

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.018

# PCPZ/Mg(OH)<sub>2</sub> 对高密度聚乙烯热性能的影响<sup>\*</sup>

张艳辉<sup>1</sup>, 王志锋<sup>2</sup>, 曹继平<sup>3</sup>

(1. 浙江大学宁波理工学院, 浙江宁波 315100; 2. 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江宁波 315103;

3. 西安近代化学研究所, 西安 710065)

**摘要:** 通过苯氧基环三磷腈 (PCPZ)、氢氧化镁 [Mg(OH)<sub>2</sub>] 添加量以及二者协同对高密度聚乙烯 (PE-HD) 热性能影响的实验研究, 探讨了 PCPZ 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 对 PE-HD 热性能的影响规律, 并对其影响原因进行了分析。结果表明, 在 PE-HD/PCPZ 混合体系中, 随着 PCPZ 含量的增加, 材料的热稳定性和残炭率也随之增大, 当 PCPZ 质量分数为 44% 时, 800℃ 时的残炭率为 33.3%。PCPZ/Mg(OH)<sub>2</sub> 同时作用于 PE-HD 时对材料的热稳定性有协同效应, 当 PCPZ, Mg(OH)<sub>2</sub> 质量分数分别为 15%, 35% 时, 协同效果最佳, 800℃ 时的残炭率约为 35.2%。

**关键词:** 苯氧基环三磷腈; 氢氧化镁; 高密度聚乙烯; 热性能

**中图分类号:** TQ325.1+2, O635

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3539(2013)01-0072-04

## Effect of Phenoxy Cyclotriphosphazene and Mg(OH)<sub>2</sub> on Thermal Performance of PE-HD

Zhang Yanhui<sup>1</sup>, Wang Zhifeng<sup>2</sup>, Cao Jiping<sup>3</sup>

(1. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China; 2. Ningbo Branch of Academy of Ordnance Science,

Ningbo 315103, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Effects of phenoxy cyclotriphosphazene (PCPZ), Mg(OH)<sub>2</sub> contents and their synergistic effects on thermal performance of polyethylene, high-density (PE-HD) were studied by experiments. The law of PCPZ and Mg(OH)<sub>2</sub> affecting on thermal properties of PE-HD was discussed. And the affecting reasons were analyzed. The results show that the material thermal stability and char yield increase with the mass fraction of PCPZ increasing in the hybrid system of PCPZ and PE-HD. The carbon residue rate is 33.3% at 800 °C when the mass fraction of PCPZ is 44% in the system. There is a synergistic effect on the thermal stability of PE-HD when PCPZ and Mg (OH)<sub>2</sub> are acted at the same time. The synergistic effects are best with carbon residue rate about 35.2% at 800 °C when the mass fraction of PCPZ and Mg (OH)<sub>2</sub> is 15% and 35% respectively.

**Keywords:** phenoxy cyclotriphosphazene; Mg(OH)<sub>2</sub>; polyethylene, high-density; thermal performance

近年来, 氢氧化镁 [Mg(OH)<sub>2</sub>] 作为无卤阻燃添加材料深受研究者的青睐, 并在聚合物阻燃改性领域得到了广泛应用<sup>[1-4]</sup>。Mg(OH)<sub>2</sub> 在受热时会释放出结晶水, 吸收大量热能, 抑制聚合物表面温度升高, 延缓聚合物热分解, 同时分解释放出的水蒸气能够稀释聚合物燃烧面周围的氧气和可燃气体, 从而达到阻燃的作用。Mg(OH)<sub>2</sub> 作为聚合物的阻燃剂具有无毒、不挥发、不析出、价廉等优点, 但其阻燃效率不高, 通常需要较高的加入量才能达到要求, 这样会降低聚合物的加工性能和韧性等指标。目前, 研究者通过采用提高 Mg(OH)<sub>2</sub> 细度、进行表面活化处理等方式来提高其在聚合物中的分散性和相容性, 但也难以避免上述问题的出现<sup>[5-9]</sup>。

苯氧基环三磷腈 (PCPZ) 是由磷原子和氮原子以单双键交替排列组成六环体结构, P 侧基为苯氧

基<sup>[10-11]</sup>。在 PCPZ 的分子结构中磷原子和氮原子均为阻燃元素, 苯氧基在分解过程中能够提供阻燃必须的碳, 因此 PCPZ 有望成为一种新型高效阻燃剂<sup>[12-13]</sup>。笔者探索了 PCPZ 与 Mg(OH)<sub>2</sub> 对高密度聚乙烯 (PE-HD) 热性能的影响, 为进一步研究 PCPZ 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 协同阻燃 PE-HD 提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

Mg(OH)<sub>2</sub>: 纳米级, 市售;

PE-HD: 5000 s, 市售;

PCPZ: 自制。

<sup>\*</sup> 浙江省重点科技创新团队项目 (2009R50004)

联系人: 张艳辉, 副教授, 博士, 主要从事无机纳米材料制备及应用研究

收稿日期: 2012-11-15

1.2 仪器及设备

转矩流变仪:RC90 型,德国哈克公司;

热重 (TG) 分析仪:2 Hi-Res TGA950 型,美国 TA 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:2910 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM):QUINTA 600F 型,美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

首先将 PE-HD 投入转矩流变仪中,待 PE-HD 熔融且 TQ 曲线平衡后加入一定量的 PCPZ 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 继续捏合, TQ 曲线平衡并持续 1 min 后得到试样。实验条件为:150℃,40 r/min。试样配方见表 1。

| 表 1 试样配方       |       |      | %                   |
|----------------|-------|------|---------------------|
| 试样编号           | PE-HD | PCPZ | Mg(OH) <sub>2</sub> |
| 1 <sup>#</sup> | 72    | 28   |                     |
| 2 <sup>#</sup> | 67    | 33   |                     |
| 3 <sup>#</sup> | 61    | 39   |                     |
| 4 <sup>#</sup> | 56    | 44   |                     |
| 5 <sup>#</sup> | 50    | 10   | 40                  |
| 6 <sup>#</sup> | 50    | 15   | 35                  |
| 7 <sup>#</sup> | 50    | 18   | 32                  |
| 8 <sup>#</sup> | 50    | 32   | 18                  |

1.4 测试与表征

TG 分析:升温速率 10℃/min,温度范围为室温~800℃,氮气保护,氮气流量 600 mL/s;

DSC 分析:升温速率 10℃/min,氮气氛围,氮气流速 50±5 mL/min;

SEM 观察:高真空,电压 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 PCPZ 对 PE-HD 热性能的影响

(1) 热分析。

为了对比 PCPZ 对 PE-HD 热分解特性的影响,利用 DSC 测试仪测试了 PE-HD 和 4<sup>#</sup> 试样的热分解特性,如图 1 所示。从图 1 可以看出,PE-HD 熔

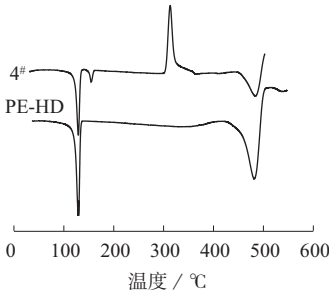


图 1 PE-HD 和 4<sup>#</sup> 试样的 DSC 曲线

融峰和分解峰的温度分别为 130.22,480.36℃。对于 4<sup>#</sup> 试样,在 130.22℃处的吸热峰同样为 PE-HD 熔融峰,165℃处的吸热峰为 PCPZ 晶体的熔点。随着温度的升高,在 300℃左右 PCPZ 开始分解,到 311.92℃时热分解速率达到最大,440℃时 PE-HD 开始分解,480.36℃时热分解速率达到最大。

1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup> 试样的 TG 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着 PCPZ 含量的增加,试样热稳定性和残炭率有一定程度提高,在 800℃时 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup> 试样的残炭率分别为 17.1%,21.2%,28.8%,33.3%,表明 PCPZ 对 PE-HD 的热稳定性有较明显的改善。

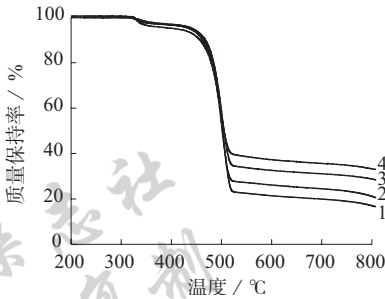
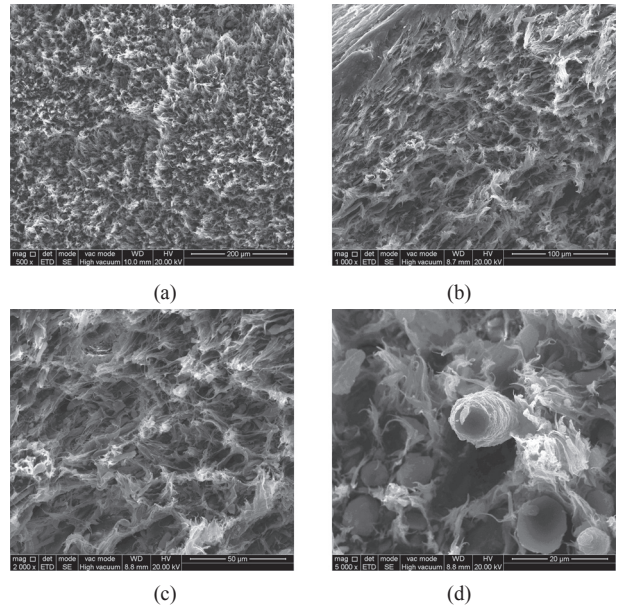


图 2 试样的热重曲线

(2) 形貌分析。

2<sup>#</sup> 试样不同放大倍数的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看出,熔融的 PCPZ 呈球形微珠均匀分散在 PE-HD 中,PCPZ 的直径小于 10 μm。这是因为 PCPZ 被 PE-HD 熔体加热融化后,在剪切力的作用下不断被分切并被 PE-HD 熔体包裹,形成球形微珠。



a—放大 500 倍;b—放大 1000 倍;c—放大 2000 倍;d—放大 5000 倍

图 3 试样不同放大倍数的 SEM 照片

## 2.2 PCPZ/Mg(OH)<sub>2</sub> 对 PE-HD 热性能的影响

### (1) 热分析。

Mg(OH)<sub>2</sub> 和 6<sup>#</sup> 试样的 DSC 曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出, Mg(OH)<sub>2</sub> 在 300℃ 时开始分解释放水, 结晶水吸热形成水蒸气, 直到温度达到 420℃ 时完全分解。6<sup>#</sup> 试样在持续加热升温过程中首先 PE-HD 熔融, 然后 PCPZ 融化, 在 400℃ 附近开始明显分解, 在 443.36℃ 和 500℃ 附近出现了两个分解峰。分析认为这是 Mg(OH)<sub>2</sub> 和 PCPZ 的分解温度重合所致。温度达到 300℃ 时 Mg(OH)<sub>2</sub> 分解释放的水汽化吸收大量的热量, 降低材料表面温度, 稀释了材料表面的氧气, 分解生成的活性氧化镁附着于表面进一步起到隔离聚合物的作用。同时 PCPZ 分解形成磷、氮和碳, 磷氧化形成氧化磷、偏磷酸、焦磷酸等物质, 进一步脱去材料表面的水, 并形成液膜固着碳元素于材料表面, 氮元素形成氮气稀释材料表面的氧气, 达到阻燃聚合物的作用。因此可发现 Mg(OH)<sub>2</sub> 和 PCPZ 对 PE-HD 有协同阻燃作用。

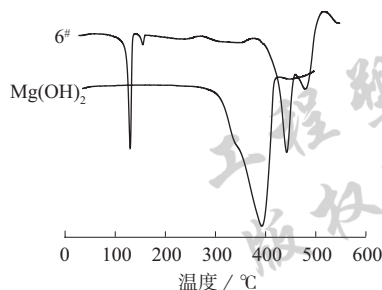


图 4 Mg(OH)<sub>2</sub> 和 6<sup>#</sup> 试样的 DSC 曲线

5<sup>#</sup>~8<sup>#</sup> 试样的 TG 曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出, 6<sup>#</sup> 试样在 800℃ 时的残炭率最高, 达到 35.2%; 800℃ 时残炭率最低的为 8<sup>#</sup> 试样, 为 17.2%。800℃ 时的残炭率不是随着 PCPZ 或 Mg(OH)<sub>2</sub> 含量的增加而线性增加或减少, 而是二者的复配比例对 PE-HD 的阻燃效果有一最佳值, 在试验范围内 6<sup>#</sup> 试样所采取的复配比例阻燃效果最佳。

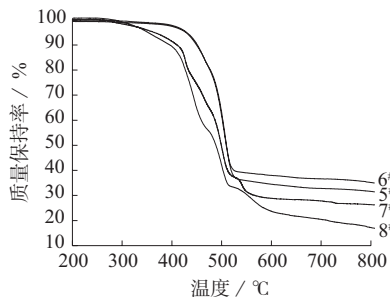
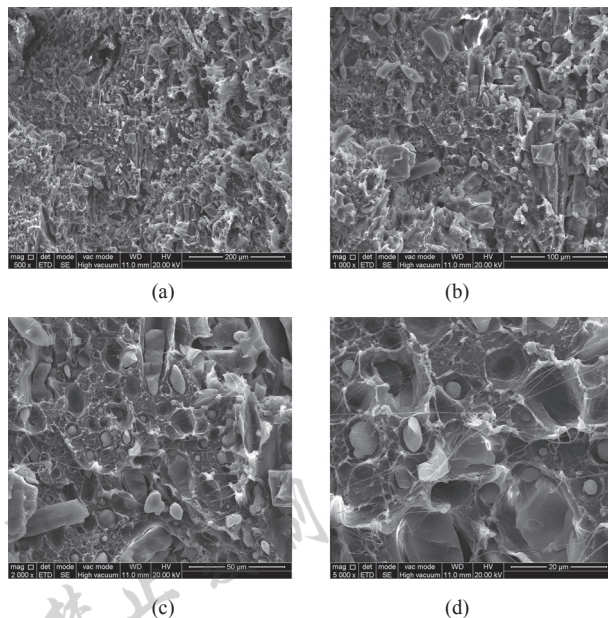


图 5 试样的 TG 曲线

### (2) 形貌分析。

6<sup>#</sup> 试样不同放大倍数的 SEM 照片如图 6 所示。从图 6 可以看出, 既有形状似球形的 PCPZ, 也有不规则状的 Mg(OH)<sub>2</sub>, 二者按照设定好的比例分散在 PE-HD 中。



a—放大 500 倍; b—放大 1000 倍; c—放大 2000 倍; d—放大 5000 倍  
图 6 试样不同放大倍数的 SEM 照片

## 3 结论

(1) 在 PE-HD/PCPZ 混合体系中, PCPZ 对 PE-HD 的热性能有较明显的改善, 随着体系中 PCPZ 含量的增加, 800℃ 时的残炭率也随之增大。

(2) 在 PE-HD/PCPZ/Mg(OH)<sub>2</sub> 体系中, PCPZ/Mg(OH)<sub>2</sub> 对材料的热性能有协效作用, PCPZ 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 质量分数分别为 15% 和 35% 时, 协同效应最佳, 材料在 800℃ 时的残炭率约为 35.2%。

## 参考文献

- [1] 杜高翔, 郑水林, 李杨. 超细氢氧化镁粉的表面改性及其高填充聚丙烯的性能研究 [J]. 中国塑料, 2004(7):77-81.  
Du Gaoxiang, Zheng Shuilin, Li Yang. Surface modification of super-fine magnesium hydroxide powder and properties of PP with high contents of Mg(OH)<sub>2</sub> [J]. China Plastics, 2004(7):77-81.
- [2] 李锦, 欧育湘. 氢氧化镁表面处理工艺对阻燃 PP 性能的影响 [J]. 塑料工业, 2003(12):15-17.  
Li Jin, Ou Yuxiang. Effect of surface treatment of magnesium hydroxide on flame retardant PP [J]. China Plastics Industry, 2003(12):15-17.
- [3] 杨鸿. 氢氧化镁阻燃剂的开发与应用 [J]. 无机盐工业, 2001(3):25-27.

- Yang Hong. Development and application of magnesium hydroxide flame retardant[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2001(3):25-27.
- [4] 周产力,王森. 氢氧化镁阻燃剂的现状及展望[J]. 无机盐工业, 2004(3):13-15.
- Zhou Chanli, Wang Ben. The current status and prospect of magnesium hydroxide flame retardant[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2004(3):13-15.
- [5] 陈晓浪,于杰,郭少云,等. 表面改性对聚丙烯/纳米氢氧化镁复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006(5):176-180.
- Chen Xiaolang, Yu Jie, Guo Shaoyun, et al. Effect of surface modification on properties of PP filled with nano-Mg(OH)<sub>2</sub> composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006(5):176-180.
- [6] 李炜,王路明,殷文. 阻燃剂的发展概况及氢氧化镁表面改性的研究进展[J]. 塑料工业, 2008(S1):10-14.
- Li Wei, Wang Luming, Yin Wen. Survey of development of flame retardant and research on surface modification of magnesium hydrate[J]. China Plastics Industry, 2008(S1):10-14.
- [7] 李锦,欧育湘. 氢氧化镁的表面处理研究[J]. 无机盐工业, 2004(1):40-42.
- Li Jin, Ou Yuxiang. Surface modification of magnesium hydroxide[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2004(1):40-42.
- [8] 李炜,王路明,殷文,等. 无机阻燃剂氢氧化镁的表面改性及机理研究[J]. 无机盐工业, 2009(1):34-36.
- Li Wei, Wang Luming, Yin Wen, et al. Surface modification and its mechanism of magnesium hydroxide inorganic flame retardant[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009(1):34-36.
- [9] 李召好,马培华,李法强. 阻燃型氢氧化镁表面改性研究[J]. 海湖盐与化工, 2005(3):16-18.
- Li Zhaohao, Ma Peihua, Li Faqiang. Study on modification of magnesium hydroxide[J]. Sea-lake Salt and Chemical Industry, 2005(3):16-18.
- [10] Allcock H R. Polyphosphazenes: New polymers with inorganic backbone atoms[J]. Science, 1976, 193:1214.
- [11] 孔祥建,刘述梅,叶华,等. 苯氧基环三磷腈的合成及表征[J]. 广州化工, 2008, 36(2):31-33.
- Kong Xiangjian, Liu Shumei, Ye Hua, et al. Synthesis and characterization of phenoxy cyclotriphosphazene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2008, 36(2):31-33.
- [12] 汤俊杰,唐安斌,黄杰. 磷-氮协效阻燃剂的研究与应用进展[J]. 材料导报, 2008, 22(8):73-77.
- Tang Junjie, Tang Anbin, Huang Jie. Application and research progress of phosphorus-nitrogen synergistic flame retardants[J]. Materials Review, 2008, 22(8):73-77.
- [13] 杨明山,刘阳,李林楷,等. 六苯氧基环三磷腈的合成及对 IC 封装用 EMC 的无卤阻燃[J]. 中国塑料, 2009, 23(8):35-38.
- Yang Mingshan, Liu Yang, Li Linkai, et al. Synthesis of hexaphenoxyl cyclotriphosphazene and its flame retardance on epoxy molding compound for large-scale integrated circuit packaging[J]. China Plastics, 2009, 23(8):35-38.

### 我国注塑机发展七大亮点

经过 50 多年的发展,我国塑料机械行业走过了从无到有、从小到大、从默默无闻到举世瞩目的历程。注塑机是我国塑料机械行业的第一大类产品,注塑机的发展一直受到世界塑料机械行业的赞叹。目前,我国注塑机的发展呈现出七大亮点:

(1) 注塑机产值在我国塑机行业中位居第一,塑料机械的三大类产品依次是注塑机、挤出机和吹塑机,它们占塑料机械总产值的 80% 以上,其中注塑机又占以上三大类品种总产值的 50% 以上;

(2) 注塑机的年产量位居世界第一,其中,我国宁波地区的注塑机年产量约为世界年产量的 1/3,是世界上最大的注塑机生产基地;

(3) 注塑机的年总产值位居世界第三,位居第一的是欧洲,位居第二的是日本;

(4) 注塑机成为我国塑料机械出口的第一品种,是塑料机械出口的主力军;

(5) 注塑机产业的发展速度位居行业首位,进入新世纪以来,我国塑机行业年平均增长率达到 20% 以上,而注塑机的发展速度在行业内一直遥遥领先;

(6) 注塑机的技术水平与发达国家的差距减小,由于加

快了科技创新步伐,进一步增强了自主创新的能力,某些产品已经处于国际领先地位;

(7) 注塑机产业实现了中国名牌产品“零”的突破,在我国塑料机械行业捧回的 4 块“中国名牌产品”奖牌中,注塑机产品获得了 3 块奖牌。

(中聚网)

### 温州塑料市场项目进入选址阶段

记者从温州市塑料行业协会四届二次会员大会上获悉,筹备了四五年的温州塑料市场项目已进入选址阶段。

目前,全市年需各种塑料原辅材料在 600 万 t 左右,但因没有大型的专业化的生产材料市场,所需原材料基本都要从外地市场购买,物流成本的增长导致了塑料产品成本增加。企业不堪成本增加的重负,供需之间矛盾日益突出。温州市塑料行业协会会长邵泰清说,有产业却没有市场,市场建设的滞后,已成为制约全市塑料工业发展的瓶颈。早在 2007 年,筹建塑料市场就成为诸多塑料企业的心愿。

在众多企业的呼吁下,2012 年市场建设终于有了新的进展。邵泰清介绍,为了筹建市场,协会 2012 年召集或参与专题会议 7 次,大小报告提案撰写过 8 个,走访有关部门及企业 26 次,如今该项目终于进入选址阶段。

据了解,2012 年 1~10 月份,温州塑料行业完成工业总产值 499.58 亿元,在全国地市中名列前茅。

(温州商报)