

新型阻燃线性低密度聚乙烯材料的制备 及其性能研究

张向锋^{1,2} 吴 伟^{1,2} 雒 焱^{1,2}

(1.安徽理工大学能源与安全学院,淮南 232001;

2.煤矿安全高效开采省部共建教育部重点实验室,淮南 232001)

摘 要 针对目前阻燃聚乙烯材料使用过程中存在的阻燃性能不高以及耐水性差等问题,将一种双层包裹的聚磷酸铵(MCAPP)与三(2-羟乙基)异氰尿酸酯(THEIC)复配,结合紫外光交联的方法,制备新型无卤膨胀阻燃线性低密度聚乙烯复合材料(LLDPE)。利用傅里叶红外光谱、溶解度测试等对聚磷酸铵(APP)和 MCAPP 的结构和耐水性进行表征。通过氧指数测试、热失重分析、扫描电镜等研究 MCAPP 与 THEIC 组成的膨胀阻燃剂(IFR)对 LLDPE 的阻燃性及热稳定性能的影响。结果表明:MCAPP 被成功地制备,且相比未包裹的 APP,MCAPP 的水溶性大幅降低,耐水性能提高。当质量分数为 30% 的 IFR 添加到 LLDPE 基体中,并经光强度为 180W/m² 的紫外光辐照交联后,此种新型 LLDPE/MCAPP/THEIC 阻燃体系具有比 LLDPE/APP/THEIC 体系更加优良的阻燃性能、耐水性能及热稳定性能。

关键词 聚乙烯,聚磷酸铵,紫外光交联,阻燃性能

Preparation and property of novel flame retardant linear low-density polyethylene

Zhang Xiangfeng^{1,2} Wu Wei^{1,2} Luo Yan^{1,2}

(1.School of Energy Resources and Safety, Anhui University of Science and Technology,
Huainan 232001; 2.Key Laboratory of Coal Mine Safety and Efficient Exploitation
of Ministry of Education, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

Abstract In order to solve the problem of low flame retardancy and poor water resistance of flame retardant polyethylene materials, a novel halogen-free intumescent flame retardant linear low-density polyethylene (LLDPE) composites were prepared based on a double-microencapsulated ammonium polyphosphate (MCAPP) and tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate (THEIC), through crosslinking by ultraviolet radiation. The chemical structure and water resistance of APP and MCAPP were studied through Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and water solubility. The synergistic effects between MCAPP and THEIC on the flame retardant properties and thermal stability of LLDPE were investigated by limiting oxygen index (LOI), thermogravimetric (TG) analysis and scanning electron microscope (SEM). The results showed that MCAPP was successfully obtained, and its solubility decreased greatly compared to that of pure APP with better water resistance. When IFR (MCAPP/THEIC) was introduced with 30% (mass fraction) loading into LLDPE matrix, and crosslinked by ultraviolet radiation with a light intensity of 180W/m², LLDPE/MCAPP/THEIC showed more excellent flame retardant properties, water resistance and thermal stability than LLDPE/APP/THEIC.

Key words polyethylene, ammonium polyphosphate, ultraviolet radiation, flame retardant property

线性低密度聚乙烯(LLDPE)具有耐低温、耐化学腐蚀、耐油、质量轻等优点,已被广泛用于制作输送管道、电线电缆和建筑材料等^[1-3]。然而

LLDPE 氧指数很低,仅为 17.5%,所以 LLDPE 材料极易燃烧,使其在许多重要领域中的应用受到限制,这就要求对其进行阻燃化处理。

基金项目:安徽理工大学研究生创新基金项目(2017CX2067)

作者简介:张向锋(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为阻燃聚合物材料的制备及其性能。

目前阻燃逐渐向无卤、低烟、低毒的方向发展,膨胀型阻燃体系(IFR)具有阻燃效率高、不含卤素、无毒等优点,已经广泛用于阻燃聚烯烃类材料。传统 IFR 主要是由聚磷酸铵(APP)充当酸源和气源,季戊四醇(PER)充当碳源组成的,具有优异的阻燃性能^[4-5]。但 APP 和 PER 带有很强的极性和吸湿性,在高温、高湿度的情况下会向材料表面迁移而渗出,降低材料的阻燃性能和其他性能^[6-9]。针对以上问题,采用微胶囊化技术包裹阻燃剂,可以明显改善上述缺点^[10-12]。Wu 等^[12]将微胶囊包裹的 APP 和 PER 应用于聚丙烯中,并研究包裹前后的 APP 及 PER 对材料阻燃性能的影响,结果发现添加 30% (wt,质量分数,下同)包裹 APP 和 PER 的聚丙烯即使在 50℃ 的水中处理 24h 后仍能保证通过 UL-94 V-0 燃烧等级测试。此外,使用新型非极性分子碳源来替代传统的极性碳源 PER 也是解决 IFR 上述缺点的一种有效方法^[13-18]。Chen 等^[18]选用三(2-羟乙基)异氰尿酸酯(THEIC)作为碳源与 APP 组成 IFR 用于聚丙烯中,并研究所制备材料的阻燃性,结果表明在 IFR 添加量不变,且 THEIC/APP 与 PER/APP 比例相同的情况下,THEIC 表现出比 PER 更好的成炭性。

为了进一步提高微胶囊化阻燃剂的阻燃效率,可以从协效阻燃的角度出发,使用具有阻燃协效作用的壳层对阻燃剂进行包裹改性,其中含硅化合物就是一种非常优良的阻燃协效剂。Ni 等^[19]将硅凝胶包裹的 APP 用于聚氨酯中,结果表明仅添加 12.5% 包裹 APP 的聚氨酯就能够很容易通过 UL-94 V-0 燃烧等级测试,而添加同等质量分数未包裹 APP 的聚氨酯则通不过 V-0 等级。虽然硅凝胶包裹 APP 有着优良的阻燃性能,但是 APP 表面在形成硅凝胶包裹层的同时,又引入了另一种亲水性基团羟基(—OH),所以其耐水性变差。如果设计出既能够与核芯中的阻燃剂起到协效阻燃作用,又能够提高阻燃剂耐水性能的壳层材料,就可以有效解决上述问题。故本研究从分子设计角度出发,在硅凝胶包裹 APP 的壳层引入非亲水性基团乙烯基(—CH=CH₂),制得一种双层包裹的 APP (MCAPP),再使用 MCAPP 和 THEIC 阻燃 LLDPE 材料。同时,为提高阻燃剂与高分子材料之间的热力学相容性,使得阻燃材料在燃烧过程中形成的炭层均一、结实,从而更好地发挥阻燃作用,又采用紫外光辐照交联的方法将包裹 APP 壳层上的乙烯基双键交联进入 LLDPE 的三维网络结构,制

备新型阻燃 LLDPE 材料,然后对其阻燃性能及热稳定性进行研究。

1 实验部分

1.1 原料与设备

Ⅱ型聚磷酸铵(APP-Ⅱ),山东世安化工有限公司;正硅酸四乙酯(TEOS,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS,工业级),南京全希化工有限公司;二苯甲酮(BP,化学纯),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),烟台市双双化工有限公司;氨水(分析纯),上海中泰化学试剂有限公司;乳化剂 OP-10(化学纯),天津市凯通化学试剂有限公司;THEIC,常州蓝天化工有限公司;LLDPE,中国石油化工股份有限公司。

转矩流变仪(密炼机,XSS-300 型),上海科创橡塑机械设备有限公司;平板硫化机(XLB-D350×350×2 型),上海科创橡塑机械设备有限公司;紫外光辐照装置(F300S/F300SQ 型),美国 Fusion 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 380 型),美国热电仪器公司;极限氧指数(LOI)测定仪(TTech-GBT2046 型),苏州泰思泰克检测仪器科技有限公司;UL-94 水平垂直燃烧测定仪(CZF-5 型),南京市江宁区分析仪器厂;热失重分析仪(TGA, SDTA851° 型),瑞士梅特勒-托利多有限公司;扫描电子显微镜(SEM,DXS-10 型),上海光学电子技术研究;微机控制电子万能试验机(WDW-20 型),济南新试金试验机有限责任公司。

1.2 MCAPP 制备

在装有机械搅拌棒和冷凝回流管的 500mL 四口烧瓶中,加入 150mL 乙醇和 50mL 去离子水,搅拌升温至 45℃;加入 50g APP,1g OP-10 和 20mL 氨水,搅拌 10min;然后在 30min 内滴加 10g TEOS,在该温度下反应 4h;然后再滴加 2.5g VTMS,同时将温度升至 60℃,继续反应 1h;最后冷却到室温,抽滤、洗涤,在 80℃ 干燥至恒重,制得 MCAPP。

1.3 阻燃 LLDPE 材料制备

实验前将所需原料在恒温干燥箱 80℃ 下处理 12h 以上。称取一定质量比的 LLDPE、APP 或包裹 MCAPP、THEIC 和 BP 在密炼机里熔融共混 15min(140℃,50r/min);将生成的复合材料在平板硫化机上热压成型(140℃,10MPa/25min);然后在光强度为 180W/m² 的紫外光下辐照交联,空气气氛,紫外灯距试样表面 5.3cm,光照时间由传送带速

度控制。

1.4 性能表征

FT-IR 分析:对 APP 和 MCAPP 粉末采用 KBr 压片法进行测试,波数范围为 $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$ 。

溶解度测试:称取 10.0000g APP 及 MCAPP 样品,放入盛有 100mL 去离子水的烧杯中,在 25°C 条件下搅拌溶解 30min 后,将混合物置于离心管中离心分离($3000\text{r}/\text{min}/15\text{min}$);用移液管移取上层清液 25.00mL 至一已知质量的烧杯中(烧杯的质量定义为 m_2 ,精确到 0.0001g);然后将烧杯置于 120°C 的烘箱中,直至烧杯质量恒重(定义为 m_1 ,精确到 0.0001g),则 APP 或包裹 APP 的溶解度($\text{g}/100\text{mL}$ 水)可用下式计算:

$$\text{溶解度} = (m_1 - m_2) / 25 \times 100$$

LOI 测试:按照 GB/T 2406.2—2009 标准测试,样品尺寸为 $100\text{mm} \times 6.5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。

UL-94 垂直燃烧测试:按照 GB/T 2408/IEC 60695—2003 标准测试,样品尺寸为 $100\text{mm} \times 13\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。

热失重(TG)分析:在空气气氛下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 700°C ,气体流量为 $50\text{mL}/\text{min}$,样品质量为 10mg 左右。

炭层形貌分析:用 SEM 观察阻燃 LLDPE 材料燃烧后炭层的表面形貌,样品在测试前需进行蒸金处理。

2 结果与讨论

2.1 MCAPP 性能表征

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 是 APP 和 MCAPP 的 FT-IR 图。由图可知,APP 的典型特征峰有 3431cm^{-1} 处的 N—H 特征峰, 1253cm^{-1} 处的 P=O 键和 1079cm^{-1} 处的 P—O 键的对称伸缩振动峰, 1020cm^{-1} 处的 PO_2 和 PO_3 对称振动峰, 886cm^{-1} 处的 P—O 键和 802cm^{-1} 处的 P—OP 键的非对称伸缩振动峰^[20]。MCAPP 的吸收峰中除了典型的 APP 特征峰外,还在 1404 、 1440 、 1892 和 3180cm^{-1} 处分别出现了一 O—C 特征峰、C=C 特征峰、—CH₂ 特征峰(包含铵盐吸收峰)、—CH 特征峰^[21-22]。在 1106cm^{-1} 和 1250cm^{-1} 处出现的 Si—O—Si 和 Si—O—C 特征峰由于 1079cm^{-1} 和 1253cm^{-1} 处 APP 的强吸收峰而被湮盖。这些表明一种壳层含有乙烯基的硅凝胶包裹 APP 被成功地制备。

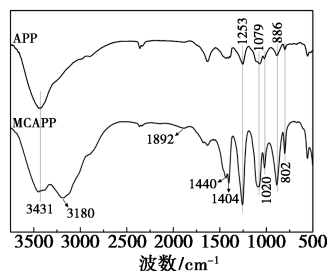


图 1 APP 和 MCAPP 的 FT-IR 谱图

2.1.2 溶解度测试

溶解度测试发现,未包裹 APP 在水中的溶解度为 $1.0276\text{g}/100\text{mL}$,而包裹后的 APP 溶解度降低至 $0.2600\text{g}/100\text{mL}$ 。从这个结果可以看出,微胶囊包裹后的 APP 水溶性明显降低,这是因为纯 APP 表面含有大量的亲水基团,侧链上的 NH_4^+ 键的极性很强,很容易与水分子形成氢键,具有很强的吸湿性,所以在水中易溶解;而包裹后的 APP 表面引入了大量非极性基团乙烯基(—CH=CH₂),致使 APP 的表面能大大减小,耐水性能提高,水溶性下降。这在一定程度上证明了包裹 APP 表面乙烯基官能团的存在。

2.2 阻燃 LLDPE 材料性能表征

2.2.1 阻燃性及耐水性能表征

表 1 为阻燃 LLDPE 材料的组分配比。依据本实验室之前进行的相关实验,当 APP 与 THEIC 的质量比为 2:1,且在 LLDPE 材料中的添加量为 30%(wt,质量分数,下同)时,所制备材料具有最佳的阻燃性能。故本实验在此基础上,保持 APP 和 THEIC 的总添加量为 30%,且 APP 与 THEIC 的质量比仍为 2:1。

表 1 阻燃 LLDPE 材料的组分

样品	质量分数/%				
	LLDPE	APP	MCAPP	THEIC	BP
LLDPE0	100				2
LLDPE1	70	20		10	2
LLDPE2	70		20	10	2

表 2 为阻燃 LLDPE 材料的阻燃性能测试结果。从表中可以看出,纯 LLDPE 是易燃烧的,它的 LOI 值仅为 17.5,且通不过 UL-94 的任何燃烧等级。而 APP 或 MCAPP 与 THEIC 复配阻燃 LLDPE 材料的 LOI 值大大提高,并能够通过 V-0 等级测试,其中 MCAPP/THEIC 体系(LOI 值为 32.0)的阻燃作用要明显强于 APP/THEIC 体系

(LOI 值为 29.8)。这是由于 APP 与 THEIC 构成的膨胀阻燃体系 (IFR) 在聚合物燃烧时,能够在基体表面形成一层均匀的膨胀炭层,此炭层能够隔绝空气和热传导,保护聚合物基体,起到阻燃的作用。而使用 MCAPP 代替未包裹的 APP,在聚合物燃烧过程中 MCAPP 壳层生成的无机 SiO_2 化合物参与成炭,增加了炭层的强度,从而提高材料的阻燃性能。水处理后 (70℃, 24h) 阻燃 LLDPE 材料的阻燃性能测试结果也被列在表 2 中。可以看出经热水处理后,阻燃材料的 LOI 值均有所下降,但 LLDPE/MCAPP/THEIC 体系仍然能够顺利通过 V-0 燃烧等级测试,而 LLDPE/APP/THEIC 体系已经通不过 UL-94 的任何燃烧等级。这说明 LLDPE/MCAPP/THEIC 阻燃体系的耐水性能相比于 LLDPE/APP/THEIC 体系有了很大提高。

表 2 水处理前后阻燃 LLDPE 材料的 LOI 和 UL-94 测试结果

样品	水处理前		水处理后	
	LOI/%	UL-94	LOI/%	UL-94
LLDPE0	17.5	NR	—	—
LLDPE1	29.8	V-0	26.7	NR
LLDPE2	32.0	V-0	29.6	V-0

注:NR 为无级别。

2.2.2 热失重分析

LLDPE 纯样和阻燃 LLDPE 材料的热失重 (TG) 曲线和热失重速率 (DTG) 曲线被记录在图 2 中。从图可以看出,阻燃之后的 LLDPE 材料比 LLDPE 纯样有较低的初始分解温度,这是由于阻燃材料中的酸源和碳源在较高温度下发生了酯化反应,产生了一些小分子物质,从而降低了其初始分解温度。但是当温度高于 365℃ 时,阻燃 LLDPE 材料比 LLDPE 纯样有着更高的热稳定性和残炭量。LLDPE 纯样热失重阶段的两个最大质损温度分别为 411.3℃ 和 443.6℃,对应的最大质损速率为 1.16%/℃ 和 1.33%/℃;而阻燃 LLDPE 材料热失重阶段的两个最大质损温度为 415.1℃ 和 465.8℃,对应的最大质损速率为 0.83%/℃ 和 0.98%/℃。且在 700℃ 的时候,LLDPE 纯样的残炭量仅为 2.70%,而阻燃 LLDPE 材料的残炭量有 8.62%。这是由于材料中的 IFR 在高温阶段形成含有硅元素的稳定膨胀炭层,有效地抑制了凝聚相及气相中的热量和物质释放,起到了保护内部基体的作用,从而延缓了阻燃材料的最大质损温度,降低了质损速率,提高了残炭量。所以正是因为膨胀炭层的

存在,使得阻燃 LLDPE 材料在高温阶段表现出比 LLDPE 纯样更优异的热稳定性。

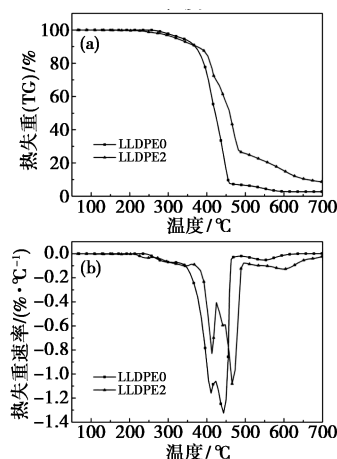


图 2 LLDPE0 和 LLDPE2 的 TG(a) 和 DTG(b) 曲线图

2.2.3 SEM 分析

图 3 为 LOI 测试后残余炭层的 SEM 图,分析炭层的微观形貌有助于进一步解释阻燃 LLDPE 材料阻燃性能的差异。将 APP 和 THEIC 加入到 LLDPE 基体中,材料燃烧后的炭层疏松多孔,而且壁非常薄,如图 3(a) 所示。而将 MCAPP 与 THEIC 复配加入到 LLDPE 基体中时,形成的炭层致密膨胀,而且壁很厚,如图 3(b) 所示。这可能是由于 LLDPE/MCAPP/THEIC 体系在紫外光交联作用下,壳层表面含有乙烯基双键的 MCAPP 被交联进入 LLDPE 的三维网络结构,从而使燃烧时形成的炭层均一而结实,这样的炭层在聚合物着火过程中能够有效阻隔热量、可燃气体和自由基的传递,从而降低基体的质量损失速率,提高材料的阻燃性能。而 LLDPE/APP/THEIC 体系形成的炭层则难以阻隔热量和物质的传递,导致其阻燃性不高。SEM 结果更加直观地解释了不同配比体系的阻燃性能差异的原因。

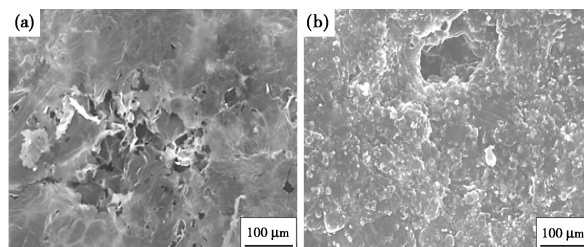


图 3 LOI 测试后残余炭层的 SEM 图

[(a) LLDPE1; (b) LLDPE2]

3 结论

(1) 一种壳层含有乙烯基的硅凝胶 MCAPP 被

成功制备,且相比未包裹的 APP,MCAPP 的耐水性明显提高。

(2) APP 或 MCAPP 与 THEIC 复配阻燃的 LLDPE 材料 LOI 值较纯 LLDPE 有很大提高。相比于同等添加比例的 LLDPE/APP/THEIC 体系,LLDPE/MCAPP/THEIC 体系有着更好的阻燃性能和耐水性能,即使在 70℃ 的水中处理 24h 后仍能保证通过 UL-94 V-0 燃烧等级测试。

(3) TG 分析表明,相比纯 LLDPE,阻燃 LLDPE 材料在高温阶段有更好的热稳定性和更高的残炭量。利用 SEM 观察材料燃烧后炭层的表面形貌,发现 MCAPP 与 THEIC 复配阻燃 LLDPE 材料燃烧形成的炭层更加致密结实,从而提高了材料的热稳定性和阻燃性能。

参考文献

- [1] 宋洪赞,罗志强,秦维超,等.改性微晶纤维素/线性低密度聚乙烯复合材料的流变性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(5):104-107.
- [2] Huang Y Q, Jiang S L, Wu L B, et al. Characterization of PP-LLD/nano-SiO₂ composites by solid-state dynamic mechanical spectroscopy[J]. Polym Test, 2004, 23(1): 9-15.
- [3] Li S C, Liu H, Zeng W. Effect of cross-linked PE-LLD/PP blend (PE-LLD-PP) as compatibilizer on morphology, crystallization behavior and mechanical property of PE-LLD/PP blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(5): 2614-1620.
- [4] 郝冬梅,林倬仕,陈涛,等. EP 微胶囊化 APP 对阻燃 PP 性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20(4): 37-40.
- [5] Saihi D, Vroman I, Giraud S. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with a polyurethane shell. Part I: coacervation technique[J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 64(3): 127-138.
- [6] Saihi D, Vroman I, Giraud S. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with a polyurethane shell. Part II: interfacial polymerization technique[J]. Reactive and Functional Polymers, 2006, 66: 1118-1125.
- [7] 孙才英,李斌. MA 异氰酸酯改性 APP 及其在 LLDPE 中耐水性的评价[J]. 应用化学, 2007, 24(4): 434-438.
- [8] 张延奎,吴昆,张卡,等. 双层包裹聚磷酸铵微胶囊合成及其在环氧树脂中阻燃研究[J]. 高分子学报, 2012(7): 759-765.
- [9] 张琪,刘娟,孙立娟,等. APP 对硬质聚氨酯-酰亚胺泡沫孔结构及力学性能的影响[J]. 塑料, 2015, 44(5): 7-10.
- [10] 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 retardance in polyurethane[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(12): 999-1005.
- [11] Wu K, Song L, Wang Z Z, et al. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with PVA-melamine-formaldehyde resin and its flame retardance in polyphosphate[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(12): 1914-1921.
- [12] Wu K, Wang Z Z, Hu Y. Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea-melamine-formaldehyde shell: preparation, characterization, and its flame retardance polypropylene[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(8): 1118-1125.
- [13] Nie S B, Hu Y, Song L, et al. Synergistic effect between a char forming agent (CFA) and microencapsulated ammonium polyphosphate on the thermal and flame retardant properties of polypropylene[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(8): 1077-1083.
- [14] Bai P, Li B, Gao S L. Investigation on flame retardancy and antidripping of new intumescent flame retardant polypropylene film[J]. Polymers & Polymer Composites, 2010, 18: 495-502.
- [15] Hu X P, Li Y L, Wang Y Z. Synergistic effect of the charring agent on the thermal and flame retardant properties of polyethylene[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289: 208-212.
- [16] Li B, Xu M J. Effect of a novel charring-forming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6): 1380-1386.
- [17] Li B, He J, Guan L M, et al. A novel intumescent flame-retardant system for flame-retarded LLDPE/EVA composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6): 3626-3635.
- [18] Chen W Y, Yuan S S, Liu G S, et al. Effect of charring agent THEIC on flame retardant properties of polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(1): 41214.
- [19] Ni J X, Tai Q L, Lu H D, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polyurethane[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(6): 392-400.
- [20] Brown N M D, Hewitt J A, Meenan B J. X-ray-induced beam damage observed during X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of palladium electrode ink materials[J]. Surf Interface Anal, 1992, 18: 187-198.
- [21] Shih P Y, Yung S W, Chin T S. Thermal and corrosion behavior of P₂O₅-Na₂O-CuO glasses[J]. Journal of Non-Cryst Solids, 1998, 224: 143-152.
- [22] Li R M, Deng C, Deng C L, et al. An efficient method to improve simultaneously the water resistance, flame retardancy and mechanical properties of POE intumescent flame-retardant systems[J]. RSC Advances, 2015, 5(21): 16328-16339.

收稿日期: 2018-05-09

修稿日期: 2018-07-10