

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.025

聚焦磷酸哌嗪在高密度聚乙烯中的阻燃性能

陈涛^{1,2}, 肖雄², 汪济奎¹, 许肖丽²

(1. 华东理工大学, 材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

摘要: 采用极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧、热重分析等研究聚焦磷酸哌嗪 (PAPP), PAPP 与氰尿酸三聚氰胺 (MCA) 复配组成复配阻燃剂 (IFR) 对高密度聚乙烯 (PE-HD) 的阻燃性能、热性能的影响。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 对阻燃材料分解过程中炭层进行表征, 考察 IFR 的阻燃机理。结果表明, 随着 PAPP 添加量的增加, PE-HD/PAPP 材料的 LOI 从 17.0% 增加到 28.3%, 700℃ 的残炭率从 0.05% 增加到 8.4%, 显著提高了 PE-HD 材料的阻燃和热稳定性。PAPP, MCA 复配形成阻燃剂体系在 PE-HD 材料中的最佳质量比为 3 : 1, 添加 40% 的 PAPP 和 MCA 可以使材料达到 UL 94 V-0 级, 且 LOI 达到 35.0%。该阻燃体系的引入使得材料的热稳定性显著提高, 700℃ 的残炭率进一步提高。凝聚相中 PE-HD/PAPP/MCA 的理论残炭率明显低于实际残炭率, 表明 PAPP 与 MCA 相互配合具有显著的协效成炭作用, 有效地抑制材料的持续燃烧。

关键词: 聚焦磷酸哌嗪; 阻燃; 高密度聚乙烯

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0132-07

Flame Retardant Properties of Piperazine Polypyrophosphate Flame Retarded PE-HD

Chen Tao^{1,2}, Xiao Xiong², Wang Jikui¹, Xu Xiaoli²

(1. Materials Science and Engineering College, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China ;

2. State Key Laboratory of Polyolefins Catalyst and Shanghai Key Laboratory of High Performance Materials, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract: The effects of piperazine polypyrophosphate (PAPP), PAPP and melamine cyanurate (MCA) on flame retardancy and thermal stability of PE-HD were evaluated by limited oxygen index (LOI), UL94 vertical burning test and TGA. The flame retardant mechanism of the composite IFR was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results show that the introduction of PAPP significantly improve the flame retardancy and thermal stability of PE-HD, LOI rise from 17.0% to 28.3%, the char residue increase from 0.05% to 8.4% at 700℃. While the optimum weight ratio of PAPP, MCA is 3 : 1, PAPP/MCA/PE-HD composites can reach UL 94 V-0 grade and LOI increase to 35.0% with the addition of 40wt%. The theoretical char residue of PAPP/MCA/PE composites in the condensed phase is significantly lower than the actual char residue, indicating that the synergistic effects between PAPP and MCA were significant.

Keywords: piperazine polypyrophosphate ; flame retardant ; high density polyethylene

聚乙烯 (PE) 是乙烯通过聚合反应制得的热塑性高分子材料, 不同聚合度和分子链结构的 PE 材料具有不同的性能^[1]。按照聚合度的不同, PE 材料还可分为高密度聚乙烯 (PE-HD)、低密度聚乙烯 (PE-LD)、超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW)、线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 等^[2]。由于其优异的综合性能,

PE 广泛应用于电缆护套、化工设备、食品包装、电子电器、设备管道、建筑行业等, 需求量也是逐年上升^[3-4]。

然而, PE 分子的长直碳链结构, 使得 PE 材料在点燃后燃烧剧烈。PE 本身的碳氢结构, 其着火温度为 340℃, 自燃温度为 350℃, 极限氧指数 (LOI)

通讯作者: 汪济奎, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为高分子材料改性及加工, 功能高分子和高分子复合材料

E-mail : wang326@ecust.edu.cn

收稿日期: 2019-06-20

引用格式: 陈涛, 肖雄, 汪济奎, 等. 聚焦磷酸哌嗪在高密度聚乙烯中的阻燃性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9) : 132-138.

Chen Tao, Xiao Xiong, Wang Jikui, et al. Flame retardant properties of piperazine polypyrophosphate flame retarded PE-HD[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9) : 132-138.

为 17.4%,属于极易燃材料,火焰蔓延速度快,发热量高,燃烧过程中还伴有显著的熔滴和延流现象^[5-7]。因此,研究 PE 材料的阻燃改性很有必要。

目前国内外对 PE 材料的阻燃研究很多,但由于 PE 材料本身的长碳链结构和极高的 C 含量,使得 PE 材料的阻燃极为困难。传统卤系阻燃剂虽然在 PE 中具有良好的阻燃效果,但是由于其在高温降解、燃烧时会释放出有毒气体和致癌物质,逐渐地被世界各国禁止使用。目前 PE 材料主要的阻燃体系是膨胀型体系和无机的阻燃剂体系。其中无机阻燃剂由于需要 50%~60% 的添加量才能取得比较高的阻燃等级,严重地影响材料的物理、力学性能,因此在对材料综合性能要求严格的领域并不适用^[5-6, 8-9]。

聚焦磷酸哌嗪(PAPP)是新型的“三源”一体大分子结构阻燃剂,理论上在凝聚相可以有效成炭,并且分子结构中还含有 N 元素,同时气相也应具有良好的效果。笔者考察 PAPP 单独及与氰尿酸三聚氰胺(MCA)复配使用对 PE-HD 燃烧性能和热性能的影响;分析 PAPP 与 MCA 在 PE-HD 中的最佳比例,考察 PAPP/MCA 体系对 PE-HD 材料热稳定性的影响;利用扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析(EDS)考察阻燃体系热降解过程中炭层的变化,研究阻燃体系在 PE-HD 中的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PAPP:自制;

PE-HD: HHM5502,熔体流动速率(MFR)为 0.35 g/10 min (200℃,5 kg),上海石油化工股份有限公司;

MCA:工业级,浙江旭森非卤消防阻燃剂有限公司。

1.2 仪器及设备

热重(TG)分析仪: NETZSCH TG209 F3 型,德国耐驰公司;

水平垂直燃烧测试仪: CFZ-2 型,江宁分析仪器厂;

LOI 测试仪: HC-2 型,江宁分析仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): XL30E 型,荷兰飞利浦公司;

密炼机: SU-70 型,苏研科技有限公司;

平板硫化机: XLB-350 型,上海第一橡胶机械

制造厂。

1.3 试样制备

PE-HD 粒子以及自制的 PAPP, MCA 在使用前均在 100℃烘箱中干燥 12 h。随后将 PE-HD, PAPP, MCA 按照不同的比例混合,加入密炼机中。每次加料 70 g,转子转速为 40 r/min,密炼温度为 180℃,密炼时间为 10 min。将所得样品在平板硫化机压板成型,模压温度为 200℃,热压 10 min,冷压 5 min,模压压强 15 MPa。最后按照测试需要制备成标准试样,取 5 次测试结果的平均值。按照表 1 配方制得试样。

表 1 阻燃 PE-HD 材料配方

样品名称	组分			%
	PE-HD	PAPP	MCA	
PE-HD	100			
PE-HD/PAPP10	90	10		
PE-HD/PAPP20	80	20		
PE-HD/PAPP30	70	30		
PE-HD/PAPP40	60	40		
PE-HD/33.4PAPP/6.6MCA	60	33.4	6.6	
PE-HD/32PAPP/8MCA	60	32	8	
PE-HD/30PAPP/10MCA	60	30	10	
PE-HD/26.7PAPP/13.3MCA	60	26.7	13.3	
PE-HD/20PAPP/20MCA	60	20	20	
PE-HD/13.3PAPP/26.7MCA	60	13.3	26.7	
PE-HD/40MCA	60		40	

1.4 性能测试及表征

TG 分析: 温度区间为 50~800℃,升温速率 20℃/min,氮气气氛或空气气氛,流速 20 mL/min;

垂直燃烧按照 ASTM D3801-1996 测试,尺寸为 127 mm×12.7 mm×1.6 mm;

LOI 按照 ASTM D 2863-1970 测试,试样尺寸 120 mm×6.5 mm×3.2 mm;

SEM: 样品测试前均需进行喷金处理,用 SEM 观察并拍照;

能谱分析(EDS): 采用 SEM 对垂直燃烧后残余炭层的表面进行能谱分析,扫描电压为 10 kV,样品量为 1 mg。

2 结果与讨论

2.1 PAPP 的用量对 PE-HD 材料燃烧性能的影响

表 2 列出 PAPP 在不同添加量下 PE-HD 材料的 LOI 和 UL94 垂直燃烧级数以及是否有滴落。从表 2 可以看出,纯 PE-HD 材料由于本身的碳链结构,其 LOI 仅为 17.0%,并且在垂直燃烧测试时没有任何等级,点燃后材料难以自熄,有可燃物滴落,容易引起连续火灾。当 PAPP 引入后,随着 PAPP 添加

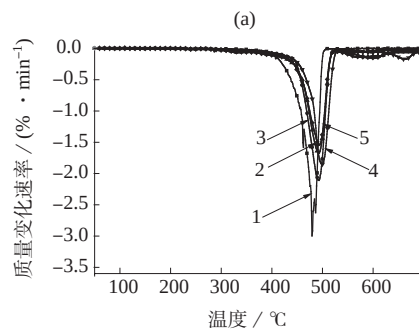
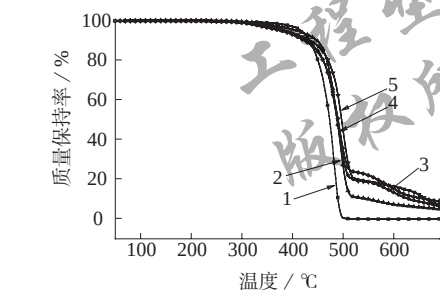
量的增加,复合材料的 LOI 从 17.0% 增加到 28.3%, PE-HD/PAPP40 的 LOI 相比于纯 PE-HD 材料增加了 66%。同时, PE-HD/PAPP 材料的垂直燃烧等级逐渐提高, PE-HD/PAPP30 和 PE-HD/PAPP40 复合材料的垂直燃烧等级均达到了 UL 94V-1 级,意味着添加 PAPP 的质量分数为 30% 时,继续添加阻燃剂对垂直燃烧级数的贡献并不显著。同时,随着 PAPP 添加量的增加,材料的滴落现象逐渐消失,表现出良好的自熄性能。相比于 PP 材料,分子结构中没有侧链存在,导致 PE-HD 材料本身的熔体流动性更好,并会使得材料本身燃烧时产生链式降解^[10-13],因此阻燃 PE-HD 材料相对 PP 材料更为困难。

表 2 PE-HD/PAPP 复合材料的燃烧性能测试结果

样品名称	LOI/%	UL94	是否滴落
PE-HD	17.0	无等级	是
PE-HD/PAPP10	19.4	无等级	是
PE-HD/PAPP20	24.1	V-2	否
PE-HD/PAPP30	27.0	V-1	否
PE-HD/PAPP40	28.3	V-1	否

2.2 PE-HD/PAPP 材料热降解分析

图 1 是 PE-HD/PAPP 复合材料在氮气气氛下 TG, DTG 图,相应的数据总结于表 3。



1—PE-HD; 2—PE-HD/PAPP10; 3—PE-HD/PAPP20;
4—PE-HD/PAPP30; 5—PE-HD/PAPP40

a—TG; b—DTG

图 1 PE-HD/PAPP 复合材料在氮气下的 TG, DTG 图

从图 1 可以看到,纯 PE-HD 材料由于本身的连续碳链结构,在被引燃后材料持续断链,材料急剧燃烧和降解,在 477℃ 时达到了降解高峰,在 700℃ 后

基本燃烧完全,没有炭层的形成^[14-16]。随着 PAPP 的引入,表 3 中 $T_{\max}$ 从 477℃ 增加至 492℃,并保持稳定,说明此时 PAPP 的加入使得 PE-HD 材料的热稳定性增加,并且随着加入量的增加材料的 $T_{\max}$ 保持稳定。PE-HD/PAPP 复合材料在 700℃ 的残炭率随着 PAPP 添加量的增加而逐渐上升,意味着 PAPP 可以显著地提高 PE-HD 材料在高温区的热稳定性。PE-HD/PAPP40 在 700℃ 的残炭率为 8.4%,相比于 PE-HD 材料几乎没有炭层形成的情况,复合材料的热稳定性得到了极大的提高。

表 3 PE-HD/PAPP 复合材料在氮气下的热降解数据

样品名称	$T_{5\%}^{(1)}/$ ℃	$T_{\max}^{(2)}/$ ℃	MMLR ⁽³⁾ / (%·min ⁻¹)	700℃ 残炭 率/%
PE-HD	415	477	3.05	0.05
PE-HD/PAPP10	410	492	1.65	4.8
PE-HD/PAPP20	378	490	2.10	5.9
PE-HD/PAPP30	386	497	1.82	6.8
PE-HD/PAPP40	381	494	1.51	8.4

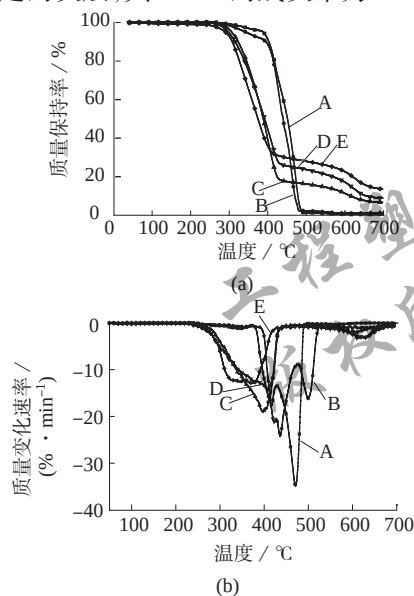
注:1) $T_{5\%}$ 为初始降解温度;2) $T_{\max}$ 为最大降解温度;3) MMLR 为最大热失重速率。

相比于纯 PE-HD 材料, PAPP 的引入使得材料的初始降解温度均有不同程度降低,这可能是由于阻燃剂体系的热稳定性相对于 PE-HD 材料更低,提前开始降解产生了磷酸等酸类产物,促使 PE-HD 材料提前开始降解成炭。这些炭层在后期会形成包裹层,覆盖在燃烧材料表面,将可燃气体和氧气相互分离,同时也将热量隔离,有效地实现阻燃目的。值得注意的是,在引入 PAPP 后,复合材料的最大热失重速率相比于 PE-HD 材料,均有较大程度的降低,特别是 PE-HD/PAPP40 复合材料,其 MMLR 相比于 PE-HD 材料降低了 50% 左右。这是由于复合材料在降解的过程中形成了膨胀炭层,迅速地降低了材料的降解速率,同时形成的炭层相对稳定和致密,更好地延缓了 PE-HD/PAPP 材料的持续燃烧^[17]。

图 2 是 PE-HD 和 PE-HD/PAPP 复合材料在空气气氛下的 TG, DTG 图,相应的数据总结列于表 4 中。从图 2 可以看出,纯 PE-HD 材料在空气条件下存在两个降解过程,这与在氮气气氛下只有一个降解过程不同。PE-HD 材料在空气气氛下,氧气的快速进攻使得 PE-HD 材料比氮气气氛下的降解有了显著的提前,在这一阶段可能是氧气进攻了分子链段中链端相对不稳定的 C 元素而形成的,形成大量的氧化物^[18-19]。随着温度的进一步提高, PE-HD 材料在氧气的进攻下开始大量的降解, PE-HD 链段中

主链在足够的能量和氧气的存在下,形成 C—O 基,随后开始大量降解,形成大量的小分子气体挥发到空气中。同时上一步形成的氧化物开始进一步降解,直到降解完全。

从表 4 可看出, PE-HD/PAPP10 复合材料的降解过程仍然有两个,第一段降解过程为 380~480℃,这一段可能是阻燃剂 PAPP 引入后, PAPP 在更早的温度分解出的磷酸或者偏磷酸。随着温度升高,在氧气的进攻下, PE-HD 材料的中 C 链开始逐渐断裂,使得 PE-HD/PAPP10 复合材料第一段的降解过程整体表现出比纯 PE-HD 材料更快。在第二段降解过程中,仍然存在 PE 链段中 C 链的分解过程,但是在磷酸或者偏磷酸的促进作用下,使得分子碳链降解产物交联成炭,使得降解速率逐渐减小,形成了相对稳定的炭层,其 700℃ 的残炭率为 3.46%。



A—PE-HD; B—PE-HD / PAPP10; C—PE-HD / PAPP20;
D—PE-HD / PAPP30; E—PE-HD / PAPP40

a—TG ; b—DTG

图 2 PE-HD/PAPP 复合材料在空气条件下的 TG, DTG 图

表 4 PE-HD/PAPP 复合材料在空气条件下的热降解数据

样品名称	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	MMLR/ (%·min ⁻¹)	700℃残炭 率/%
PE-HD	387	470	34.7	0.50
PE-HD/PAPP10	397	435	23.6	3.46
PE-HD/PAPP20	305	398	19.1	6.65
PE-HD/PAPP30	296	413	14.4	8.84
PE-HD/PAPP40	289	372	12.6	13.62

随着 PAPP 用量的增加,材料的残炭率在升高,表明高添加量的 PAPP 促进了 PE-HD 材料的降解成炭。高添加量的 PAPP 热分解形成的酸类物质可以在氧气共同作用下,更好地进攻 PE 链段,促进交

联成炭。在空气中,所有的 PE-HD/PAPP 复合材料的初始热分解温度均比氮气更早,表明空气中的氧促进了复合材料的热氧化降解。也充分说明氧气参与了体系的成炭,虽然导致材料的起始热分解温度降低,但与此同时也促进了膨胀炭层的更早形成。

2.3 PE-HD/PAPP/MCA 复合材料的 LOI 和垂直燃烧性能分析

将 PAPP 与 MCA 相互复配,考察构建的阻燃体系在 PE-HD 材料中的阻燃性能,分析了两者在不同比例下对 PE-HD 材料 LOI 和垂直燃烧性能影响的原因。详细测试数据见表 5。图 3 为 MCA : PAPP 不同质量比的 PE-HD/PAPP/MCA 材料的 LOI。

表 5 PE-HD/PAPP/MCA 复合材料的燃烧性能

样品名称	性能		
	LOI / %	UL94	是否滴落
PE-HD	17.0	无等级	是
PE-HD/PAPP40	28.3	V-1	否
PE-HD / 33.4PAPP / 6.6MCA	33.6	V-1	否
PE-HD / 32PAPP / 8MCA	33.8	V-1	否
PE-HD / 30PAPP / 10MCA	35.0	V-0	否
PE-HD / 26.7PAPP / 13.3MCA	28.4	V-1	否
PE-HD / 20PAPP / 20MCA	25.8	V-1	是
PE-HD / 13.3PAPP / 26.7MCA	25.2	无等级	是
PE-HD / 40MCA	21.1	无等级	是

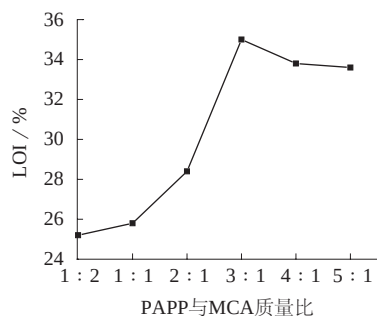


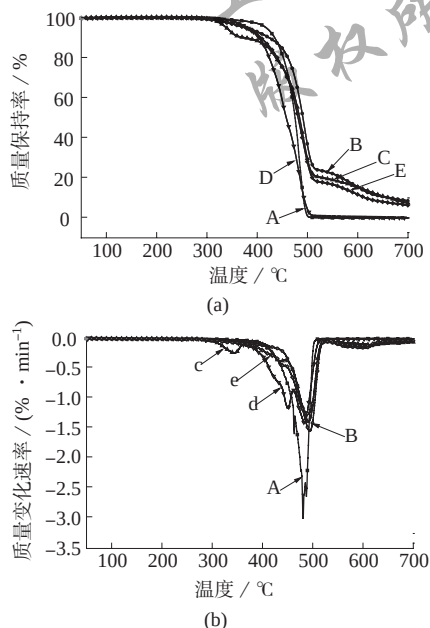
图 3 MCA : PAPP 不同质量比的 PE-HD/PAPP/MCA 材料的 LOI

纯 PE-HD 材料的 LOI 仅为 17.0% 左右,意味着 PE-HD 材料在空气环境下点燃即可剧烈燃烧。针对 PAPP 单独使用气源不足的缺陷,将 PAPP 与 MCA 复配,形成膨胀型阻燃剂体系,探索 PAPP 与 MCA 在 PE-HD 材料中的最佳配比。从表 5 可以看出, PE-HD/PAPP40 的 LOI 相比于 PE-HD 材料有了显著的提高,滴落现象消失。同时,考察了单独使用 MCA 在 PE-HD 中的阻燃效果,结果显示,在 MCA 的质量分数为 40% 时, PE-HD 材料的 LOI 仅从 PE-HD 的 17.0% 增加到了 21.1%,垂直燃烧没有等级,滴落现象没有消失,证明单独使用 MCA 对 PE-HD 材料的 LOI 的贡献不明显。在总阻燃剂的质量分数保持为 40% 不变的条件下,将 PAPP 与

MCA 复配以后, PE-HD 材料的 LOI 相比于单独使用 PAPP, 均有显著的上升, 证明 PAPP 与 MCA 有显著的协效阻燃作用。从图 3 可以看出, 随着 MCA 与 PAPP 质量比的逐渐变化, PE-HD 材料的 LOI 呈先上升后下降的趋势, 当 MCA 与 PAPP 的比为 3 : 1 时, PE-HD 材料的 LOI 达到峰值 35.0%, 比纯 PE-HD 材料提高 105%, 比 PE-HD/PAPP40 提高了 23%。可见, PAPP 与 MCA 在 PE-HD 材料中应用时的最佳质量比为 3 : 1。同时, PE-HD/30PAPP/10MCA 复合材料的垂直燃烧达到 V-0 级, 且滴落现象完全消失, 表明 PAPP 与 MCA 分子间极佳的协效阻燃作用, 对 PE-HD 材料的 LOI 的贡献极大。

2.4 PE-HD/PAPP/MCA 材料的热降解分析

为进一步研究 PAPP 与 MCA 之间的协效阻燃作用, 分析两者对材料成炭性能的影响, 分别对 PE-HD, PE-HD/PAPP40, PE/30PAPP/10MCA 及 PE-HD/40MCA 复合材料的热稳定性能进行了测试。同时, 为了分析 PAPP 与 MCA 二者的协效阻燃机理, 还对 PE-HD/30PAPP/10MCA 的实际 TG 曲线和理论 TG 曲线进行分析研究。图 4 是 PE-HD/PAPP/MCA 复合材料的 TG、DTG 图, 相应的数据总结于表 6。



A—PE-HD; B—PE-HD/PAPP40; C—PE-HD/PAPP30/MCA10;
D—PE-HD/MCA40; E—PE-HD/PAPP30/MCA10(计算值)

图4 PE-HD/PAPP/MCA 复合材料在氮气下的 TG、DTG 图

从图 4 和表 6 的分析结果可以看到, 纯 PE-HD 材料的初始降解温度约为 415℃, 并且只有一个热失重峰, 在 700℃以后, 几乎没有炭层的形成。相比

于 PE-HD 材料, PAPP 与 MCA 分别引入产生了截然不同的效果。PAPP 的引入, 使得 PE-HD 材料的热降解提前, 但是最大热失重速率降低。初始降解温度的提前可能原因是阻燃剂提前降解, 阻燃剂降解为不同的酸类物质, 促进 PE-HD 材料的成炭; 而最大热失重速率的降低是由于阻燃剂引入后材料形成了膨胀炭层, 对 PE-HD 材料进行了有效的保护, 延缓持续降解。并且, PE-HD/PAPP40 在 700℃的残炭率为 8.4%, 证明 PAPP 有显著的促进炭层形成的作用。而单独使用 MCA, PE-HD 材料的初始降解温度和最大热失重速率也有显著的减小。PE-HD/40MCA 在 700℃几乎没有炭层形成, 证明 MCA 的引入几乎不能促进成炭。PE/40MCA 的最大热失重速率相比于 PE-HD 材料有显著的下降, 这显然不是炭层的原因, 可能的原因是 MCA 在受热分解时产生了大量不燃气体, 如 N_2 , CO_2 , NH_3 , H_2O 等, 稀释了气相中可燃气体的浓度, 并且 MCA 的分解过程也会吸收大量的热量, 从而降低了阻燃材料的降解速率^[20-23]。

表6 PE-HD/PAPP/MCA 复合材料在氮气下的热降解数据

样品名称	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{max}/^{\circ}C$	MMLR/ ($\% \cdot min^{-1}$)	700℃残炭率 /%
PE-HD	415	477	3.05	0.05
PE-HD/PAPP40	381	494	1.51	8.4
PE-HD/30PAPP/ 10MCA	340	490	1.37	7.4
PE-HD/40MCA	382	483	1.39	0.03
PE-HD/30PAPP/ 10MCA(计算值)	377	489	1.24	6.3

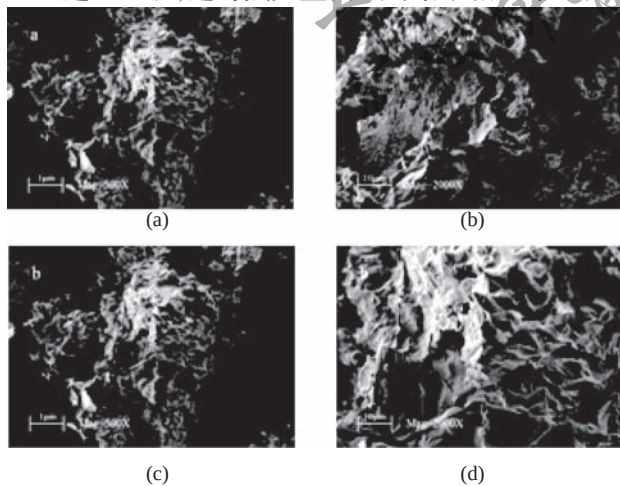
相比于单独使用 PAPP 或 MCA, 二者结合使用后, 材料初始降解温度降低更为明显, 这可能是 PAPP 与 MCA 提前开始降解导致的。同时, 复合材料在 700℃的残炭率为 7.4%, 高于 PE-HD/40MCA, 低于 PE-HD/PAPP40。PE/30PAPP/10MCA 复合材料的 LOI 达到 35.0% 且垂直燃烧达到 UL 94 V-0 级, 证明复合材料所形成的炭层质量相比于 PE-HD/PAPP40 更为优良, 阻隔和保护作用更加明显。同时 MCA 分解吸收的热量和产生的不燃气体, 也进一步提高了复合材料的 LOI。

PE-HD/30PAPP/10MCA 复合材料的实际 TG 曲线高于理论 TG 曲线。PE-HD/30PAPP/10MCA 复合材料的理论残炭率为 6.3%, 低于实际值 7.4%, 降解速率的减缓和成炭率的增加, 表明 PAPP 与 MCA 之间存在一定的正向协效作用, 在实际中可以有效地形成更多的优质膨胀炭层。

2.5 复合材料燃烧后炭层形貌分析

阻燃材料炭层的表面形貌在一定程度上反映出阻燃材料的阻燃性能,可以有效地分析材料的阻燃机理。图5是PE-HD/PAPP/MCA材料在LOI测试后,表面炭层的SEM图。

从之前的分析结果可以看出,纯PE-HD, PE-HD/MCA复合材料在燃烧后都没有炭层形成,因此没有在此显示。纯PE-HD材料由于本身的长碳链结构,在点燃后碳链会呈现出拉链式降解,产生大量的有毒有害物质,热危害和非热危害严重,并可能引起连续火灾^[24-27]。从图5a可以看出,使用PAPP后,材料形成了相对稳定的膨胀炭层,但是炭层表面仍有明显的孔洞产生,炭层有大量的片状形貌,这可能是炭层形成了类似于石墨烯片层的形貌,属于不稳定的表现,说明形成的炭层质量不佳。相比于PE-HD/PAPP40, PE-HD/30PAPP/10MCA复合材料所形成的炭层致密、连续性好,因而可以有效地隔离材料本体和热源,阻止热向材料内部的传递和氧气交换,大大延缓和抑制复合材料持续降解和燃烧。所以,PE-HD/30PAPP/10MCA复合材料在宏观上表现出更为明显的阻燃效果,UL94可以通过V-0级,这与热失重测试的结果相互印证。



a—PE-HD/PAPP40(放大2000倍);
b—PE-HD/30PAPP/10MCA(放大2000倍);
c—PE-HD/PAPP40(放大500倍);
d—PE-HD/30PAPP/10MCA(放大500倍)

图5 PE-HD/PAPP/MCA复合材料的不同放大倍数下的SEM图

2.6 复合材料燃烧后炭层的EDS分析

对PE-HD/PAPP及PE-HD/PAPP/MCA复合材料燃烧后炭层进行EDS分析,分析了炭层中的各元素的含量列于表7。由于纯PE-HD材料和PE-HD/MCA复合材料在燃烧以后几乎没有炭层

产生,因此在表7中并未对二者的炭层元素含量进行测试。从表7可看出,PE-HD/PAPP40复合材料的C, O, N, P的元素含量分别为34.8%,38.5%,0.6%,22.1%,炭层中N元素几乎没有。N元素的缺失表明PAPP结构中的N元素主要以气体的形式出现在气相中,凝聚相被禁锢的N元素极少,并且由于PE-HD的直链结构,PAPP对直链上的C元素比支链上的C元素夺取更为困难。C, O元素的存在表明PAPP引入后,在O₂的进攻下,形成了相对稳定的炭层。相比于PE-HD/PAPP复合材料,气源MCA的引入,使得材料炭层中C元素有所下降, O元素有所上升,表明炭层的结构发生了一定的变化。同时, N元素仍然为极少量,证明MCA的引入并未显著改变凝聚相阻燃机理,这与MCA的气相阻燃机理是相互吻合的。而PE-HD/PAPP/MCA材料炭层的P含量有少量的下降,这表明炭层的P元素主要来源于PAPP,不仅存在凝聚相阻燃机理,同样在气相中对降解、燃烧存在抑制作用。

表7 PE-HD/PAPP/MCA燃烧后炭层的EDS分析结果 %

样品名称	C	O	N	P
PE-HD/PAPP40	34.8	38.5	0.6	22.1
PE-HD/30PAPP/10MCA	31.9	40.3	0.7	17.9

3 结论

(1) 随着PAPP含量的增加, PE-HD/PAPP复合材料的LOI从17.0%增到28.3%,同时其残炭率(700℃)从0.05%增至8.4%,表明PAPP的引入显著地提高了PE-HD材料的阻燃性能和热稳定性能。

(2) 将PAPP, MCA复配形成阻燃剂体系,探究了该体系在PE-HD材料中的最佳比例为3:1,在40%添加量下可以使得PE-HD材料达到V-0级,且LOI达到35.0%。同时,该体系的引入使得复合材料的热稳定性有了显著提高,残炭率(700℃)相比单纯使用PAPP也有了进一步的提高。

(3) 凝聚相中阻燃复合材料的理论残炭率明显低于实际残炭率,表明PAPP与MCA相互配合具有显著的协效成炭作用,有效抑制材料的持续燃烧。

参考文献

- [1] 时虎,胡源,赵华伟. 磷腈阻燃剂的合成及在聚乙烯阻燃中的应用[J]. 消防技术与产品信息,2001(9):25-28.
Shi Hu, Hu Yuan, Zhao Huawei. The synthesis of phosphonitrile fire retardant agent and its application in polyethylene fire retardant[J]. Fire Technique and Products Information, 2001(9):25-28.
- [2] 饶兴鹤. 世界塑料添加剂现状和发展[J]. 塑料助剂,2006(3):1-5.
Rao Xinghe. The global current situation and development trends in polymer[J]. Plastics Additives, 2006(3):1-5.

- [3] 夏英,杨大伟. 阻燃聚乙烯塑料的阻燃性能实验[J]. 大连轻工业学院学报,1998(3):45-48.
- Xia Ying, Yang Dawei. Properties of flame retardant PE plastics[J]. Journal of Dalian Institute of Light Industry, 1998(3):45-48.
- [4] 程晓燕,曹新鑫,罗四海,等. 无卤阻燃线性低密度聚乙烯技术的研究进展[J]. 上海塑料,2012(3):23-27.
- Cheng Xiaoyan, Cao Xinxin, Luo Sihai, et al. Research progress in the technique of halogen-free flame retardant for linear low density polyethylene[J]. Shanghai Plastics, 2012(3):23-27.
- [5] Xu Zhisheng, Yan Long, Chen Lei. Synergistic flame retardant effects between aluminum hydroxide and halogen-free flame retardants in high density polyethylene composites[J]. Procedia Engineering, 2016, 135:630-635.
- [6] Ramani A, Dahoe A E. Flame retardancy in polycaprolactam composites by aluminium diethylphosphinate and melamine polyphosphate in conjunction with organically modified montmorillonite nanoclay[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014,105(7):1-11.
- [7] 朱新军,吴卫东,张胜. 聚乙烯阻燃研究进展[J]. 中国塑料,2008, 22(5):1-7.
- Zhu Xinjun, Wu Weidong, Zhang Sheng. Development progress in flame retardant polyethylene[J]. China Plastics, 2008, 22(5):1-7.
- [8] Lim W K P, Mariatti M, Chow W S, et al. Effect of intumescent ammonium polyphosphate (APP) and melamine cyanurate (MC) on the properties of epoxy / glass fiber composites[J]. Composites Part B, 2012,43(2):124-128.
- [9] Ma Tongtong, Guo Chuigen. Synergistic effect between melamine cyanurate and a novel flame retardant curing agent containing a caged bicyclic phosphate on flame retardancy and thermal behavior of epoxy resins[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2017, 124:239-246.
- [10] Wu Ningjing, Li Xiangting. Flame retardancy and synergistic flame retardant mechanisms of acrylonitrile-butadiene-styrene composites based on aluminum hypophosphite[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 105(7):265-276.
- [11] 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 & Stability, 2006,91(6):1 380-1 386.
- [12] Lu Shuiyu, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8):1 661-1 712.
- [13] Wang Dekang, He Hui, Yu Peng. Flame-retardant and thermal degradation mechanism of low-density polyethylene modified with aluminum hypophosphite and microencapsulated red phosphorus[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, DOI: 10.1002/app.43 225.
- [14] Xu Miaojun, Jing Wang, Ding Yuehang, et al. Synergistic effects of aluminum hypophosphite on intumescent flame retardant polypropylene system[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015,33(2):318-328.
- [15] Wang Zhengzhou, Wu Guosheng, Hu Yuan, et al. Thermal degradation of magnesium hydroxide and red phosphorus flame retarded polyethylene composites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2002, 77(3):427-434.
- [16] Xie Rongcai, Qu Baojun, Hu Keliang. Dynamic FTIR studies of thermo-oxidation of expandable graphite-based halogen-free flame retardant LLDPE blends[J]. Polymer Degradation & Stability, 2001, 72(2):313-321.
- [17] Li Bin, He Jinmei. Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE-wood-fibre composites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2004, 83(2):241-246.
- [18] Li Bin, Jia He, Guan Limin, et al. A novel intumescent flame-retardant system for flame-retarded LLDPE / EVA composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 114(6):3 626-3 635.
- [19] Wang Zhengzhou, Qu Baoyun, Fan Weicheng, et al. Combustion characteristics of halogen - free flame - retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,81(1):206-214.
- [20] Shen Liguang, Li Jianxi, Li Renjie, et al. A New strategy to produce low-density polyethylene(LDPE)-based composites simultaneously with high flame retardancy and high mechanical properties[J]. Applied Surface Science, 2018, 437:75-81.
- [21] Jiang Dong, Pan Mingzhu, Cai Xin, et al. Flame retardancy of rice straw-polyethylene composites affected by in situ polymerization of ammonium polyphosphate / silica[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2018. DOI:10.1016 / j.compositesa.2018.02.023.
- [22] Xu Zhisheng, Yan Long, Chen Lei. Synergistic flame retardant effects between aluminum hydroxide and halogen-free flame retardants in high density polyethylene composites[J]. Procedia Engineering, 2016, 135:630-635.
- [23] Sanchez-Olivares G, Sanchez-Solis A, Calderas F, et al. Flame retardant high density polyethylene optimized by on-line ultrasound extrusion[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013,98(11):2 153-2 160.
- [24] Jiang Gong, Ran Niu, Tian Nana, et al. Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene[J]. Polymer, 2014, 55(13):2 998-3 007.
- [25] Wang Deyi, Liu Yun, Wang Yuzhong, et al. Fire retardancy of a reactively extruded intumescent flame retardant polyethylene system enhanced by metal chelates[J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(8):1 592-1 598.
- [26] Haurie L, FernÁndez a I, Velasco J I, et al. Synthetic hydromagnesite as flame retardant. evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix[J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(5):989-994.
- [27] Pieter G, Rieky S, Christian F, et al. Differences in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66[J]. Polymer Degradation & Stability, 2002, 78(2):219-224.