数黏度; b—储能模量; c—损耗模量; d—损耗因子

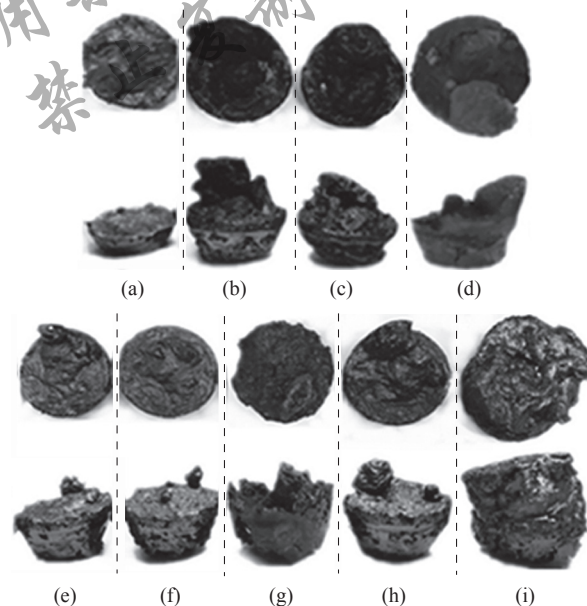
图2 样品的动态流变性能

曲线和样品 A 基本重合。当添加 5% PPBBA 时,与纯 PET 相比,损耗模量下降。这是因为 PPBBA 的链柔性比 PET 大,少量的加入增加了体系的流动性;当 PPBBA 添加量达到 10% 和 15% 时,体系的摩擦阻力增大,损耗模量升高。过多的 PPBBA 的加入使得样品黏性增加,弹性下降。

由图 2d 可以发现,样品 C 和 D 的损耗因子大于 1,呈现黏性流体,不能有效抗熔滴。AlPi 的加入使得样品 E, F 和 G 的储能模量、损耗模量在角频率小于 1 rad/s 时显著上升。这是因为 AlPi 以颗粒形式存在于混合物中,使得流体的运动受到限制。当 AlPi 添加量为 10% 时,颗粒形成逾渗网络,在低频区储能模量高于损耗模量,即损耗因子小于 1,体现出固体的流变行为^[18]。因此,AlPi 的加入使阻燃 PET 的储能模量显著增加,弹性增大,抗熔滴性能增强。同样,当 10% AlPi 与 5% PPBBA 复配时,样品 I 的储能模量大于损耗模量,损耗因子小于 1,体现出固体的流变行为,具有良好的抗熔滴性能^[19]。

2.4 炭层形貌分析

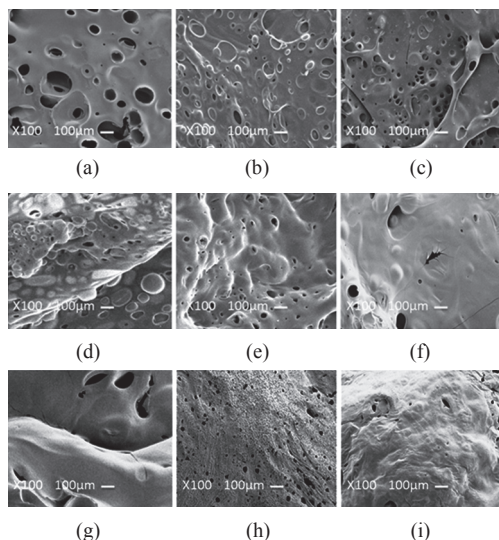
为了研究烧焦炭层的表面结构和阻燃性能的关系,称取 10 g 样品放进马弗炉,在空气氛围中于 800℃ 烧结 10 min,不同角度拍摄的产物照片如图 3 所示,产物炭层表面的 SEM 照片如图 4 所示。



样品: a—A; b—B; c—C; d—D; e—E; f—F; g—G; h—H; i—I

图3 样品在空气氛围下于 800℃ 烧结 10 min 后不同角度拍摄的照片

由图 3 可知,与纯 PET 相比,加入阻燃剂的样品均有不同程度的膨胀。单独加入 PPBBA 的样品 B、样品 C 和样品 D 的表面不规则,成“烟雾”状,再由图 4 中样品 B, C, D 的 SEM 照片可以发现许多细小孔洞,表明 PPBBA 发烟量大,高温熔体在烟雾的“鼓吹”下产生不规则表面,同时也说明了加入 PPBBA 时 LOI 和垂直燃烧测试等级不高的原因。当单独加入 AlPi 时可以发现,AlPi 的成炭效果优于 PPBBA,再加上烧结时产生的烟雾的“鼓吹”,样



样品: a—A; b—B; c—C; d—D; e—E; f—F; g—G; h—H; i—I

图4 烧后炭层表面扫描电镜照片

品 E, F, G 膨胀后的体积略大于样品 B, C, D。当 10% AlPi 与 5% PPBBA 复配后,与纯 PET 相比,样品 I 的体积膨胀了大约 3 倍,表明两种阻燃剂复配具有膨胀阻燃效果。

由图 4a 可知,在纯 PET 炭层上可以看到许多大小不均匀的孔洞,在燃烧过程中不能有效地阻止氧气的进入与可燃气体的释放。单独加入 PPBBA 后可看到由鼓出和破裂的气泡与孔洞形成的粗糙表面(见图 4b、图 4c 和图 4d)。PPBBA 是气相型阻燃剂,其分解产生溴自由基捕捉促进燃烧的活泼自由基,因此对炭层表面形貌的改善有限。单独加入 5% 的 AlPi,样品表面气孔显著缩小,并看到很多未被气泡冲破的鼓包结构(见图 4e)。当 AlPi 添加量为 10% 和 15% 时,炭层进一步连续致密,表面产生少量较大的孔洞。这可能是由于小分子气体聚集后突破炭层所致(见图 4f 和图 4g)。图 4e、图 4f 和图 4g 表明,AlPi 在分解过程中可促进 PET 表面形成致密炭层。由图 4h 可以看到,加入 5% PPBBA 和 5% AlPi 的样品燃烧后,其表面炭层致密光滑,表面孔洞明显缩小。当复配阻燃剂中 AlPi 的量进一步增加时,表面孔洞几乎消失,说明样品 I 的炭层力学强度进一步提高,能够抑制气体冲破炭层。图 4h 和图 4i 表明 AlPi 与 PPBBA 具有协同作用。PPBBA 释放 HBr, AlPi 受热产生二乙基次磷酸,两者在气相发挥阻燃作用;同时 PPBBA 分解产生的交联物质与次磷酸盐一起,促进 PET 形成致密炭层,隔热、隔氧并阻止分解产物挥发,赋予材料良好的阻燃性能。气相和凝聚相的协同作用,使样品发生高倍率

膨胀。

3 结论

(1) 利用 PPBBA 和 AlPi 复配,当添加 10% 的 AlPi 和 5% 的 PPBBA 时,样品的 LOI 为 33.3%,大于单独添加等量 PPBBA 或 AlPi 样品的 LOI,表明两者具有一定的协同阻燃作用。

(2) TG 分析结果表明,PPBBA 和 AlPi 都使得 PET 提前分解,两者均具有促进 PET 提前成炭的作用。10% AlPi 和 5% PPBBA 复配后,阻燃 PET 的最大分解速率降至 $16.4\%/min$,残炭率为 16.4%,低于 10% AlPi 阻燃 PET 的残炭率 17.8%,复配后的阻燃剂主要在气相发挥阻燃作用,并兼具凝聚相阻燃机理。

(3) 旋转流变实验表明,在角频率为 $1\ rad/s$ 条件下,当添加 10% 和 15% 复配阻燃剂时,体系的复数黏度由原来纯 PET 的 $39.4\ Pa\cdot s$ 分别提高到 $296\ Pa\cdot s$ 和 $1970\ Pa\cdot s$ 。复配阻燃体系的储能模量大于损耗模量,体现出固体的流变行为,因此具有良好的抗熔滴性能。

(4) SEM 分析结果表明,添加复配阻燃体系比添加单一阻燃剂更容易形成致密连续的炭层,起到隔热、隔氧的作用,从而达到更好的阻燃效果。

参考文献

- [1] Melamed L, Eden E, Leifer M, et al. Performances of blends between poly(pentabromobenzyl acrylate) and magnesium hydroxide as flame retardants for polypropylene block copolymers[J]. Fire Technology, 2015, 51:41–52.
- [2] 李群. 聚丙烯酸五溴苯酯的合成及其在 ABS 中的应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
Li Qun. Study on the synthesis of poly(pentabromobenzyl acrylate) and its application in ABS[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2011.
- [3] Kaya H, Hacaloglu J. Thermal degradation of polylactide / aluminium diethylphosphinate[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 110:155–162.
- [4] Li Hongxia, Ning Nanyang, Zhang Liqun, et al. Different flame retardancy effects and mechanisms of aluminium phosphinate in PPO, TPU and PP[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 105:86–95.
- [5] Zhong Yuhua, Wu Wei, Wu Ren, et al. The flame retarding mechanism of the novolac as char agent with the fire retardant containing phosphorous-nitrogen in thermoplastic poly(ether ester)elastomer system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 105:166–177.
- [6] Zhang Luchong, Wu Wei, Zhong Yuhua, et al. Synergistic effects of BHDB-IPC with AlPi / MCA on flame retarding TPEE[J]. RSC Advance, 2015, 5:609–615.

- [7] Zhan Zhaoshun, Xu MiaoJun, Li Bin. Synergistic effects of sepiolite on the flame retardant properties and thermal degradation behaviors of polyamide 66 / aluminum diethylphosphinate composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 117:66–74.
- [8] Han X, Zhao J, Liu S, et al. Performance improvement of flame-retarded poly(butylene terephthalate) / aluminum diethylphosphinate composites by epoxy-functional polysiloxane[J]. High Performance Polymer, 2015, 27:742–748.
- [9] 彭博,高敬民,李鸿岩,等. 不同无卤阻燃体系硫化天然橡胶的制备及性能 [J]. 合成橡胶工业, 2015, 38(5):363–367.
- Peng Bo, Gao Jingmin, Li Hongyan, et al. Preparation and performance of vulcanized natural rubber with different halogen-free retardant systems[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2015, 38(5):363–367.
- [10] 陶国良,张发新,夏艳平,等. AIPi 和 MPP 协同阻燃 PBT 的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(1):52–55.
- Tao Guoliang, Zhang Faxin, Xia Yanping, et al. Aluminium diethylphosphinate and melamine polyphosphate[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(1):52–55.
- [11] Sut A, Greiser S, Jager C, et al. Interactions in multicomponent flame-retardant polymers: Solid-state NMR identifying the chemistry behind it[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121:116–125.
- [12] Si Mingming, Feng Jie, Hao Jianwei, 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.
- [13] Yuan Y, Siegmund A, Narkis M. Synthesis, structure, and properties of poly(styrene-co-pentabromobenzyl acrylate) materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60:1475–1481.
- [14] Abe H. Thermal degradation of environmentally degradable poly(hydroxyalkanoic acid)s[J]. Macromolecular Bioscience, 2006, 6:469–486.
- [15] Braun U, Scharfel B. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre-reinforced poly(1,4-butylene terephthalate)[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293:206–217.
- [16] Yang Li, Han Xinyu, Li Lili, et al. Synthesis of aluminium diethylphosphinate by gas-liquid free radical addition reaction under atmospheric pressure[J]. Advanced Materials Research, 2011, 194–196:2 237–2 240.
- [17] Wang Yuchuan, Zhang Le, Yang Yunyun, et al. The investigation of flammability, thermal stability, heat resistance and mechanical properties of unsaturated polyester resin using AIPi as flame retardant[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 122:1 331–1 339.
- [18] Köppl T, Brehme S, Wolff-Fabris F, et al. Structure-property relationships of halogen-free flame-retarded poly(butylene terephthalate) and glass fiber reinforced PBT[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124:9–18.
- [19] Li Jiawei, Pan Feng, Xu Hong, 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.

联盟包装成功推出 EVOH 共挤多层薄膜

联盟包装企业公司成功推出乙烯-乙醇共聚物 (EVOH) 共挤多层薄膜与板材产品,并受到使用客户的肯定。EVOH 的氧气阻隔性是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 等一般包装材料的 40~8 000 倍。EVOH 不含塑化剂,是一项符合健康、环保、安全,以及对废弃物处理与环境保护友善的高科技包装材料。

联盟包装公司协理陈子彦表示, EVOH 具有高阻氧特性且可阻隔印刷及贴合的残留剂,可维持食品的新鲜风味及色泽,并确保食品安全。

联盟包装陈健贤博士表示,日本销售的大多数食品在塑料容器或袋上标示“天然”、“不含化学添加剂”,让消费者可识别并作选择。此类产品选用天然食材,不用或尽量减少化学色素、香料与防腐剂的添加。为了维持产品品质,必须采取适当的食品加工技术如加热杀菌、无菌包装、高压加工灭菌、气调包装等,并配合高阻隔性包装材料以维持天然食材的色、香、味。高阻隔性包装材料目前有金属类薄膜 (如铝箔与电镀铝箔) 和高阻隔塑料材料 [EVOH 与聚偏二氯乙烯 (PVDC)]。

陈健贤指出,相对于高耗能及高排碳的金属类薄膜,

高阻隔塑料则是低耗能及低排碳材料。高阻隔塑料中以 EVOH 具有最好的氧气阻隔性,并可保持食品内容物的新鲜与天然香味。

EVOH 不含塑化剂,不会像 PVDC 可能含塑化剂风险。此外, EVOH 可阻隔印刷及贴合的残留溶剂,避免溶剂转移至食品,提高包装食品的卫生安全性。(工程塑料网)

聚磷酸酯——新型高效无卤 PC 阻燃剂

磷酸酯类阻燃剂是一类无卤、低烟、低毒的环保型阻燃剂,它因与聚碳酸酯 (PC) 的相容性好而成为工业上广泛使用的阻燃剂,但是磷酸酯会影响 PC 的力学性能。

聚磷酸酯是美国 FRX Polymers 公司开发的一种新型聚合物,目前产品有均聚物 HM1100 和与 PC 的嵌段共聚物 C06000 等。聚磷酸酯本身透明、韧性好,综合性能与 PC 相近,不仅可以促进 PC 成炭覆盖在材料表面,还能通过酯基转移作用与 PC 发生 Fris 重排反应,致磷的富集和 PC 的交联,提高热稳定性。

由于聚磷酸酯作为一种高分子聚合物,与 PC 有良好的相容性,对 PC 的韧性和透明性影响较小,不会形成应力缺陷,可以预见,未来聚磷酸酯在 PC 阻燃中的重要性将越来越大。(工程塑料网)