

# 增效膨胀型阻燃 LDPE 的性能研究

高 瑜<sup>1)</sup> 姜志国<sup>1)</sup> 郑裕<sup>2)</sup> 张志龙<sup>2)</sup> 华健华<sup>1)</sup> 周亨近<sup>1)</sup>

(1) 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2) 北京燕山石化公司树脂应用研究所, 北京 102500

**摘 要:** 将分子筛作为膨胀阻燃增效剂, 分别引入聚磷酸铵/季戊四醇和聚磷酸铵/双季戊四醇两种膨胀型阻燃剂 (IFR) 中, 用于制备阻燃 LDPE; 研究了分子筛型号及用量对增效作用的影响。结果表明, 分子筛显著提高了两种 IFR 的阻燃效率, 使 IFR-LDPE 的极限氧指数分别达到 28.9% 和 30.9%。其中 A 型效果优于 X 型和 Y 型。TG 和 DTA 分析结果说明, 分子筛改变了 IFR 和 IFR-LDPE 的热降解过程, 提高了高温成炭量和膨胀炭层的热稳定性、热绝缘性, 使 IFR-LDPE 阻燃性提高。

**关键词:** 膨胀型阻燃剂; 阻燃性; 聚乙烯

**中图分类号:** TQ 314.248; TQ 325.12

## 引 言

膨胀阻燃技术被认为是实现无卤阻燃最有希望的途径之一。然而, 目前已商品化的众多膨胀型阻燃剂 (IFR) 对聚烯烃尤其是聚乙烯的阻燃效率较差。曾有专利提及在膨胀阻燃材料配方中添加分子筛 (ZEO) 作为膨胀阻燃增效剂<sup>[1]</sup>。也有报道研究了 ZEO 的阻燃增效作用<sup>[2,3]</sup>, 但主要是针对其在不同聚烯烃中的作用规律, 使用的 IFR 仅是聚磷酸铵/季戊四醇一种。本研究选择了三种类型的分子筛作为膨胀阻燃增效剂, 分别引入聚磷酸铵/季戊四醇和聚磷酸铵/双季戊四醇两种 IFR 中, 阻燃 LDPE。

## 1 实验部分

### 1.1 试样制备

主要原料: 低密度聚乙烯 (LDPE), I12A-1, 北京燕山石化公司; 聚磷酸铵 (APP), Hostafam AP422, 德国 Hoechst 公司; 季戊四醇 (PER), 化学纯, 北京通县育才精细化工厂; 双季戊四醇 (DPER), 化学纯, 百灵威中国化学有限公司; 分子筛 (ZEO), 粉状, 工业级, 上海恒业分子筛有限公司。

将 APP, PER (或 DPER), ZEO 等助剂按配比称量、研细、预先混合均匀后, 与 LDPE 在 SK160-B 型双辊塑炼机上混炼 8 min, 温度为 125~135℃; 再在 QLB 型平板硫化机上压制成 3 mm 厚板材, 温度

为 140℃, 定压时间为 2 min; 最后在万能制样机上, 依测试标准裁制成不同规格的样条。

### 1.2 极限氧指数 (LOI) 测试

测试仪器 HC-2 型氧指数仪 (江宁县分析仪器厂); 测试标准 GB/T 2406-93; 试样尺寸 130 mm × 6.5 mm × 3 mm。

### 1.3 TG-DTA 热分析测试

将 IFR 粉末或 IFR-LDPE 试样用 TGS-2 型 TG-DTA 热分析仪 (日本理学公司) 测试。测试温度 50~650℃, 升温速度 10℃/min, 高纯氮保护 (气流速度 50 mL/min), 样品量 5 mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃性能

**2.1.1 ZEO 对 LDPE/APP/PER 体系阻燃性能的影响** ZEO 根据硅铝比例、空间结构及阳离子的不同而分为不同类型, 具有不同的吸附催化特性。本实验选择了 A 型、X 型和 Y 型三种典型的 ZEO。APP 与 PER 的用量比值对阻燃性能影响很大。根据文献报道<sup>[4]</sup>和实验, 确定最佳配比 APP 与 PER 的质量比为 3:1。

不同类型 ZEO 对 LDPE/APP/PER 体系 LOI 影响见表 1。由表中数据来看, 三种类型 ZEO 在添加量  $w$  为 0.4%~1.5% 时, 均使 IFR-LDPE 的 LOI 值有不同程度提高, 说明 ZEO 确实对该体系起到阻燃增效作用。但增效效果取决于 ZEO 的类型, 本实验中 A 型为最优。

表 1 LDPE/ APP/ PER/ ZEO 体系 LOI 测试结果

Table 1 LOI data of LDPE/ APP/ PER/ ZEO

ZEO 类型	组分 m/ g				LOI/ %
	LDPE	APP	PER	ZEO	
—	100	0	0	0	18. 6
—	100	30	10	0	26. 5
A	100	30	10	0. 5	28. 9
	100	30	10	1	28. 1
	100	30	10	2	27. 9
X	100	30	10	0. 5	27. 9
	100	30	10	1	27. 9
	100	30	10	2	27. 7
Y	100	30	10	0. 5	27. 9
	100	30	10	1	27. 9
	100	30	10	2	27. 2

ZEO 的用量对膨胀阻燃增效作用的影响很大。由表 2 中的数据, IFR - LDPE 的 LOI 随 ZEO 用量增加呈峰值变化。当 ZEO 质量分数  $w$  为 0. 4 % 时, IFR - LDPE 的 LOI 可达 28. 9 %, 相对于单纯使用 APP/ PER 时使 LDPE 的 LOI 增幅 8 % 来说, 又提高了 25 %。值得指出的是, 当 ZEO 用量  $w$  超过 2. 5 % 时, IFR - LDPE 的阻燃性反而急剧下降。这可能是由于 ZEO 是无机硅铝酸盐, 与 LDPE 不相容, 而类似于  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  填料存在于 IFR - LDPE 中。已有研究表明<sup>[5]</sup>, 向膨胀阻燃聚合物中加入这类填料会破坏燃烧时形成炭层的结构而使阻燃性下降。即过量添加 ZEO, 其增效作用被这一副效应所掩盖。

表 2 LDPE/ APP/ PER/ ZEO-A 体系 LOI 测试结果

Table 2 LOI data of LDPE/ APP/ PER/ ZEO-A

LDPE	组分 m/ g				LOI/ %
	APP	PER	ZEO-A		
100	0	0	0		18. 6
100	30	10	0		26. 5
100	30	10	0. 5		28. 9
100	30	10	1		28. 1
100	30	10	2		27. 9
100	30	10	3		27. 7
100	30	10	5		25. 4
100	30	10	7		24. 1

2. 1. 2 ZEO 对 LDPE/ APP/ DPER 体系阻燃性能的影响 通过理论计算确定 IFR 的配比: APP 与 DPER 质量比为 2. 4, 选用 A 型 ZEO 为增效剂, 制备的 IFR-LDPE 阻燃性能测试结果见表 3。该体系中, LOI 随 ZEO 用量增加仍呈峰值变化。当添加  $w = 1\%$  的 A 型 ZEO 时, LOI 由 24. 4 % 提高到 30. 9 %, 提高了 6. 5 %。而加入  $w = 29. 5\%$  的 IFR 仅使 LOI 由 18. 6 % 提高到 24. 4 %, 提高了 5. 8 %。可见 ZEO 对 APP/ DPER 体系的增效作用比对 APP/ PER 的更为明显。

表 3 LDPE/ APP/ DPER/ ZEO-A 体系 LOI 测试结果

Table 3 LOI data of LDPE/ APP/ DPER/ ZEO-A

LDPE	组分 m/ g				LOI/ %
	APP	DPER	ZEO-A		
100	0	0	0		18. 6
100	30	12. 5	0		24. 4
100	30	12. 5	0. 5		27. 4
100	30	12. 5	1		29. 2
100	30	12. 5	1. 5		30. 9
100	30	12. 5	2		29. 4

2. 2 TG- DTA 测试

2. 2. 1 IFR 的 TG 测试 根据 TG 测试结果, APP/ PER 体系有三个热失重峰(见表 4)。结合前人<sup>[6]</sup>研究, 这三个峰分别对应为 APP 与 PER 的酯化、交联成炭、分解反应。添加 ZEO 改变了该体系整个热降解过程, 表现为: (1) 第一失重峰的提前; (2) 第三失重峰的延迟; (3) 各失重区(尤其是第三失重区)失重量的减少; (4) 总成炭量的增加。这可能是由于 ZEO 作为质子酸可催化 APP 与 PER 的酯化反应, 形成更多的螺环结构有利于成炭反应, 导致更稳定的炭层结构, 表现为第一失重峰的提前与第三失重峰的延迟; 在起催化主反应作用的同时, 也会抑制降解副反应, 减少小分子可燃挥发物的产生, 从而使失重量减少。同时也可推测, 由于减少了小分子可燃挥发物的产生, 体系成炭反应过程的热释放也会随之减少。IFR - LDPE 的 DTA 测试结果证实了这一点。

APP/ DPER 体系的热失重过程呈现与 APP/ PER 体系相类似的三个峰。由 DPER 与 PER 的化学结构相似性, 可推测 APP/ DPER 体系也经历了酯化、交联成炭、分解反应。但由于 DPER 的反应活

表 4 IFR 的 TG 数据

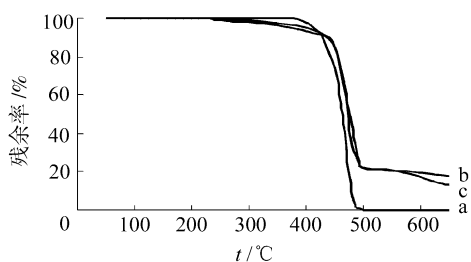
Table 4 TG data of IFR

IFR 体系	$t_0/$	$t_1/$	$t_2/$	$t_3/$	$R_c/ \%$	热失重率/ %		
						176 ~ 270	270 ~ 375	375 ~ 650
APP/ PER	206	242	344	572	18	13	14	55
APP/ PER/ ZEO-A	196	224	344	612	42	9	13	36
APP/ DPER	240	260	332	562	28	7	20	45
APP/ DPER/ ZEO-A	230	252	330	610	37	6	19	38

$t_0$  为外延起始分解温度;  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  为三个热失重区失重峰温度;  $R_c$  为成炭率

性比 PER 差,所以前者  $t_0$ 、 $t_1$  均高于后者。这一点在应用上,有可能使 APP/DPER 成为比 APP/PER 加工稳定性更好的 IFR。ZEO 对该 IFR 的作用规律与对 APP/PER 的极为相似。这进一步证实 ZEO 作用的存在,而且它还有可能成为其它多羟基醇与 APP 组成的 IFR 的阻燃增效剂。

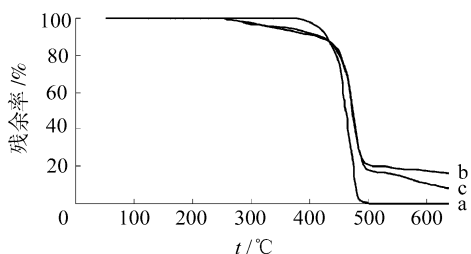
**2.2.2 IFR - LDPE 的 TG - DTA 测试** IFR - LDPE 的 TG 曲线见图 1、图 2。结果显示:含有



a. LDPE; b. LDPE/APP/PER; c. LDPE/APP/PER/ZEO

图 1 LDPE/APP/PER 和 LDPE/APP/PER/ZEO 的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of LDPE/APP/PER and LDPE/APP/PER/ZEO



a. LDPE; b. LDPE/APP/DPER; c. LDPE/APP/DPER/ZEO

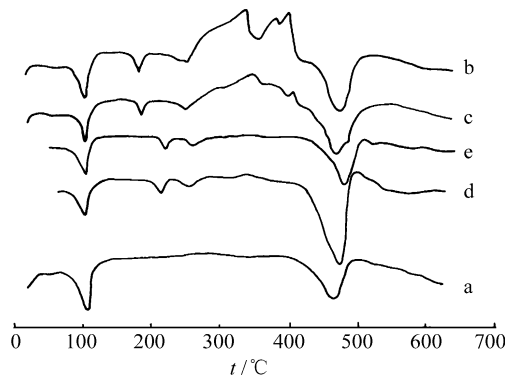
图 2 LDPE/APP/DPER 和 LDPE/APP/DPER/ZEO 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of LDPE/APP/DPER and LDPE/APP/DPER/ZEO

ZEO 的 IFR - LDPE 体系高温 ( $> 500$  ) 成炭量增大,炭层热稳定性提高,尤其对图 2 体系更为明显。

结合阻燃性能测试结果可知,炭层量的增多,热稳定性的提高,结构缺陷的减少,使得膨胀炭层成为更好的屏障,减缓基材与外界热量与氧的交换,这正是 ZEO 使 IFR - LDPE 阻燃性能提高的直接原因。

IFR - LDPE 的 DTA 曲线见图 3。添加 ZEO 使两个 IFR - LDPE 体系 290 ~ 410 温度范围内的  $t$  值均减少。而在放热区  $t$  的减少,在某种程度上反映了体系放热量的降低,这也有利于提高炭层的热绝缘性,使阻燃性能提高。



a. LDPE; b. LDPE/APP/PER; c. LDPE/APP/PER/ZEO;

d. LDPE/APP/DPER; e. LDPE/APP/DPER/ZEO

图 3 LDPE 阻燃体系的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of IFR-LDPE

### 3 结 论

ZEO 对 LDPE/APP/PER 和 LDPE/APP/DPER 膨胀阻燃体系具有阻燃增效作用。ZEO 的作用效果取决于其类型和用量:A 型优于 X 型和 Y 型;不同体系有其各自 ZEO 的最佳用量,过量 ZEO 将导致阻燃性能下降。

对两体系热分析结果进一步证实了 ZEO 的作用,反映出加入 ZEO 改变了 IFR - LDPE 热降解过程,形成了更稳定的炭层保护,减少了可燃降解产物的生成,同时降低了热释放量。

## 参 考 文 献

- [1] Bourbigot S, Breant P, Delobel R, et al. Compositions ignifugeantes pour resines synthetiques contenant une zeolithe. EP 629677, 1994-12-21
- [2] Bourbigot S, Le B M, Delobel R, et al. 4A zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers: study of the effect of the constituent monomers. Polym Deg & Stab, 1996, 54: 275
- [3] 郝建薇,王建祺,李斌. 新型阻燃技术在聚丙烯中的应用. 中国塑料, 1998, 12(5): 75
- [4] Delobel R, Le Bras M, Ouassou N, et al. Thermal behaviours of ammonium polyphosphate-pentaerythritol and ammonium pyrophosphate-pentaerythritol intumescent additives in polypropylene fomulations. J Fire Sci, 1990, 8(2): 85
- [5] 李伟, 叶大铿. 聚丙烯的膨胀阻燃剂. 化学通报, 1995(10): 30
- [6] Camino G, Costa L, Martinasso G. Intumescent fire-retardent systems. Poly Deg & Stab, 1989, 23: 359

## Study of LDPE fire-retarded by intumescent flame retardant fomulations containing a promoter

GAO Yu<sup>1)</sup> J IANG Zhi-guo<sup>1)</sup> ZHENG Yu-kun<sup>2)</sup> ZHANG Zhi-long<sup>2)</sup>  
HUA Jian-hua<sup>1)</sup> ZHOU Heng-jin<sup>1)</sup>

(1) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2) Research Institute of Resin Application, Beijing Yanshan Petrochemical Corporation, Beijing 102500, China)

**Abstract:** Zeolite as an intumescent flame retardant (IFR) promoter was added to mixtures of ammonium polyphosphate/pentaerythritol (APP/PER) or ammonium polyphosphate / dipentaerythritol (APP/DPER) respectively, to prepare flame retardant LDPE. Effects of different types and levels of zeolite on the fire-retarded performances were studied. The results show that the flame-retardant efficiency of IFR is enhanced by the adduct of zeolite. The limiting oxygen index(LOI) of IFR-LDPE with APP/PER or APP/DPER additives increase from 26.5 % (with no ZEO added) to 28.9 % (with ZEO added), or from 24.5 % to 30.9 % respectively. 'A' type zeolite is a more effective promoter than 'X' and 'Y' types. Thermal analyses demonstrate the effect of zeolite and indicate that zeolite alters the whole degradation process of IFR-LDPE by forming a more thermally stable shield, and leads to a lower evolution burning rate of resulting fuel and thus reduces the heat release.

**Key words:** intumescent flame retardant; fire retardancy; polyethylene

## 我校教授获“国家杰出青年科学基金”

材料科学与工程学院教授杨万泰博士荣获 2000 年度“国家杰出青年科学基金”,该基金旨在促进青年科技人才的成长、为加速培养造就一批进入世界科技前沿的跨世纪优秀学术带头人而设立的。这是我校青年教师首次获得该项基金资助,也是杨教授继 1999 年入选教育部“跨世纪优秀人才培养计划”后,获得的又一项国家级基金资助。