

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.021

无卤阻燃 PE-LLD 复合体系燃烧行为研究^{*}

黄婷^{1,2}, 凌桂香^{1,2}

(1. 贵州省交通规划勘察设计研究院股份有限公司, 贵阳 550081; 2. 山地交通灾害防治技术国家地方联合工程实验室, 贵阳 550081)

摘要: 利用锥形量热仪在 50 kW/m^2 热辐射条件下, 研究了几种无卤阻燃线性低密度聚乙烯 (PE-LLD) 体系的燃烧行为。结果表明, PE-LLD/ 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVAC)/ 改性氢氧化镁/ 微胶囊红磷体系的阻燃性能最好, 其最大热释放速率为 182 kW/m^2 , 达到最大热释放速率时间为 90 s , 燃烧完成时间为 1606 s , 最大烟释放速率为 $0.041 \text{ m}^2/\text{s}$, 最大失重温度时的残炭率为 27.7% 。该体系在燃烧时使 PE-LLD 更早的发生热降解, 但热降解速度变得缓慢, 这与燃烧时炭层的形成密切相关。

关键词: 线性低密度聚乙烯; 热释放速率; 烟释放速率; 热重分析; 炭层

中图分类号: TU545 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0094-04

Combustion Behavior of PE-LLD Halogen-free Flame Retardant Composite System

Huang Ting^{1,2}, Ling Guixiang^{1,2}

(1. Guizhou Transportation Planning Survey & Design Academic Co. Ltd., Guiyang 550081, China;

2. National & Local United Engineering Laboratory of Mountain Traffic Disaster Prevention and Control Technology, Guiyang 550081, China)

Abstract: The flammability behaviours of several halogen-free flame retardant PE-LLD composite were studied by using cone calorimeter at incident heat flux of 50 kW/m^2 . The results show that PE-LLD/EVAC/modified MH/MRP system has best combustion performance as follows: the maximum heat release rate is 182 kW/m^2 , the maximum heat release rate time is 90 s , complete burning time is 1606 s , the maximum smoke release rate is $0.041 \text{ m}^2/\text{s}$, the residual carbon content at the temperature of maximum weight loss is 27.7% . The system degrades earlier during combustion, but the thermal degradation rate becomes slow, which is closely related to the formation of carbon layer when burned.

Keywords: PE-LLD; heat release rate; smoke release rate; TGA; carbon layer

聚乙烯 (PE) 阻燃性能较差, 燃烧传播速度快、热值高, 燃烧时还会产生浓烟和有毒气体, 从而限制其在某些防火要求较高的工程领域的应用。近年来, 由高分子聚合物材料着火所引起的重大火灾呈上升趋势^[1]。因此, 提高 PE 材料的阻燃性, 扩展其使用范围已经成为当前研究的重点。过去 PE 的阻燃改性通常采用卤系阻燃剂, 这种阻燃体系燃烧时烟、毒气和腐蚀性气体的生成量很大^[2]。因此, 开发相容性、分散性好, 高效、安全无毒、绿色环保的无卤阻燃 PE 材料就有着十分重要的意义^[3-5]。

目前, 无卤阻燃 PE 体系的研究主要有以下几个方面: (1) 复配阻燃体系的研究, 主要是与无机阻燃剂的复配, 例如, 聚合物/纳米蒙脱土的复配就有利于提高聚合物的力学性能和阻燃性能^[6], 此外, 加入纳米蒙脱土能显著降低体系的热释放速率及质量损失率, 表现出良好的阻燃性能^[7], 但是单靠引入纳米蒙脱土无法实现体系氧指数和垂直燃烧性能的大

幅度提高, 因此, 蒙脱土只能与其它阻燃剂协同使用^[8]。可膨胀石墨 (EG) 协同聚磷酸铵 (APP) 复配有利于体系热稳定性增加, 热降解变慢, 燃烧后的残炭率增加^[9]。(2) 表面改性阻燃体系的研究, 添加一定量的偶联剂是提高高填充阻燃材料韧性的廉价、方便和实用的途径。卢克磊等^[10]用氢氧化镁 (MH) 和水合硼酸锌制备了无卤阻燃高密度聚乙烯, 并针对无卤阻燃体系韧性下降很大的缺点, 通过羟基硅油改性阻燃体系来增韧。陈一等^[11]通过采用偶联剂如硅烷、钛酸酯等对纳米 MH 进行湿法改性, 不但提高了力学性能, 阻燃性能还相应得到提高。(3) 交联技术的研究, 在塑料加工时添加一定的交联剂或通过高能射线辐射的方法, 使线性高聚物变成具

^{*} 贵阳市科技计划项目 2013 工业振兴科技计划 (筑科合同 [2013101]1-6 号), 2015 贵州省交通运输厅科技项目 (2015-121-026)

联系人: 黄婷, 硕士, 工程师, 主要从事交通类工程材料的研发

收稿日期: 2015-05-16

有三维空间网状结构的聚合物,这种结构抑制了聚合物分子间的滑动,不但能改善阻燃剂的分散性,利于塑料燃烧结炭,提高体系的阻燃性能^[12]。

锥形量热仪是一种综合性很强的燃烧测定仪,它不仅仅可以获得热释放速率,还能获得烟释放行为,有助于阻燃机理的研究,其实验结果与实际火灾的燃烧行为就有良好的相关性。

笔者前期制备了改性 MH、微胶囊红磷(MRP)及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)阻燃线性低密度聚乙烯(PE-LLD)体系,并研究了其氧指数、垂直燃烧性能及力学性能,现采用锥形量热仪在 50 kW/m² 热辐射条件下研究体系燃烧时的热量释放,并结合热重实验研究其热降解行为。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-LLD:中石油兰州石化分公司;

PE-LLD/改性 MH(100/80),PE-LLD/改性 MH/MRP(100/70/10),PE-LLD/EVAC/改性 MH/MRP(60/40/70/10):自制。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出造粒机:CET-35 型,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

注塑机:CJ80 m3V 型,广州震德塑料机械有限公司;

锥形量热仪:FTT0007 型,英国 FTT 公司;

热重(TG)分析仪:Q50 型,美国 TA 公司。

1.3 性能测试

锥形量热仪实验:按照 ASTM E1354 规定,将样品用铝薄包裹后在 50 kW/m² 热辐照功率下进行燃烧行为测定。

TG 分析:在 N₂ 氛围下,以 10℃/min 的速度升至 600℃,再自然冷却至室温,得到 TG 曲线。

2 结果与讨论

2.1 热释放速率

热释放速率是评价火灾大小的参数,热释放速率越大,材料燃烧速度越快,火险的危险性也就越大。表 1 给出了不同体系的热释放过程相关数据。从表 1 可以看出,纯 PE-LLD 的最大热释放速率为 1958 kW/m²,燃烧完成时间仅为 494 s,可见 PE-LLD 十分容易燃烧且燃烧迅速。随着阻燃剂的加入,其燃烧时的热释放行为与纯 PE-LLD 相比有明显的差别,最为显著的是热释放速率有效降低。首先,PE-LLD/改性 MH,PE-LLD/改性 MH/

MRP,PE-LLD/EVAC/改性 MH/MRP 与纯 PE-LLD 相比,最大热释放速率分别急剧下降为 245,211,182 kW/m²,PE-LLD/EVAC/改性 MH/MRP 体系相对纯 PE-LLD 降低了近 90%;其次,阻燃体系的添加,由于生成了炭层,使得 PE-LLD 的燃烧过程大大延长,PE-LLD/改性 MH,PE-LLD/改性 MH/MRP,PE-LLD/EVAC/改性 MH/MRP 体系的燃烧完成时间分别为 1033,1037,1606 s。比较 PE-LLD/改性 MH 复合体系与 PE-LLD/改性 MH/MRP 复合体系,由于 MRP 的添加,体系燃烧生成具有一定粘性的聚偏磷酸玻璃状膜,能与松散 MgO 颗粒粘结形成具有隔氧绝热作用的致密炭层^[13]。此外添加了 EVAC 以后,体系的最大热释放速率也明显下降,其原因是 EVAC 为含有氧基的树脂,对于阻燃体系来说更加易于成炭,体系的成炭量增大,有利于隔绝可燃物质的热传递,从而提高了体系的阻燃性能。

表 1 不同体系的热释放速率与质量损失率

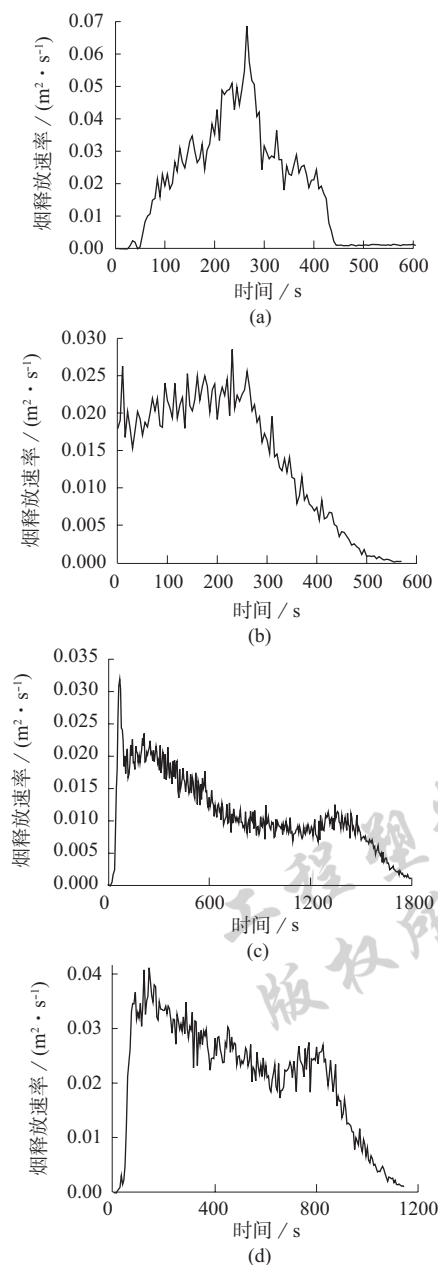
材料	最大热释放速率/(kW·m ⁻²)	达到最大热释放速率时间/s	燃烧完成时间/s
PE-LLD	1958	260	494
PE-LLD/改性 MH	245	85	1033
PE-LLD/改性 MH/MRP	211	100	1037
PE-LLD/EVAC/改性 MH/MRP	182	90	1606

2.2 烟释放速率

图 1 示出几种复配体系的烟释放速率。由图 1 可知,与 PE-LLD 纯样相比,加入阻燃剂后体系更早的产生烟释放,但阻燃剂的加入使最大烟释放速率明显降低,烟释放速率的大幅度降低证明阻燃体系抑制了烟释放速度和生成量。对比 3 种阻燃体系发现,PE-LLD/改性 MH/MRP 和 PE-LLD/EVAC/改性 MH/MRP 体系的烟释放量相对增加,表明磷的加入促进了体系的烟生成量。

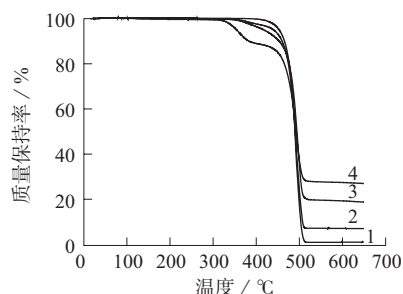
2.3 TG 分析

图 2 是几种复合体系的 TG 曲线。从图 2 可以看出,几种体系的热释放曲线形状类似,分解温度变化不大,随着阻燃剂的添加,有稍许向后推移现象,说明体系在高温阶段的热稳定性有一定提高。PE-LLD 在 400℃ 开始分解,分解迅速,502℃ 时残炭率仅为 0.65%,几乎全部烧尽。此外,PE-LLD/EVAC/改性 MH/MRP 体系显示出 2 个失重台阶,第一台阶温度段在 320~400℃,初始分解温度较纯 PE-LLD 的初始分解温度略有下降。第二层台阶温



a—PE-LLD 纯样; b—PE-LLD/ 改性 MH 体系; c—PE-LLD/ 改性 MH/MRP 体系; d—PE-LLD/EVAC/ 改性 MH/MRP 体系

图1 几种复配体系的烟释放速率比较



1—纯 PE-LLD ; 2—PE-LLD/ 改性 MH 体系; 3—PE-LLD/ 改性 MH/MRP 体系; 4—PE-LLD/EVAC/ 改性 MH/MRP 体系

图2 几种复配体系的 TG 曲线

度段在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$, PE-LLD/EVAC/ 改性 MH/MRP 复配体系的最大失重温度为 505°C , 虽然最大失重温度相对变化不大, 但是随着阻燃体系的加入, 提高了体系在高温段的稳定性, 最大失重温度时的炭残余量为 27.7%, 相对纯 PE-LLD 样提高了近 43 倍, 较没有加入 EVAC 的体系残炭量也大为提高。

2.4 炭层的形成

PE-LLD/EVAC/ 改性 MH/MRP 复合体系在燃烧时形成炭层, 阻止可燃性挥发物的释放, 同时又阻止热量向材料里层传递, 从而降低了燃烧速率。由此可见炭层的形成是影响阻燃效果的关键因素, 图 3 为 PE-LLD/EVAC/ 改性 MH/MRP 体系燃烧后形成的炭层。

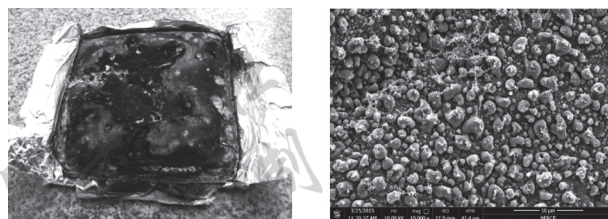


图3 PE-LLD/EVAC/ 改性 MH/MRP 体系燃烧后的炭层

3 结论

材料在燃烧时的热降解行为决定其热释放。阻燃剂的加入明显降低了体系的热降解速度, 燃烧完成时间也大大延长, 燃烧过程中的烟释放量较纯 PE-LLD 样减少将近一半, 阻燃性能的大幅度提升与燃烧时炭层的形成密切相关。

参考文献

- [1] 朱志远, 朱晓华. 屋面材料阻燃性能标准及防水材料阻燃技术[J]. 中国建筑防水, 2011, 22:1-9.
Zhu Zhiyuan, Zhu Xiaohua. Roofing material fire resistance standard and waterproofing material fire resistant technology[J]. China Building Waterproofing, 2011, 22:1-9.
- [2] 黄雷, 胡晖, 王彪, 等. 低烟无卤阻燃剂研究进展[J]. 广东化工, 2011, 38(8):69-70.
Huang Lei, Hu Hui, Wang Biao, et al. Advance in the research of low-smoke and non-halogen flame-retardants[J]. Guang Dong Chemical Industry, 2011, 38(8):69-70.
- [3] Wu K, Song L, Wang Z Z, 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.
- [4] Ni J X, Song L, Hu Y, et al. Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell by in situ polymerization and its flame etardance in polyurethane[J].

- Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(12):999-1 005.
- [5] 辜晓芸, 吴学东. 氢氧化镁阻燃剂表面改性研究进展 [J]. 安徽化工, 2011, 37(6):5-7.
- Gu Xiaoyun, Wu Xuedong. Progress in research of surface modification of magnesium hydroxide flame retardant[J]. Anhui Chemical Industry, 2011, 37(6):5-7.
- [6] 马思远, 杨伟, 蒋舒等. 尼龙 6 / 有机蒙脱土阻燃复合材料的结构与性能 [J]. 塑料工业, 2007, 35(1):25-25.
- Ma Siyuan, Yang Wei, Jiang Shu, et al. Structure and property of flame-retardant PA6 / OMM composites[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(1):25-25.
- [7] Liu J, Fu M, Jing M, et al. Flame retardancy and charring behavior of polystyrene-organic montmorillonite nanocomposites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24(3):273-281.
- [8] 郭义, 申明霞, 韩永芹. 聚合物 / 蒙脱土阻燃纳米复合材料的研究进展 [J]. 粘结, 2015(2):73-76.
- Guo Yi, Shen Mingxia, Han Yongqin. Progress of flame retardant polymer / montmorillonite nanocomposites[J]. Adhesion, 2015(2):73-76.
- [9] 寇波, 谈玲华, 杭祖圣. 可膨胀石墨协同阻燃的研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(5):84-88.
- Kou Bo, Tan Linghua, Hang Zusheng. Progress in research on synergic fire retarding of expandable graphite[J]. Materials Review, 2010, 24(5):84-88.
- [10] 卢克磊, 邱贵学, 刘新民, 等. 羟基硅油对无卤阻燃 HDPE 的改性 [J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(2):20-22.
- Lu Kelei, Qiu Guixue, Liu Xinmin, et al. Study on modification of halogen-free flame retardant HDPE with hydroxy silicone oil[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(2):20-22.
- [11] 陈一, 刘石刚, 肖澄月, 等. 改性纳米氢氧化镁 / 微囊红磷无卤阻燃 HDPE 的研究 [J]. 高分子通报, 2011(6):69-71.
- Chen Yi, Liu Shigang, Xiao Chengyue, et al. Study on the non-halogen flame retardancy of modified nano-sized $Mg(OH)_2$ / microencapsulized red phosphorus in HDPE[J]. Polymer Bulletin, 2011(6):69-71.
- [12] 刘臻, 朱冬杰, 李斌, 等. 辐射法制备无卤阻燃 HDPE / EPDM / 硅橡胶共混物 [J]. 塑料科技, 2011, 39(7):71-75.
- Liu Zhen, Zhu Dongjie, Li Bing, et al. Preparation of halogen-free flame-retardant HDPE / EPDM / silicon rubber composite by irradiation[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(7):71-75.
- [13] Inai Y, Nishinura S, Abe E, et al. High-modulus poly(ethylene terephthalate) / expandable fluorine micrananocomposites with a novel reactive compatibilizer[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(2):477-479.

日本研制出抗雷击碳纤维复合材料

CFRP 是碳纤维和树脂结合而成的复合材料, 密度大约是铁的 1 / 4, 但强度却是其 5 倍, 因可节省燃料费用, 近年其在航空器、机动车等领域的应用逐步扩展。众所周知, 航空器和风力发电等对材料的抗雷击性要求十分严格, 怎样既可以利用碳纤维的优越特性, 又可以减少或者避免雷击对机器的伤害成为了相关行业研究课题。

目前, 为了避免雷击对机体的破坏, 大多在碳纤维表面加上金属材料, 以起到保护作用, 但是落雷导致的烧焦损伤情况时有发生。

对此, 山形大学后藤晃哉博士、高桥辰宏教授联合东京大学、宇宙航空研究开发机构 (JAXA) 以及两个企业组成了“新型 CFRP 研发组”。从复合材料本身下功夫进行了研究。普通 CFRP 中的树脂不能导电, 遇到雷击时, 雷电容易停留在机器体表面引起破损。对此, 该团队潜心研发出了可以将雷电能量转换吸收的树脂, 这一成果可以有效减少雷击对航空、风电等机体的伤害。该成果预计近期刊登在美国的国际学术杂志上。

7 月 7 日山形大学公布抗雷击复合材料的研制已经取得成功, 此成果尚属世界首例。因上下游多家机构的参与, 保证了产品的实用性和安全性。后藤博士和高桥教授对该成果进行了说明, 高桥教授表示, “改良过程还需持续四五年”, 在此基础上, “将其应用于风电领域, 可以为风机发电量的增加贡献力量”。 (中聚网)

抗菌塑料标准将进一步规范行业应用

随着人们对产品安全与卫生意识的增强, 全球抗菌塑料市场的规模不断扩大。相关研究报告预测, 到 2015 年, 全球抗菌塑料的工业应用市场规模达到 14 亿英镑, 用于消费品的产品价值为 10.3 亿英镑, 全球 20% 的塑料制品具有抗菌功能, 所以必将需要抗菌塑料标准进行行业规范。

目前, 日本等发达国家的抗菌家电产品普及率非常高。日本早在 20 世纪 90 年代初就推出抗菌冰箱、抗菌洗衣机等家用电器, 目前抗菌家电占家电市场份额超过 50%。日本的塑料抗菌剂涵盖所有塑料品种, 每年用量超过 150 万 t, 是人均抗菌剂使用量最大的市场, 并将目光投向欧美和中国的抗菌产品市场。

据悉, 我国的塑料抗菌剂近几年来得到快速发展, 应用领域在不断拓宽。2008 年, 国家技术质量监督检验检疫总局陆续颁布实施家电抗菌、除菌的一系列标准。2011 年, 家电抗菌国家标准的颁布, 进一步规范了抗菌塑料在家电行业的应用。目前, 国内对抗菌塑料的需求量为 15 万 t/a, 抗菌聚丙烯在抗菌塑料中占有重要的份额, 国内消耗量超过 5 万 t/a。这个用量不大, 因为以前我国在家电抗菌材料的使用上没有强制的立法和统一的标准。随着抗菌塑料标准标准的出台, “抗菌”的概念会越来越深入人心, 国内对抗菌聚丙烯的需求也会越来越大, 预计每年需求量增长 20% 甚至更多。中国石化北京化工研究院副总工程师张师军对抗菌聚丙烯的市场前景充满信心。 (中塑在线)