

· 研究简报 ·

## 聚乙烯燃烧和阻燃的热分析研究\*

乐启发 许承威 方征平

(杭州大学化学系,杭州,邮政编码: 310028)

**关键词** 聚乙烯、含卤化合物、热分析、阻燃、分解温度

聚乙烯是一种极易燃烧的高分子材料,氧指数仅 17.6,随着其应用面的拓宽和现代社会对防火要求的提高,聚乙烯的阻燃成了越来越重要的课题。目前,聚乙烯及其共混物的阻燃配方已不计其数,理论探讨也有一些报道<sup>[1-4]</sup>,但由于对阻燃效果与阻燃剂的性质之间的内在联系尚缺乏足够的认识,所以阻燃剂的选择仍主要依赖于经验及大量的配方试验,缺少系统有效地选择阻燃剂的方法。

本文采用 DSC 和 TG 两种热分析方法研究了聚乙烯的燃烧过程及几种含卤化合物与  $Sb_2O_3$  并用体系对聚乙烯的阻燃行为,提出了一种评估阻燃剂对聚乙烯的阻燃效果的方法。

### 1. 实验

HDPE (3300F) 系扬子石化公司产品, LLDPE(2049AC) 系 Dow Chemical Co. Canada 产品。将 HDPE/LLDPE(90/10,重量比,下同)与配方量的阻燃剂或其他助剂在双辊混炼机(前辊 140—145℃,后辊 130—135℃)上混炼 15min 出片。放至 170℃ 压机上预热 5min,然后在 20MPa 下热压 10min,最后转至冷压机冷却至室温。

试样用上海天平仪器厂 CDR-1 型差动热分析仪测 DSC 曲线,升温速率 10℃/min,除特别指明之外,均为空气气氛。用 Perkin-Elmer 公司 TGA-7 型热天平进行热重分析,升温速率 10℃/min,空气气氛。用江宁县分析仪器厂 HC-2 型氧指数测定仪,按 GB3682-83 测定氧指数。

### 2. 聚乙烯的热氧分解与燃烧

聚合物的燃烧是一个非常激烈复杂的热氧分解反应<sup>[5]</sup>。从图 1b 看,聚乙烯在空气中的 DSC 曲线在 225℃ 处有一个小的放热峰,到 270℃ 开始出现一个大的放热峰,峰顶位置在 370℃。结合热重分析(图 2)可知,这一放热峰对应于聚乙烯的热氧分解。在温度低于 390℃ 时只有少量聚乙烯分解,失重小于 10%,此时还没有燃烧。当温度达 390℃ 时,失重突然增加,直至全部耗尽,此时温度为 430℃。与之相对应,此时 DSC 曲线中的热氧分解峰退回基线,标志着燃烧过程的结束。由此可见, DSC 曲线中的热氧分解峰与其燃烧过程密切相关。

在氮气保护下,聚乙烯到 430℃ 才出现降解吸收峰(图 1a),氧气的存在大大降低了

\* 1992 年 3 月 15 日收到

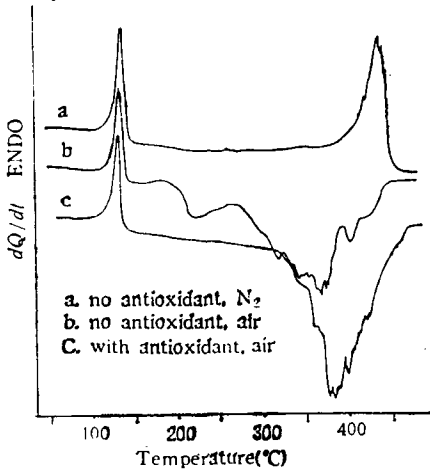


Fig. 1 DSC curves of HDPE/LLDPE(90/10) blends in various atmospheres

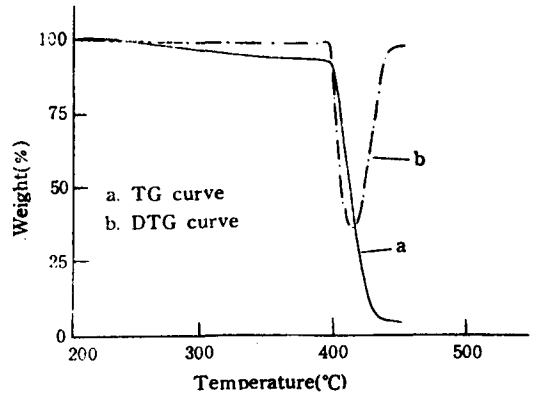


Fig. 2 Thermogravimetric curves of HDPE/LLDPE (90/10) blend

其分解温度。由此可以预料,如果能提高其抗氧化性能,则能改善其热稳定性。如,在体系中加入 0.1g/100gPE 抗氧化剂 1010 时(图 1c),225°C 处的氧化峰消失,而后面的热氧分解峰也推迟出现,起始温度由 270°C 推迟至 310°C,峰顶温度由 370°C 推迟至 380°C。这一结果也表明,聚乙烯的热氧分解经过了链式自由基反应历程。

### 3. 含卤化合物和 $Sb_2O_3$ 并用体系的阻燃机理

我们选用了 4 种含卤化合物: 氯化聚乙烯(CPE, 含氯量 35%)、聚氯乙烯(PVC)、氯化石蜡-70(Cl-70)、十溴联苯醚 (DBDPO) 与  $Sb_2O_3$  并用组成阻燃剂,它们与聚乙烯共

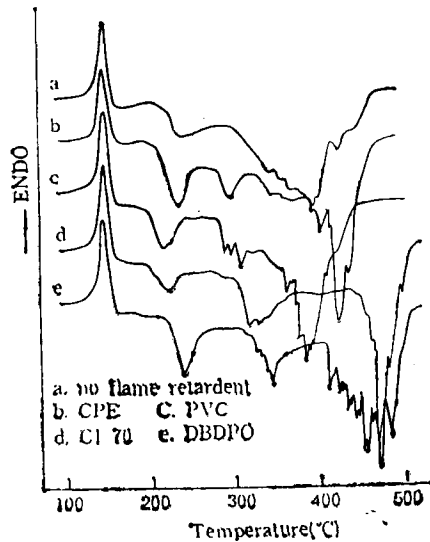
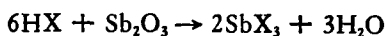
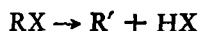


Fig. 3 DSC curves of HDPE/LLDPE/halogen containing compounds/ $Sb_2O_3$ (90/10/10) systems

混体系的 DSC 曲线和 TG 曲线分别见图 3、图 4。

与未加阻燃剂的聚乙烯共混物相比,阻燃体系的 DSC 曲线有以下两点主要变化:其一、热氧分解温度有不同程度的提高;其二、在热氧分解前出现一个放热峰。我们认为这一放热峰反映了含卤化合物的分解及其分解产物与  $Sb_2O_3$  的反应



在聚乙烯发生热氧分解时,这些反应产物(主要是  $SbX_3$  和  $HX$ ) 可通过一系列反应捕捉

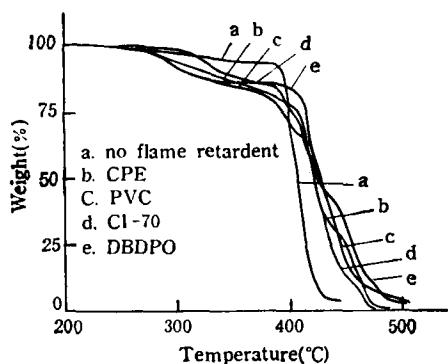


Fig. 4 Thermogravimetric curves of HDPE/LLDPE/halogen containing compound/ $Sb_2O_3$  (90/10/10/10) systems

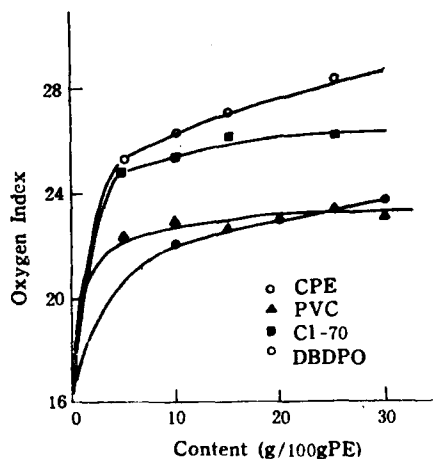


Fig. 5 Influences of flame retardants content on oxygen index of HDPE/LLDPE/ $Sb_2O_3$ (90/10/10) system

自由基,从而使热氧分解反应中断,减缓甚至终止燃烧过程<sup>[6]</sup>。

TG 曲线的测定结果与 DSC 吻合,加入阻燃剂的共混物在 290—330°C 之间都有 15% 左右的失重,这主要是含卤化合物热分解的结果。其后的聚乙烯热氧分解失重温度也比未加阻燃剂时推迟。

#### 4. 阻燃效果的评估

图 5 是 4 种阻燃体系的氧指数测定结果。可以看出这些体系都有一定的阻燃性,这 4 种含卤化合物中,以 DBDPO 的阻燃效果最佳,加入 5g/100gPE 即使氧指数由 17.6

Tab. 1 Relationship between decomposition temperature of halogen containing compound and oxygen index

Compound	$T_{d,5}$ (°C)	$\Delta T_d$ (°C)	OI
CPE	290	80	21.6
PVC	300	70	23.2
Cl-70	320	50	25.2
DBDPO	340	30	26.3

Composition: HDPE/LLDPE/halogen-containing compound/ $Sb_2O_3$ (90/10/10/10)

提高到 25.2, 且随着添加量的增加其氧指数也继续增加。其次是 Cl-70, 而 PVC、CPE 的阻燃效果较差。

将这 4 种体系的阻燃性与其 DSC 曲线作一对比可以发现, 含卤化合物的阻燃效果与其分解温度有关, 表 1 列出了含卤化合物的分解温度 ( $T_{d,x}$ ) 与相应的阻燃体系的氧指数 (OI) 的数据。表中

$$\Delta T_d = T_{d,PE} - T_{d,x}$$

式中,  $T_{d,PE}$  是聚乙烯共混物的 DSC 曲线中的热氧分解峰的峰顶所对应的温度 (370°C)。我们认为  $\Delta T_d$  可以作为评估含卤化合物阻燃效果的一个重要参数。合适的阻燃剂应有适中的  $\Delta T_d$ , 以便在聚乙烯发生热氧分解时有足够的 HX 和 SbX<sub>3</sub> 保持在气氛中, 从而及时捕捉燃烧过程中的自由基, 延缓或终止热氧分解反应。若  $\Delta T_d$  值太大, 即阻燃剂的分解远远早于聚乙烯的热氧分解, 则其分解及反应的产物 HX、SbX<sub>3</sub> 等早已逸入空气, 而到聚乙烯热氧分解时体系中已无足够的阻燃物质, 阻燃效果较差。反之, 若  $\Delta T_d < 0$ , 即聚乙烯的热氧分解发生在含卤化合物分解之前, 则聚乙烯分解时体系中还没有阻燃物质释放, 当然阻燃效果也无从谈起。

对于本文所选的 4 种含卤化合物, 十溴联苯醚和氯化石蜡-70 的  $\Delta T_d$  比较适中, 阻燃效果好, 而氯化聚乙烯和聚氯乙烯的  $\Delta T_d$  值太大, 分解过早, 故阻燃效果较差。

### 参 考 文 献

- [1] 徐中强, 塑料工业, 1990, (5), 40
- [2] 许乾慰、阮金望, 高分子材料科学与工程, 1990, (2), 61
- [3] Rohringer, P., Thermal Analysis, 1986, (2), 455
- [4] Honey, Ind. Chem. (London), 1969, (3), 187
- [5] Pearce, E. M., Thermal Characterization of Polymeric Material, 1981, 793
- [6] 田中秀穗, 塑料(日), 1984, 35(11), 73

## COMBUSTION AND FLAME-RETARDATION OF POLYETHYLENE STUDIED BY THERMOANALYSIS

LE Qifa, XU Chengwei, FANG Zhengping

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou, Post code: 310028)

### ABSTRACT

Four halogen-containing compounds, decabromodiphenyloxide (DBDPO), chlorinated paraffin-70(Cl-70), polyvinylchloride(PVC) and chlorinated polyethylene(CPE) were combined with antimony trioxide( $Sb_2O_3$ ) to constitute flame-retardants of polyethylene. DSC and TG investigations show that combustion of PE is thermal oxygenolysis process through free radical reaction. Halogen-containing compounds decompose and release HX, which reacts with  $Sb_2O_3$  to give  $SbX_3$ , before PE burning. These substances can retard the combustion by catching free radicals.  $\Delta T_a$ , temperature difference between thermal oxygenolysis of PE and decomposition of halogen-containing compound, is defined to evaluate the efficiency of the flame-retardant. Retardants with proper values of  $\Delta T_a$  have higher efficiency than those with too large or minus values. Among four compounds used in this paper, DBDPO and Cl-70 are effective flame-retardants, while PVC and CPE are of lower efficiency.

**Key words** Polyethylene, Halogen-containing compound, Thermal analysis, Flame retarding, Decomposition temperature