
无卤阻燃聚乙烯复合材料的研究

曹胜先

(中国石油大庆石化公司研究院, 黑龙江大庆, 163714)

摘要: 本文通过对大庆石化公司生产的不同牌号聚乙烯树脂采用共混改性, 用偶联剂进行表面处理, 填充等方法, 研究了多种无卤阻燃剂对 PE 的协同阻燃效果, 以及阻燃剂的加入量对其物理性能的影响。开发出一种无卤阻燃聚乙烯专用料, 它不仅具有较好的阻燃性(氧指数可达到 26 以上), 发烟量少, 而且解决了聚乙烯在燃烧过程中出现的熔滴现象, 同时具有较高的拉伸强度, 是一种新型的无卤阻燃材料。

关键词: 聚乙烯 无卤阻燃 协同效果

聚乙烯(PE)是一种质轻无毒, 具有优良的电绝缘性能, 耐化学腐蚀性能的热塑性塑料, 它的强度较高, 耐寒性好, 成型加工方便, 被广泛使用于建筑, 交通运输, 电线电缆, 化工机械等行业, 其中应用于电气, 电缆行业尤甚。但是聚乙烯具有可燃性差的缺点, 它是一种易燃高分子材料, 氧指数为 17.5⁽¹⁾。在制作电线电缆时在高压, 发热等条件下, 很容易燃烧引起火灾, 所以人们对聚乙烯塑料常常采用阻燃处理, 使之达到难燃的目的。

塑料阻燃技术根据阻燃剂的类型可归纳为两种阻燃方法, 一是添加阻燃剂的方法, 即在聚合物中添加有效阻燃剂(包括不燃性填料和基材), 使聚合物具有阻燃性; 另一种是使用阻燃性聚合物的方法, 即用反应型阻燃剂改变聚合物本身的化学结构, 使聚合物本身具有阻燃性。聚乙烯的阻燃技术主要是以添加方式为主。国外早期采用含卤阻燃剂, 同时添加协效剂三氧化二锑, 这类阻燃聚乙烯阻燃效果比较好, 但发烟量大, 还会产生一些有害气体, 这种烟雾和腐蚀性有害气体不仅腐蚀各种仪器设备, 特别是精密仪器, 而且妨碍消防工作和人员疏散, 从而造成所谓的"二次灾害"。因此, 近年来这类阻燃聚乙烯产量逐年减少。为了达到低烟, 低毒阻燃的目的, 目前国外大力发展添加型无卤阻燃技术, 即添加氢氧化铝, 氢氧化镁阻燃剂等, 氢氧化铝和氢氧化镁阻燃剂受热时会释放结晶水, 吸收大量热能, 从而抑制聚

合物温度上升,延缓热分解,降低燃烧速度。此外,脱水分解所产生的水蒸气,能稀释可燃性气体,从而起到阻燃效果。在美国这类无机阻燃剂的用量大约占阻燃剂总量的一半以上,它们具有无毒,不挥发,不析出,价廉,资源丰富,不产生腐蚀性气体,发烟量少等优点,但是它们也存在着一些缺点,一是这类阻燃剂与聚乙烯之间的相容性差,起不到增强作用,二是它们的分解温度相对较低,加工工艺受到一定限制,三是填充量较高,会降低聚乙烯的加工性能及各种物性指标。因此,如何解决上述问题就成了本项课题的技术关键。

本课题的研究工作是选择多种无卤阻燃剂进行复合,使其产生协同效果,同时进行无机阻燃剂表面处理与聚乙烯基础树脂的改性研究,从而在满足材料阻燃性能的同时,最大限度地减少无机阻燃剂的添加量,以保证聚乙烯的物性不至于有太多的损失。本课题开发出的无卤阻燃聚乙烯复合材料不仅具有较好的阻燃性(氧指数达到 26 以上),发烟量小,而且解决了聚乙烯在燃烧过程中出现的熔滴现象,同时具有较高的拉伸强度,是一种新型的无卤阻燃材料。

1 实验部分

1.1 实验用主要原材料及助剂

原材料选用大庆石化总厂生产的 HDPE5000S, MI 0.9 g/10min, 密度 0.954 g/cm³; 以及 LLDPE7042, MI 1.1 g/10min, 密度 0.918g/cm³。主要助剂有改性剂 MDPEHMT400, MI 0.15 g/10min, 密度 0.938g/cm³, 美国菲利普公司生产。阻燃剂氢氧化铝, 氢氧化镁, 阻燃增效剂红磷和硅烷偶联剂以及膨胀型阻燃剂 IFR, 以上助剂均为国产。

1.2 主要仪器及设备

HAAKE 扭矩流变仪, 德国制造; GH-10DC 高速混合机, 北京塑料机械厂; SLS-35B 双螺杆挤出机, 成都有机硅中心; AG-5000A 拉力试验机, 日本岛津; Dupont 差热扫描量热仪, 热重分析仪, 美国杜邦公司制造; SD-2A 烟密度仪, 洛阳 725 所制造。

1.3 实验方法

将无机阻燃剂用偶联剂在高速混合机中进行活化处理, 然后向其中加入助阻

燃剂, 阻燃增效剂, 改性剂等和原料树脂进行共混处理, 经过挤出机(或密炼机)熔融混炼, 然后造粒制备成阻燃 PE 复合材料, 经压片机制片后进行测试。

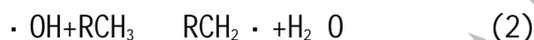
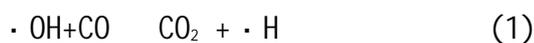
1.4 性能测试

密度的测定按 ASTM D1508-85 进行, 熔融指数的测定按 ASTM D1238-85 进行, 氧指数的测定按 GB 2406-80 进行, 力学性能测试按 ASTM D638M-84 进行, DSC 和 TGA 测试方法 GB/T 17391-1998 进行, 烟密度的测定按 ASTM E662-83(NBS)法进行。

2 实验结果及讨论

2.1 聚乙烯的阻燃机理

聚乙烯的燃烧在火烟中发生一系列游离基链式反应⁽²⁾:



从式中可以看出, $\cdot \text{OH}$, $\cdot \text{O}$, $\cdot \text{H}$ 是使燃烧延续的关键, 相应的阻燃(以凝聚相阻燃为主)有以下措施:

物理抑制---通过加入惰性填料使其燃烧过程起到散热作用, 同时稀释可燃物密度而起到阻燃作用。

脱水吸热---加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等, 使其在燃烧过程中脱水吸热, 降低温度, 冷却物理覆盖的形式, 阻止气相燃烧的延续。

化学抑制---通过添加有机含卤阻燃剂, 其在燃烧过程中分解出 $\text{X} \cdot (\text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot)$ 来捕捉燃烧分解出的自由基以产生难燃气体 HCl , HBr , 和 H_2O 以达到阻燃目的. 但由于有 HCl , HBr 等气体的逸出, 且具有一定的腐蚀性和毒性, 本试验过程中未采用化学抑制方法。

2.2 无卤阻燃剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 PE 的阻燃效果

考察无卤阻燃剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的加入对 PE 氧指数及燃烧特性的影响, 试验结果见表 1。

从表 1 的试验结果可以看出, 随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 加入量的增加, 氧指数

增加，材料的阻燃性能提高，而且燃烧状态有明显改善。Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 对 PE 不仅是有阻燃效果，而且具有抑烟，防滴落和结炭作用。

表 1 Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 对 PE 燃烧性能的影响

试验编号	Al(OH) ₃ 添加量 wt%	Mg(OH) ₂ 添加量 wt%	氧指数 (OI 值)	燃烧特性
NXE-1	0	0	18	火焰量大，溶滴严重
NXE-2	40	0	23	少量烟，少量溶滴，不自熄
NXE-3	0	40	23	少量烟，少量溶滴，不自熄
NXE-4	20	20	>23	少量烟，少量溶滴，不自熄
NXE-5	30	30	>24	初燃困难，结炭，基本无溶滴
NXE-6	40	40	24.5	初燃困难，结炭，没有溶滴，无烟
NXE-7	50	50	26.5	初燃困难，结炭，没有溶滴，无烟
NXE-8	60	60	> 27	点燃时间 > 1 分钟，不燃烧。局部高温后点燃速度缓慢，无烟

* 基础树脂为 100wt%

但随着阻燃剂加入量的增加，相应的会对 PE 阻燃体系的力学性能产生一定的影响，测试结果见表 2。

表 2 Al(OH)₃ 与 Mg(OH)₂ 对 PE 力学性能的影响

试验编号	拉伸强度 MPa	断裂伸长率%	加工性能
NXE-1	27.43	1367	优，试样光滑，成型性好
NXE-4	9.553	101	中，试样欠光滑，可以成型
NXE-5	8.639	73	强度下降
NXE-6	7.855	20	成型性不好
NXE-7	5.922	20	断条现象严重
NXE-8	5.669	12	成型困难

从表 2 中可以看出随着阻燃剂添加量的增加，力学性能变差。当阻燃剂的总添加量从 40%(重量百分数)增加到 120%(重量百分数)时，其拉伸强度由 9.553MPa 下降到 5.555MPa，断裂伸长率由 101%下降到 40%，而且加工成型性变坏，至使材料失去了原有的使用价值。原因是无机阻燃剂与 PE 之间的相容性差，从材料的微观结构来看，无机物的分子量低，无机物的添加实际上就相当与在材料中加入了杂质，这必然会使材料的物理机械性能下降。试验中通过以下几种方法对 PE 阻燃体系进行改性研究，其一是添加阻燃增效剂，以降低 Al(OH)₃ /Mg(OH)₂ 的添加量，其二是对 Al(OH)₃ 与 Mg(OH)₂ 进行表面处理，以增加与 PE 之间的相容性，其三是通过加入改

性剂改善原料树脂的物性。

2.3 红磷对 PE-Al(OH)₃/Mg(OH)₂ 的阻燃增效效果

从上述的配方选取力学性能较好的 4 号和 5 号配方加入红磷阻燃剂，考察红磷的加入对 PE 阻燃体系的增效效应，结果见图 1。

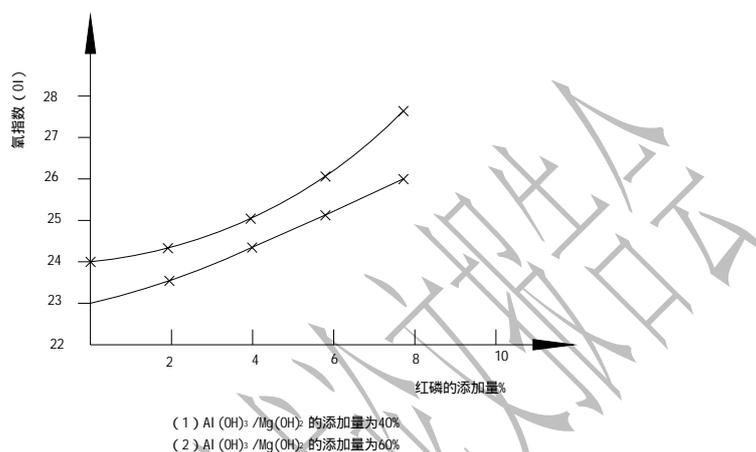


图 1 红磷的添加量与 PE 阻燃体系氧指数的关系

当无卤阻燃剂的总添加量为 40% 时，把红磷的加入量由 0 增加到 8% (重量百分数)，试样的氧指数从 23 增加到 26，提高了 3 个单位。而当无机阻燃剂的总添加量为 60% 时，红磷的加入量由 0 增加到 8%，试样的氧指数从 24 增加到 27.5，提高了 3.5 个单位。而且，由于减少了体系中阻燃剂的用量，使相应的力学性能损失得到了补偿。

2.4 考察偶联剂的加入对 PE 阻燃体系力学性能的影响

在无机阻燃材料中，无机阻燃剂具有较强的极性及亲水性，而聚乙烯为非极性分子，大分子链上缺乏极性基团，而具有憎水性，所以两者之间的相容性差，界面难于形成良好的结合和粘接⁽³⁾。因此必须对无机阻燃剂进行表面处理，增加与 PE 之间的相互作用。试验中使用硅烷偶联剂 A151 对 Al(OH)₃/Mg(OH)₂ 进行表面处理，试验结果表明当 A151 的加入量由 0 增加到 1.0% 时，对加入红磷后的 NXE-4 阻燃体系的拉伸强度由 9.553MPa 增加到 11.95MPa，而断裂伸长率由 101% 提高到 302%。这时 PE 阻燃体系中阻燃剂的总加入量为 48% 左右，使材料的物理机械性能得到了明显改善。

2.5 改善原料树脂的基础性能

为了进一步提高阻燃体系的力学性能, 试验中使用了 LLDPE 和 HDPE 共混体系并加入改性剂 MDPE 对基础树脂进行改性, 可以有效地提高 PE 阻燃体系的拉伸强度, 而且断裂伸长率也有较大的提高。当 MDPE 的加入量为 20% 时, PE 阻燃体系的拉伸强度可以达到 12.41Mpa, 断裂伸长率可以达到 410%, 原因是 MDPE 具有较好的韧性, 经共混改性后, 得到综合性能优异的改性聚乙烯树脂。

2.6 PE 阻燃体系的热分析试验结果

试验中采用差热分析和热重分析方法对 PE 阻燃体系进行了理论分析及讨论。结果见图 2 和图 3。从试验结果中可以看出, DSC 曲线有四个吸热峰, 在 290.16 和 374.77 处增加两个吸热峰, 对应的是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的脱水吸热反应。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的脱水吸热温度范围约为 235-350, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的脱水吸热温度范围在 340-455 之间。燃烧时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会吸收 PE 燃烧过程放出的部分热量而分解, 从而降低了材料的温度, 减慢 PE 的降解速度, 从而在一个较宽的温度范围(235--455)抑制 PE 的燃烧。

PE 阻燃体系的失重量为 69.82% 也有明显的降低。这说明阻燃剂的大量添加使 PE 材料的热稳定性提高, 从而抑制了自由基的产生和降解反应⁽⁴⁾。

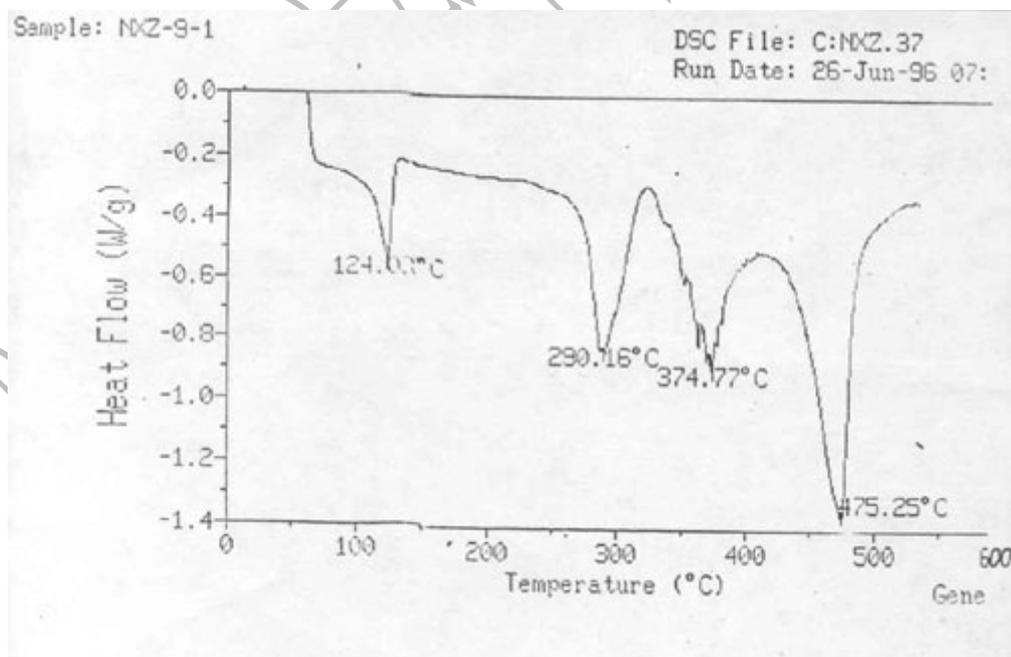


图 2 PE 复合阻燃体系的 DSC 曲线

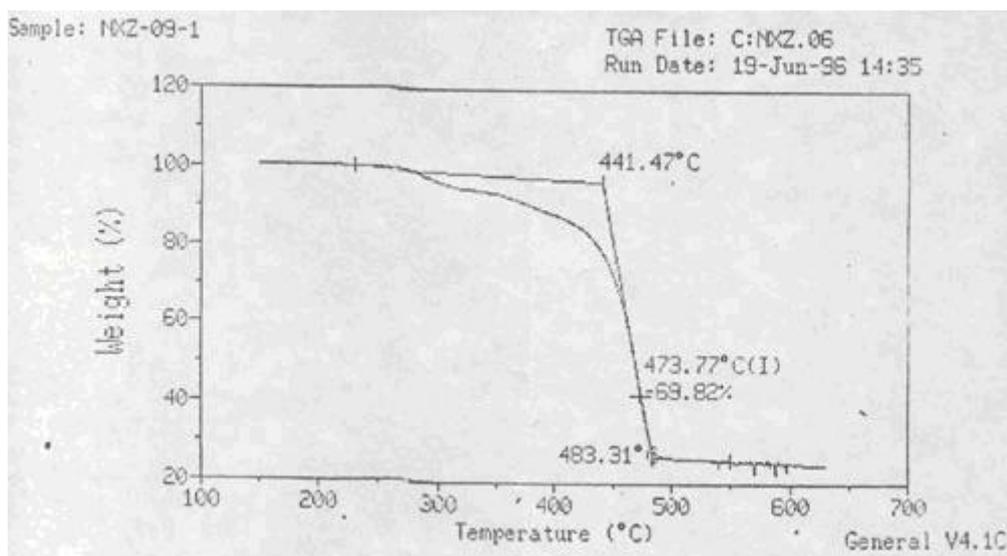


图3 PE复合阻燃体系的TGA曲线

2.7 PE阻燃体系发烟性的研究

试验中对最终优化的配方进行了外委测试,烟密度的测试工作由北京理工大学完成,测试结果表明,无卤阻燃材料的发烟量有了很大程度的改善,烟密度值 D_m 由 300 降到 120 左右,达到了国际标准中规定的 D_m150 的指标⁽⁵⁾。

2.8 膨胀型阻燃剂 (IFR) 对 PE 体系的阻燃效果

试验中对目前国际上采用的第三代阻燃剂产品 IFR 进行了试验。结果表明 IFR 阻燃剂与无卤阻燃剂相比具有更好的阻燃效果,在达到相同的阻燃效果时其添加量可以降到 33.3%。

3、结论

(1)无卤阻燃剂 $Al(OH)_3 / Mg(OH)_2$ 混合物作 PE 的阻燃剂兼有阻燃和抑烟的双重作用,通常添加量要超过 100%,这样会使 PE 的力学性能降低。

(2)试验中采用红磷作增效剂,最佳添加量为 8-10%,红磷的加入可以有效地降低 $Al(OH)_3 / Mg(OH)_2$ 的加入量,最高可减少 60%,而且仍能达到同样的阻燃效果。

(3)在本课题的研制工作中,PE 阻燃体系的断裂伸长率的改善较困难,MDPE 是一种较好的改性剂,最佳添加量为 20%。

(4)膨胀型阻燃剂对 PE 体系的阻燃效果更好。该阻燃剂可以在较少添加量情

况下,达到阻燃性要求,添加量一般为 30%左右。

(5)本课题研制的无卤阻燃聚乙烯复合材料各项指标均达到了要求。特别是烟密度指标有了很大程度的改进。

参考文献：

(1)徐应麟. 高聚物材料的实用阻燃技术. 北京化工出版社, 1986, (9)

(2)童乙青. 热分析在聚合物阻燃研究中应用. 塑料科技, 1993, 1 (1) 26

(3)欧育湘. 实用阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 2002. 145

(4)谢荣才. 新型无卤阻燃聚烯烃材料的研究[D]. 中国科学技术大学学报, 2001.

(5)田小锋. 聚合物的阻燃性能评价. 现代塑料加工应用. 2002, (4): 50

Study on Non-halogen flame Retardant of Polyethylene Composite materials

Cao sheng-xian

(The research institute of Daqing petrochemical
company, Heilongjiang, Daqing ,163714)

ABSTRACT: In this paper, by using various grades of polyethylene produced in Daqing Petrochemical Company as base resins, coupling agents as surface treatment and filler to blend, the cooperativity of various non-halogen flame retardants on polyethylene system were studied and the effects of the adding different amount of flame-retardants on PE's mechanical and flame-retardant properties were discussed. On the basis of this, a new non-halogen flame-retardant polyethylene composite was developed with limiting oxygen index up to 26, less smoking, no-dripping phenomena during polyethylene burning, and excellent tensile strength.

KEY-WORDS: Polyethylene Non-halogen flame retardant Cooperativity