

改性聚磷酸铵协同 THEIC 阻燃 LDPE 性能研究

杨帅¹, 王固霞^{1*}, 丁立洋², 董庭轩¹, 李依鹏¹, 兰亚坤², 李丹², 郭生伟²

(1. 北方民族大学化学与化学工程学院 宁夏太阳能化学转化技术重点实验室 化工技术基础国家民委重点实验室, 宁夏银川 750021; 2. 北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏银川 750021)

摘要: 为提高低密度聚乙烯(LDPE)的阻燃性能, 研究采用多级包覆改性技术, 采用脲醛树脂(UF)、异辛酸三(2-羟乙基)酯(THEIC)、正硅酸四乙酯(TEOS)和乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)对聚磷酸铵(APP)进行改性, 制备改性APP(UFT@Si-APP)。然后, 将UFT@Si-APP与THEIC复配, 获得一种膨胀型阻燃剂(IFR), 用于LDPE中。结果表明: 添加UFT@Si-APP后, LDPE复合材料的阻燃性能得到显著改善, 特别是在引入质量分数20.0% UFT@Si-APP和质量分数10.0% THEIC, LDPE复合材料的极限氧指数(LOI)达到29.8%, 通过垂直燃烧(UL-94) V-0等级测试。此外, LDPE/UFT@Si-APP/THEIC复合材料的拉伸强度达到12.0 MPa, 断裂伸长率为284.0%, 创新性地解决了阻燃剂添加与力学性能衰减的技术矛盾。

关键词: 低密度聚乙烯; 膨胀型阻燃剂; 聚磷酸铵; 改性; 阻燃性能

中图分类号: TQ325.12; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0020-07

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.004

Research on Performance of Modified Ammonium Polyphosphate in Combination with THEIC Flame-retardant LDPE

YANG Shuai¹, WANG Guxia^{1*}, DING Liyang², DONG Tingxuan¹, LI Yipeng¹, LAN Yakun², LI Dan², GUO Shengwei²

(1. Ningxia Key Laboratory of Solar Chemical Conversion Technology, Key Laboratory for Chemical Engineering and Technology, State Ethnic Affairs Commission, School of Chemistry & Chemical Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China; 2. School of Materials Science & Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to enhance the flame retardancy of low-density polyethylene (LDPE), a multilayer coating modification technique was employed, and ammonium polyphosphate (APP) was modified with urea-formaldehyde resin (UF), tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate (THEIC), tetraethyl orthosilicate (TEOS), and vinyltriethoxysilane (A-151) to prepare modified APP (UFT@Si-APP). Subsequently, UFT@Si-APP was compounded with THEIC to obtain an intumescent flame retardant (IFR) for use in LDPE. The results indicated that the flame retardant properties of LDPE composites were significantly improved after the addition of UFT@Si-APP. In particular, when the mass fraction of UFT@Si-APP was 20.0% and the mass fraction of THEIC was 10.0%, the limiting oxygen index (LOI) of the LDPE composite reached 29.8%, and it passed the vertical burning (UL-94) V-0 rating test. Moreover, the tensile strength of the LDPE/UFT@Si-APP/THEIC composite reached 12.0 MPa, with an elongation at break of 284.0%. The technical contradiction between flame retardant addition and mechanical property degradation was innovatively resolved.

Keywords: LDPE; Intumescent flame retardant; APP; Modification; Flame retardancy

低密度聚乙烯(LDPE)是一种乳白色的聚烯烃树脂,具有良好的加工性、延展性、耐腐蚀性和化学稳定性^[1-3]。

然而, LDPE遇火易燃烧,且燃烧时会产生熔滴滴落,容易引发二次火灾,难以满足航天航空、海军舰船、交通运输等

收稿日期 Submitted date 2025-04-03; 修回日期 Revised date 2025-05-09; 录用日期 Accepted date 2025-06-18

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(2023AAC03279); 餐厨废油转化清洁能源与高附加值化学品创新团队(宁夏回族自治区科技创新团队)

*联系人, guxia511@163.com

引用本文: 杨帅, 王固霞, 丁立洋, 等. 改性聚磷酸铵协同 THEIC 阻燃 LDPE 性能研究[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 20-26.

Citation: YANG S, WANG G X, DING L Y, et al. Research on performance of modified ammonium polyphosphate in combination with THEIC flame-retardant LDPE[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 20-26.

领域对电线电缆的阻燃要求^[4-5]。因此,提升LDPE的阻燃性能,对拓展其应用领域具有重要的意义^[6]。

添加阻燃剂是提高LDPE阻燃性能的有效方法。常见的阻燃剂包括卤素基阻燃剂、无机阻燃剂和膨胀型阻燃剂等^[7]。卤素基阻燃剂虽然阻燃效果显著,但燃烧时会释放有毒气体,对环境造成严重污染^[8]。无机阻燃剂具有热稳定性好、环境友好和长效阻燃等优点,但高填充量会导致LDPE的力学性能大幅下降^[9]。因此,寻找兼具优异力学性能的环保型高效阻燃剂,已成为阻燃技术研究的热点^[10]。膨胀型阻燃剂(IFR)因其高效、低毒且环保的特性,受到广泛关注^[11]。IFR主要由酸源、碳源和气源三部分组成^[12]。当温度达到一定值时,酸源率先分解,促使碳源脱水成炭,阻燃剂开始发挥作用^[13];碳源在燃烧过程中发生脱水、碳化反应,形成具有一定强度和稳定性的炭层骨架,有效阻止热量从火焰向聚合物基体的传递^[14-15];气源受热分解,释放出可燃或难燃气体,这些气体能迅速稀释燃烧区域内的氧气和可燃性气体浓度,降低燃烧速度和强度^[16]。在膨胀型阻燃体系中,三源相互配合,缺一不可,共同有效阻止热量传递和可燃性气体逸出,抑制燃烧反应,从而实现良好的阻燃效果^[17]。

聚磷酸铵(APP)常作为IFR中的酸源和气源^[18-20]。受热时,APP分解生成聚磷酸、偏磷酸等磷酸衍生物,这些衍生物可催化高分子交联成炭,在基体表面形成炭层;同时,APP还会产生NH₃、NO及水蒸气等难燃气体,这些气体不仅能降低空气中可燃气体浓度,还能使炭层膨胀,降低热量和物质传递速率^[21-22]。然而,APP与聚合物相容性较差,会使聚合物机械性能大幅下降,因此需要通过表面改性提升其与聚合物的相容性^[23-24]。王文娟^[25]在合成水性聚氨酯(WPU)过程中引入APP制备复合阻燃材料(WPU-APP),研究发现,随着APP含量增加,复合材料阻燃性能增强,当APP添加质量分数为25%时,垂直燃烧测试(UL-94)达V-0级;但力学性能随APP添加量增加而降低。SHAO等^[26]将作为碳源的哌嗪(PA)与APP反应,制备新型IFR(PA-APP)并将其应用于阻燃聚丙烯(PP)中。当PA-APP添加质量分数为22%时,PP/PA-APP复合材料通过UL-94测试且无熔滴滴落,极限氧指数(LOI)达31.2%。但PA化学改性后的APP在PP基体中分散性未改善,相同添加量下PP/APP和PP/PA-APP力学性能差异不大。

三(2-羟乙基)异氰尿酸(THEIC)具有优异的成炭能力,可形成致密的炭层,显著提升膨胀型阻燃剂(IFR)的成炭效果^[27-28],常作为IFR中的碳源^[29]。王远月等^[30]以THEIC和马来酸酐(MAH)为原料合成马来酸异氰尿酸酯(MT),将其与APP复配成IFR应用于PP阻燃。当IFR添加质量分数为30%时,PP复合物的LOI达35.2%,UL-94达V-0级。此外,THEIC还可作为IFR中的成炭剂,与APP等酸源配合使用,形成膨胀炭层,提高聚合物的阻燃性能。这种膨胀炭层能够有效隔绝氧气和热量,降低材料的可燃性。

OU等^[31]通过原位聚合合成 β 环糊精微囊化APP(β -CD@APP),并与THEIC组合作为新型IFR,以增强低密度聚乙烯(LDPE)的阻燃性。与 β -CD@APP/LDPE相比, β -CD@APP/THEIC/LDPE的LOI从23.5%提高至28.7%,复合材料满足UL-94 V-0级。王固霞等^[32]研究表明,脲醛树脂(UF)在燃烧过程中可形成致密炭层,有效隔绝氧气和燃烧产生的热量,从而提高材料的阻燃性能。WEI等^[33]将植酸-壳聚糖聚电解质(PCS)与UF结合,并以APP和氯化铵为复合固化剂,制备了阻燃脲醛树脂(FRUF),其阻燃性能优异,达到UL-94 V-0级,LOI高达36%。

因此,本研究采用THEIC改性UF,制备预聚体(UFT);使用UFT、正硅酸四乙酯(TEOS)和乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)对APP改性,得到改性APP(UFT@Si-APP);将其与THEIC复配,通过熔融共混制备阻燃LDPE材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

LDPE, 3518CB, 中国石油化工股份有限公司; APP, II型, 聚合度>1 000, 济南泰兴精细化工有限公司; A-151, 质量分数98%, 国药集团化学试剂有限公司; TEOS、无水乙醇、甲醛、THEIC, 国药集团化学试剂有限公司; 乳化剂, (OP-10), 分析纯, 天津市北展方正试剂厂; 乙酸, 分析纯, 安徽天地高纯溶剂有限公司; 三乙醇胺、尿素、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(HALS770), 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), WQF-520A, 北京北分瑞利分析仪器有限公司; 场发射扫描电子显微镜(SEM), SIGMA-500, 德国蔡司公司; 接触角测量仪, JC2000D2, 上海中辰数字技术设备有限公司; 热重分析仪(TG), Q50, 美国Waters公司; 电子万能试验机, UTM4304, 深圳三思纵横科技股份有限公司; 全自动氧指数测定仪, 5801A, 苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司; 垂直(水平)燃烧一体试验机, JT-UL94, 东莞市金特仪器有限公司; 平板硫化机, XLB-400, 江阴市华丰橡胶机有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 预聚体UFT的制备

将尿素和甲醛溶液(物质的量比1:2)放入250 mL三颈烧瓶中,加入50 mL蒸馏水,用三乙醇胺溶液调节pH值至8.5,80 °C下机械搅拌0.5 h;然后加入12.5 g的THEIC,在95 °C下继续反应1 h,制备预聚体UFT。

1.3.2 UFT@Si-APP的制备

将50.0 g APP、100 mL乙醇和50 mL蒸馏水加至500 mL三颈烧瓶中,在40 °C下,混合均匀,并用三乙醇胺将pH值调节至8~10,再加入1.0 g乳化剂OP-10,以220 r/min的转速搅拌10 min,得到APP混合溶液。将12.5 g TEOS滴加至上述混合溶液,反应4 h。然后加入1.0 g A-151,升温至60 °C,反应1 h。最后,在悬浮液中加

入UFT溶液,并用乙酸将混合液的pH值调节至5~6。在80℃下搅拌2h。待混合物冷却至室温时,用去离子水对其洗涤3次,并进行抽滤,在60℃下干燥12h,得到白色粉末,即为UFT@Si-APP。

末,即为UFT@Si-APP。

图1为UFT@Si-APP的制备流程,另用类似方法制备UF@APP粉末和UFT@APP粉末。

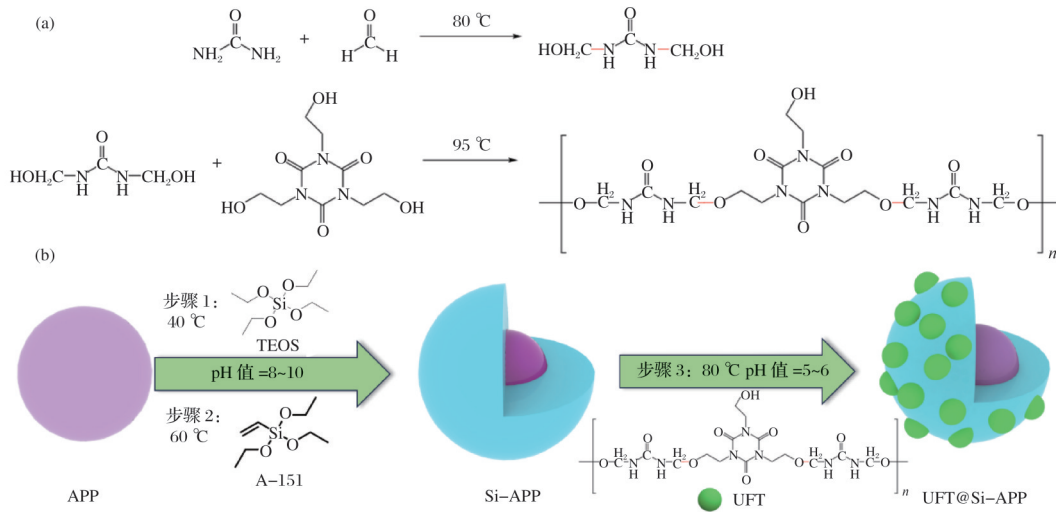


图1 UFT@Si-APP的制备流程

Fig.1 Preparation process of UFT@Si-APP

1.3.3 膨胀型阻燃LDPE复合材料的制备

表1为膨胀型阻燃LDPE复合材料的配方。根据表1配方将APP、UF@APP、UFT@APP、UFT@Si-APP、THEIC、LDPE和HALS770加入密炼机中,在20 r/min、165℃的条件下混合15 min,得到LDPE复合材料。图2为LDPE复合材料的制备流程。使用平板硫化机,在165℃下热压10 min,得到标准试验样条。

表1 膨胀型阻燃LDPE复合材料的配方

Tab.1 Formula of intumescent flame retardant

样品	LDPE composites						单位:g
	m_{LDPE}	m_{APP}	$m_{UF@APP}$	$m_{UFT@APP}$	$m_{UFT@Si-APP}$	m_{THEIC}	
S0	100	0	0	0	0	0	
S1	70	30	0	0	0	0	
S2	70	0	30	0	0	0	
S3	70	0	0	30	0	0	
S4	70	0	0	0	30	0	
S5	70	0	0	0	0	30	
S6	70	20	0	0	0	10	
S7	70	0	20	0	0	10	
S8	70	0	0	20	0	10	
S9	70	0	0	0	20	10	

注:每份样品均添加了0.5 g HALS770。

1.4 性能测试与表征

FTIR测试:将改性前后的阻燃剂样品粉末与干燥的KBr混合研磨后,通过压片机压片,对其进行测试。

SEM测试:采用场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌,将样品干燥,放置于导电胶样品台上,真空喷金后观察。

水溶性及疏水性测试:将改性前后的阻燃剂粉末称量

5.0 g,分散于蒸馏水中,观察粉末在水中的溶解情况。将改性前后的阻燃剂粉末用硅片压平,置于接触角测量仪上进行亲疏水性测试。

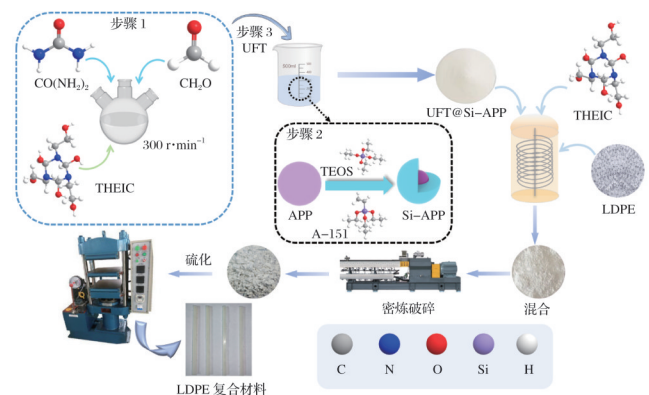


图2 LDPE复合材料的制备流程

Fig.2 Preparation process of LDPE composites

TG测试:采用热重分析仪对样品进行加热过程中的质量变化分析,温度范围设置为30~800℃,升温速率为20℃/min,在氮气氛围下测试。

力学性能测试:采用电子万能试验机,拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 1040.2—2022进行测试,拉伸速率为5 mm/min。

LOI和UL-94测试:按ASTM D2863—97在平板硫化机中制备LOI样条(120.0 mm×6.5 mm×3.2 mm),在氮氧混合气体氛围下测试LOI。按ASTM D635—77在平板硫化机中制备垂直燃烧样条(125.0 mm×12.5 mm×3.2 mm),于垂直(水平)燃烧一体试验机中进行UL-94测试,评定标准按GB/T 2408—2021/IEC 60695—11—10:2013执行。

2 结果与讨论

2.1 改性前后APP的表征

图3为改性前后APP的FTIR谱图。从图3可以看出,原始APP谱图中,1 020 cm^{-1} 处的峰归因于 PO_2 和 PO_3 的对称伸缩振动,1 253 cm^{-1} 和1 079 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 的对称伸缩振动。 $\text{P}-\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 的不对称伸缩振动归属于886 cm^{-1} 和800 cm^{-1} 处的特征峰,以上为APP的典型峰^[34];除了APP的特征峰外,UF@APP在1 243、1 655、3 000 cm^{-1} 处分别出现 $\text{C}-\text{N}$ 键、 $\text{C}=\text{O}$ 键、 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动;UFT@APP在1 700 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰;UFT@Si-APP在1 050 cm^{-1} 处出现了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的特征峰。结果表明制备了UFT预聚体与TEOS和A-151微胶囊化及改性的核壳型阻燃剂。

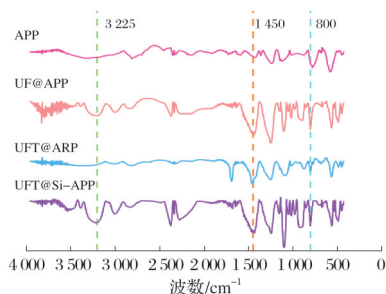
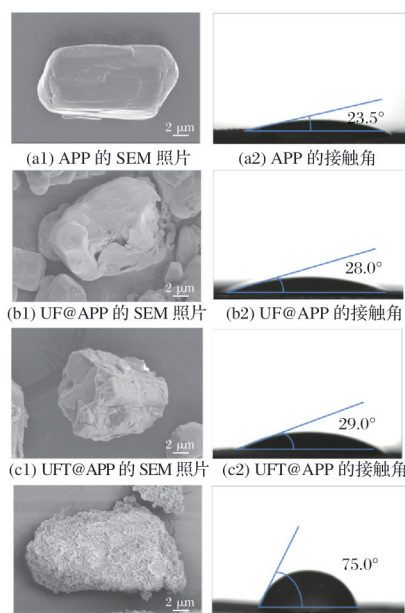


图3 改性前后APP的FTIR谱图

Fig.3 FTIR spectra of APP before and after modification

图4为改性前后APP的SEM和接触角照片。从图4可以看出,未改性APP颗粒表面光滑且呈规则棱角结构;经UF包覆后,UF@APP表面粗糙度显著增加,这归因于UF在颗粒表面形成的交联结构;进一步引入THEIC制备的UFT@APP表面粗糙度提升,得益于THEIC优异的交联特性促使UF形成更致密的包覆层;而经TEOS和A-151协同改性后,UFT@Si-APP表面可见大量硅球均匀分布,实现颗粒的完全包覆。APP、UF@APP和UFT@APP的接触角分别为 23.5° 、 28.0° 和 29.0° ,均呈现典型亲水特性,这与其表面富含的 OH 和 NH_4^+ 等亲水基团密切相关。经硅烷化改性后,UFT@Si-APP接触角显著提升至 75.0° ,表面疏水性增强,这归因于硅烷基团的成功引入,这种疏水特性显著改善了其与LDPE基体的界面相容性。

图5为改性前后APP的水溶性测试光学照片。从图5可以看出,将5 g样品分散于80 mL蒸馏水中,室温条件下观察发现:初始5 min,APP已出现溶解迹象,而3种改性样品均保持悬浮状态;1 h后,APP溶液趋于澄清,改性样品溶液则呈现不同浑浊度,其浑浊顺序为UFT@APP>UF@APP>UFT@Si-APP;5 h后所有样品均完全溶解并产生沉淀,其中APP沉淀量最大且无表面残留,而UFT@Si-APP溶液出现明显分层并伴有微量悬浮粉末;后续10 h和24 h的观测显示,APP、UF@APP、UFT@APP溶液表面无残留,而UFT@Si-APP体系仍存在少量未溶解粉末,证实硅烷化改性显著提升了材料的抗水性能。



(d1) UFT@Si-APP的SEM照片 (d2) UFT@Si-APP的接触角

图4 改性前后APP的SEM和接触角照片
Fig.4 SEM and contact angle images of APP before and after modification



图5 改性前后APP的水溶性测试光学照片
Fig.5 Optical photos of water solubility test of APP before and after modification

图6为改性前后APP在 N_2 气氛中的热降解行为。表2为改性前后APP的TG数据。从图6可以看出,APP呈现两阶段分解特征。在 268°C 左右发生第一次分解,归因于 NH_3 和 H_2O 的挥发,伴随交联聚磷酸盐层的形成。第二段分解是在 500°C ,源于含磷化合物的高温挥发,最终生成多形态磷酸盐^[35]。APP的初始分解温度($t_{5\%}$)为 325°C ,而UFT@Si-APP的 $t_{5\%}$ 降至 309°C ,是由于UFT预聚体的优先分解特性,但仍满足LDPE的加工温度窗口。在 800°C 时,APP、UF@APP、UFT@APP的残炭率分别为15.7%、20.2%和24.8%,而UFT@Si-APP的残炭率显著提升为40.4%。这归因于TEOS/A-151改性形成的 SiO_2 包覆层在热解过程

中构建致密炭层,抑制质量损失并提升热稳定性。

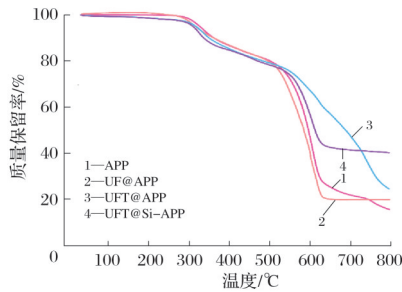


图6 改性前后APP在N₂气氛中的热降解行为

Fig.6 Thermal degradation behavior of APP before and after modification in N₂ atmosphere

表2 改性前后APP的TG数据

Tab.2 TG data of APP before and after modification

样品	$t_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_1/^{\circ}\text{C}$	$t_2/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%
APP	325	268	501	15.7
UF@APP	315	268	505	20.2
UFT@APP	313	279	506	24.8
UFT@Si-APP	309	291	507	40.4

注: t_1 、 t_2 表示不同分解阶段对应的温度。

2.2 LDPE复合材料的表征

图7为LDPE复合材料断面的SEM照片。从图7a可以看出,S0(纯LDPE)断面呈现不规则波纹形貌,这与其高度支化的分子链结构密切相关。由于支链空间位阻效应阻碍分子链折叠排列,导致材料结晶度降低并形成非均匀断裂特征。从图7b可以看出,S9(LDPE/UFT@Si-APP/THEIC)复合材料的断面表现为三维交联网络结构。这种连续相结构的形成归因于UFT@Si-APP中硅烷改性微胶囊与LDPE基体的界面相互作用,在热应力作用下可产生协同增强效应呈现出交联状,这种交联网络结构在材料受到热量时增强了其力学性能和耐热性能。

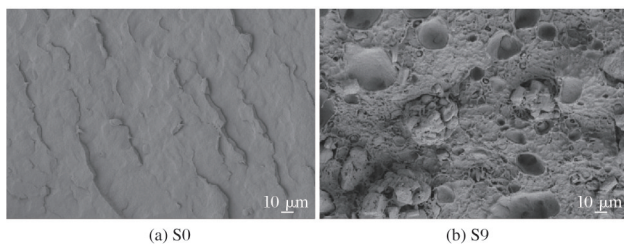
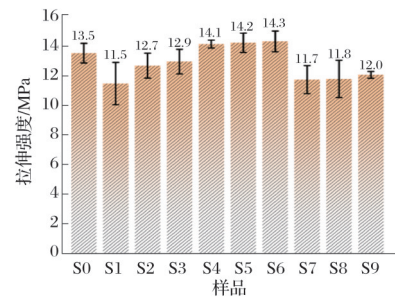


图7 LDPE复合材料断面的SEM照片

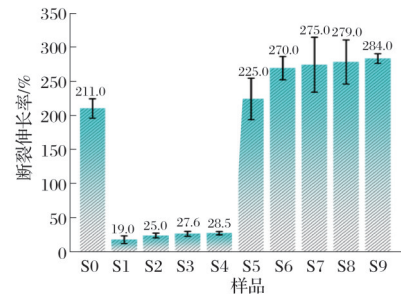
Fig.7 SEM images of cross-section of LDPE composites

图8为LDPE复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。从图8可以看出,与LDPE相比,添加了IFR的LDPE复合材料的力学性能有不同程度下降,由于IFR与聚合物相容性差,导致LDPE复合材料的力学性能恶化。与S1(APP/LDPE)相比,添加UF@APP、UFT@APP和UFT@Si-APP的LDPE复合材料(S2、S3、S4)力学性能略有提升,拉伸强度分别从11.5 MPa增加至12.7、12.9、14.1 MPa,断裂伸长率从19.0%分别增加至25.0%、27.6%和28.5%。硅烷化改

性通过增强界面结合力优化了载荷传递效率。相较于S6样品,S7、S8和S9样品的拉伸强度分别从14.3 MPa降至11.7、11.8、12.0 MPa,推测THEIC与UFT预聚体存在竞争性交联导致网络致密性降低。而相较于S6样品,S7、S8、S9样品的断裂伸长率均有所提高,其中S9样品的断裂伸长率达到了284.0%,说明THEIC可以与LDPE基体形成更牢固的界面,减少应力集中点,从而提高材料的韧性。



(a) 拉伸强度



(b) 断裂伸长率

图8 LDPE复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Fig.8 Tensile strength and elongation at break of LDPE composites

图9为LDPE复合材料在N₂气氛中的TG和DTG曲线。表3为LDPE复合材料的TG的数据。从图9a和表3可以看出,S0的 $t_{5\%}$ 和 $t_{\max 2}$ 分别为410 °C和450 °C,在600 °C时残炭率仅为3.7%。添加IFR后,LDPE复合材料的 $t_{5\%}$ 分别升至391、390、370、367 °C。添加APP和UFT会导致LDPE复合材料提前分解,归因于APP/UFT等阻燃组分的低温分解引发提前降解。S6、S7、S8和S9的残炭率分别为14.7%、13.8%、14.1%和16.1%。证实IFR通过催化成炭机制改善热稳定性。从图9b可以看出,LDPE在N₂中的热降解经历了一个阶段,而添加了IFR的LDPE复合材料都经历了两步降解过程。相较于LDPE在450 °C下分解,S9在493 °C时达到最大分解速率,其 $t_{\max 2}$ 比纯LDPE提高43 °C。这归因于APP和THEIC在加热过程中促进了炭的生成,APP被UFT树脂和乙烯基硅胶的硅胶外壳层包裹,在高温下保持稳定,不易分解。

图10为LDPE复合材料垂直燃烧和LOI测试结果。从图10可以看出,纯LDPE未通过UL-94等级测试,燃烧剧烈且无自熄性,LOI仅为17.0%;S1和S2样品无评级,燃烧过程伴随持续明火,LOI分别为20.2%和21.3%;S3和S4样品达到V-2等级,但燃烧时产生熔滴,LOI分别为22.4%

和23.4%;S5样品为只添加THEIC的复合材料,燃烧性能劣化,其LOI为18.5%;S6样品产生了熔滴,达到UL-94中V-2等级;S7样品达到了V-1等级;而S8和S9通过了V-0等级,随硅烷化程度提升,阻燃等级显著跃迁,表明UFT@APP、UFT@Si-APP与THEIC有协同阻燃的作用,S6、S7、S8和S9的LOI分别为24.9%、26.1%、29.0%和29.8%,其中S9的LOI最高,显现了优异的阻燃性能。

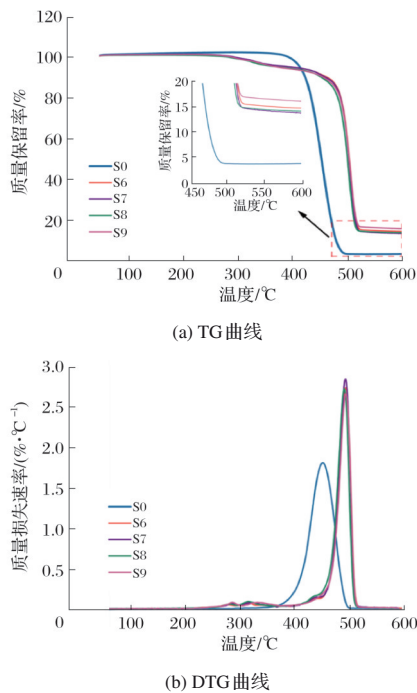


图9 LDPE复合材料在N₂气氛中的TG和DTG曲线

Fig.9 TG and DTG curves of LDPE composites in N₂ atmosphere

表3 LDPE复合材料的TG的数据

Tab.3 TG data of LDPE composites

样品	t _{5%} /°C	t _{max1} /°C	t _{max2} /°C	残炭率/%
S0	410	—	450	3.7
S6	391	312	493	14.7
S7	390	319	492	13.8
S8	370	313	490	14.1
S9	367	330	493	16.1

注: t_{max1}、t_{max2}表示不同阶段最大分解速率温度;“—”表示无相关数据。

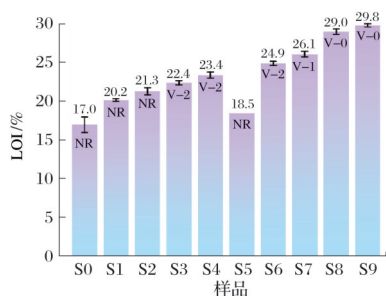


图10 LDPE复合材料垂直燃烧和LOI测试结果

Fig.10 Vertical burning and LOI test results of LDPE composites

图11为炭层的SEM照片。从图11可以看出,S7的炭层有孔洞,布满了不规则的凹陷;S8的表面有纹理,炭层相

较于S7更为紧密,小颗粒间的间隙可见,有微小孔洞;S9的炭层紧密堆积,形成一个整体性强、结构稳定的炭层。这种现象的主要原因是IFR在高温下释放出NH₃、CO₂、N₂等不可燃气体,使LDPE基材表面膨胀,APP分解产生的磷酸和次磷酸促进脱水成炭,APP表面覆盖的硅胶起到了保护基材的物理屏障作用,能够有效阻止氧气和热量的交换,限制有机物质的扩散,达到良好的阻燃效果。

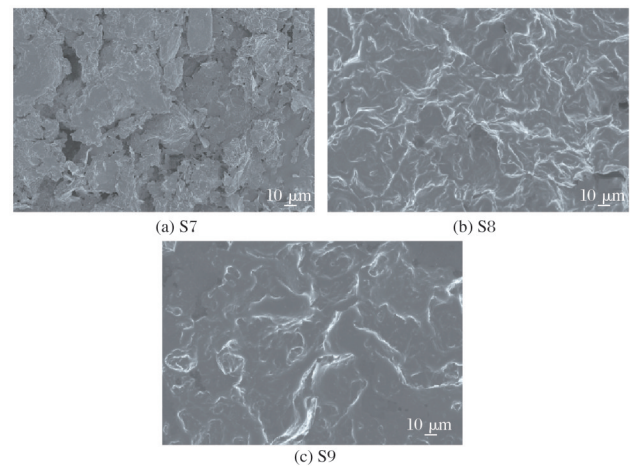


图11 炭层的SEM照片

Fig.11 SEM images of carbon layer

图12为S9燃烧炭层的能谱图。表4为S9燃烧炭层的元素含量。从表4可以看出,燃烧后的炭渣中C、O、P、Si的质量分数分别为34.55%、46.86%、16.58%和2.01%,这些元素均匀地分布在S9炭渣的表面。UFT@Si-APP在高温下释放出NH₃和CO₂等不可燃气体,所以S9炭渣中C元素的含量急剧下降。炭残渣中P和Si等元素的存在再次证明了合成的阻燃剂在LDPE中具有阻燃效果,在高温下产生的硅酸和次磷酸会促进脱水成炭以及包裹在APP表面的LDPE表面的硅凝胶,从而起到阻燃的作用。

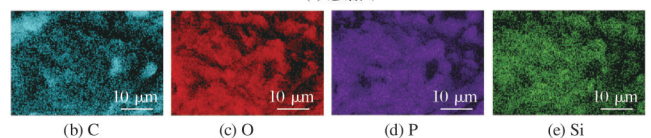
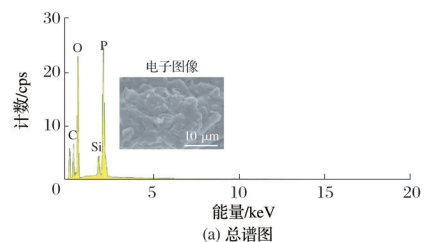


图12 S9燃烧炭层的能谱图

Fig.12 Energy spectra of S9 combustion carbon layer

表4 S9燃烧炭层的元素含量

Tab.4 Element content of S9 combustion carbon layer 单位:%

样品	w _C	w _O	w _P	w _{Si}
S9	34.55	46.86	16.58	2.01

3 结论

本研究通过溶胶-凝胶法成功构建了核壳型 UFT@Si-APP 阻燃剂, 并与 THEIC 复配制备高性能 LDPE 复合材料。结果表明: UFT@Si-APP 的耐水性有所提高, 且残炭率为 40.4%, 热稳定性得到提高, 可以有效地阻止了火焰的蔓延和向材料内部的传递。添加 20% UFT@Si-APP 和 10% THEIC 时, LDPE 复合材料(S9)的 LOI 高达 29.8%, UL-94 达到 V-0 等级, 自熄后烟雾少, 无熔滴滴落, 即复合材料具有良好的阻燃和抑烟性能; 且 S9 复合材料的力学性能有所改善, 拉伸强度和断裂伸长率分别为 12.0 MPa、284.0%。此外, S9 复合材料燃烧过后的炭层紧密堆积, 形状清晰, 起到了保护内部基体和隔绝氧气的作用。因此, 采用 TEOS 和 A-151 包覆 APP 且交联 UFT 的结构与 THEIC 具有良好的协同作用。

参考文献

- [1] 马丽, 杨国兴, 王文燕, 等. 低密度聚乙烯的流变性能研究[J]. 合成树脂及塑料, 2023, 40(1): 49-51.
- [2] 孔德忠. 低密度聚乙烯/热塑性弹性体的电缆阻燃材料的制备及其性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(1): 59-62.
- [3] 宋美丽, 李瑞龙, 王林, 等. 线型低密度聚乙烯的结构与性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2022, 34(2): 31-34.
- [4] 戴静, 陈伟佳, 刘霖, 等. MPP 协同 MF@ADP 阻燃低密度聚乙烯性能研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2022, 18(6): 191-197.
- [5] 吴涛. 有机磷杂化阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2023.
- [6] 王镇. 三氧化二锡的表面改性及其协效阻燃 LDPE/EVA 研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012.
- [7] SEPEHRIFAR R, BOYSEN R I, DANYLEC B, et al. Design, synthesis and application of a new class of stimuli-responsive separation materials [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 963: 153-163.
- [8] YIN H J, SYPASEUTH F D, SCHUBERT M, et al. Routes to halogen-free flame-retardant polypropylene wood plastic composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(1): 187-202.
- [9] AI L H, CHEN S S, ZENG J M, et al. Synergistic flame retardant effect of an intumescent flame retardant containing boron and magnesium hydroxide[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(2): 3314-3321.
- [10] 胡桂林, 赵泽永, 颜渊巍, 等. 不同阻燃剂对天然橡胶胶料阻燃性能和物理性能的影响[J]. 橡胶工业, 2025, 72(12): 923-927.
- [11] 杨婷, 王伟铃, 孟正伟, 等. 氢氧化镁/红磷填充 LLDPE 的阻燃性及力学性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(1): 90-93.
- [12] 冯发飞, 钱立军. 无机纳米阻燃剂的研究进展[J]. 中国塑料, 2012, 26(3): 1-9.
- [13] LIU J C, XU M J, LAI T, et al. Effect of surface-modified ammonium polyphosphate with KH550 and silicon resin on the flame retardancy, water resistance, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant polypropylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(40): 9733-9741.
- [14] WANG J J, REN Q, ZHENG W G, et al. Improved flame-retardant properties of poly(lactic acid) foams using starch as a natural charring agent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4): 1422-1430.
- [15] 寇波, 谈玲华, 杭祖圣. 可膨胀石墨协同阻燃的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(9): 84-88.
- [16] 董金路, 曹宏斌, 张懿. 可膨胀石墨阻燃水发泡聚氨酯泡沫塑料的制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(6): 128-131.
- [17] 黄皓琪, 邓军平, 康乐, 等. 膨胀型阻燃剂的制备和阻燃机理研究进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(8): 124-128.
- [18] ZHANG J F, WANG H Q, SUN W X, et al. Surface modification on ammonium polyphosphate and its enhanced flame retardancy in thermoplastic polyurethane[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(8): 2879-2886.
- [19] WANG Z W, JIANG Y, YANG X M, et al. Surface modification of ammonium polyphosphate for enhancing flame-retardant properties of thermoplastic polyurethane[J]. *Materials*, 2022, 15(6): 1990-2002.
- [20] ZOU Y B, SHI J J, CUI W Q, et al. Isopropanolamine-modified ammonium polyphosphate for improved flame retardancy of epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(25): e55526-e55537.
- [21] 黄信达. 无卤环保新型 APP 阻燃剂制备与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [22] 金东, 燕丰. 膨胀型阻燃剂在塑料中的应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2020, 28(2): 25-27.
- [23] HUANG Z, LI S H, TSAI L C, et al. Flame retardant polypropylene with a single molecule intumescent flame retardant based on chitosan [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104689-104698.
- [24] LAZAR S T, KOLIBABA T J, GRUNLAN J C. Flame-retardant surface treatments[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(4): 259-275.
- [25] 王文娟. 聚磷酸铵阻燃型水性聚氨酯的阻燃性能[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(6): 303-307.
- [26] SHAO Z B, DENG C, TAN Y, et al. An efficient mono-component polymeric intumescent flame retardant for polypropylene: Preparation and application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7363-7370.
- [27] 韩超, 吴伟, 董翔. THEIC 成炭剂在 ABS 复合材料中的运用[J]. 塑料, 2019, 48(5): 19-22.
- [28] 魏丽菲, 朱志国, 靳昕怡, 等. 基于三(2-羟乙基)异氰尿酸酯的膨胀型阻燃剂对聚合物燃烧性能的影响[J]. 纺织学报, 2017, 38(9): 24-31.
- [29] QIN R X, ZHANG X F, KONG F B, et al. Investigation on novel flame retardant low-density polyethylene composites based on THEIC and MCAPP[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26: 144-151.
- [30] 王远月, 刘够生. 马来酸异氰尿酸酯成炭剂的合成及其对聚丙烯阻燃性能的研究[J]. 材料导报, 2016, 30(22): 83-86.
- [31] OU H X, RAN Y N, PAN M L, et al. Study on the effect of novel intumescent flame retardant composed of β -cyclodextrin modified ammonium polyphosphate and THEIC on the flame retardancy of LDPE composites[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2024, 87: 105211-105219.
- [32] 王固霞, 董庭轩, 栗照帅, 等. 含硅改性磷-氮阻燃剂和双季戊四醇协同阻燃聚乙烯的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(4): 59-69.
- [33] WEI A, OU M F, WANG S X, et al. Preparation of a highly flame-retardant urea-formaldehyde resin and flame retardance mechanism[J]. *Polymers*, 2024, 16(13): 1761-1772.
- [34] DONG T X, WANG G X, LI Z S, et al. Preparation and properties of modified ammonium polyphosphate synergistic with tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate for flame-retardant LDPE[J]. *E-Polymers*, 2023, 23(1): 1-10.
- [35] ZHENG X Q, CHEN X Y, GUO X R, et al. Tannic acid coated ammonium polyphosphate: For flame retardant and UV resistant of polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 229: 110956-110965.