

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.008

玻纤增强阻燃聚丙烯的研制

吴超^{1,2}, 钱晶^{1,2}

(1. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074; 2. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要: 选取共聚聚丙烯 (PP) 与均聚 PP 按适当比例混合作为树脂基体, 添加适当比例的阻燃剂提高材料的阻燃性, 添加适当比例的增韧剂提高材料的韧性, 加入玻璃纤维以提高材料的刚性, 并为了提高上述组分之间的界面结合度, 加入界面改性剂, 最后通过单螺杆挤出机造粒得到增强阻燃 PP 复合材料。结果表明, 该增强阻燃 PP 材料阻燃性能及力学性能出众, 尺寸稳定性强, 可以应用在电子、电器、汽车、轮船、建筑、包装等领域。

关键词: 聚丙烯; 玻璃纤维; 增强; 阻燃; 应用

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0035-04

Development of Glass Fiber Reinforced Flame Retardant PP

Wu Chao^{1,2}, Qian Jing^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China;

2. Beijing Aerospace Chemical Engineering Co.Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract : Copolymerized polypropylene(PP) and homopolymer PP were mixed according to a proper proportion as matrix resin, adding an appropriate proportion of flame retardant agent to improve flame retardancy of the composites, adding the appropriate proportion of toughening agent to improve toughness of the composites, adding glass fiber to improve rigid of the composites, and in order to improve the interfacial adhesion between the above components, the interface modifier was added. Finally through a single screw extrusion granulator, glass fiber reinforced flame retardant PP composite was obtained. The results show that retardancy and mechanical properties of glass fiber reinforced flame retardant PP are outstanding and size stability is good, which can be applied in the field of electronics, electrical appliances, automobiles, ships, construction, packaging etc.

Keywords : polypropylene ; glass fiber ; enhancement ; flame retardant ; application

聚丙烯 (PP) 作为一种通用高分子材料, 具有优良的力学性能、电绝缘性能、耐化学药品腐蚀性能、耐热性能及可回收性, 因而被广泛应用于电子、电器、汽车、轮船、建筑、包装等领域。在实际应用中, 由于 PP 制品的成型收缩率较大, 尺寸稳定性难以保证, 对缺口的敏感度较高, 表现出较低的抗冲击性能。采用玻璃纤维 (GF) 增强是提高 PP 的力学性能、耐热性能和尺寸稳定性的重要措施。同时, 由于 PP 的极限氧指数较低, 其制品容易燃烧, 产生熔滴及流延起火现象。这极大地限制了 PP 产品的应用范围。为了解决上述问题, 阻燃增强改性 PP 的研制显得尤为重要^[1]。

笔者选取共聚 PP 与均聚 PP 按适当比例混合作为树脂基体, 添加适当比例的阻燃剂、增韧剂以及 GF, 并为了提高上述组分之间的界面结合度, 加入界面改性剂, 通过挤出造粒得到增强阻燃 PP 复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP : K7726H, 北京燕山石化有限公司;

PP : L5E89, 内蒙古包头神华宁煤集团;

氮磷协同膨胀型阻燃剂: KN100, 自制;

乙烯-辛烯共聚物 (POE) 增韧剂: POE 8137, 陶氏化学有限公司;

界面改性剂: KH-550, 南京晨光集团有限责任公司;

GF : 泰山玻璃纤维有限公司。

1.2 主要仪器与设备

真空干燥烘箱: PH-240A 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

注塑机: SA900-260 型, 宁波海天塑机有限公

联系人: 吴超, 助理工程师, 主要从事聚合物加工与改性方面的研究

收稿日期: 2015-06-22

司;

万能材料试验机:UTM-1422 型,承德市金建检测设备有限公司;

复合式冲击试验机:HIT-2492 型,承德市金建检测设备有限公司;

水平垂直燃烧测定仪:KS-50B 型,上海金森检测设备有限公司。

1.3 试样制备

先将 PP 与阻燃剂、偶联剂及其它助剂进行高速混合均匀,然后经加料器定量从双螺杆挤出机第一进料口加入,GF 束从双螺杆挤出机第二进料口进入,并经过螺杆剪切与 PP、阻燃剂等混炼充分,后经挤出、冷却、切粒得到增强阻燃 PP 塑料颗粒成品。图 1 为增强阻燃 PP 生产工艺流程图。

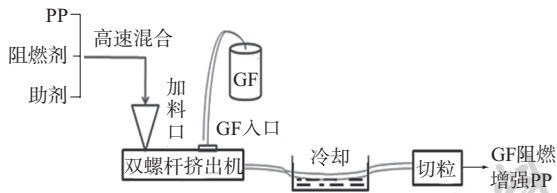


图 1 玻纤阻燃 PP 生产工艺流程图

1.4 性能测试

拉伸强度、断裂伸长率按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

热变形温度按 GB/T 1634-2004 测试;

阻燃性能按 UL94-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 PP 的选择

选用 PP 原料主要依据两条原则:一是根据增强和改性产品性能的要求,从而确定选用的是均聚 PP、共聚 PP 还是经化学处理的 PP;二是根据 PP 所加工制品的几何形状和尺寸以及流动性能要求。

增强阻燃 PP 在选择树脂基体时应注重材料的刚性和韧性,在实验中发现以均聚 PP 与共聚 PP 混合可以达到此平衡。而对于流动性,同样可以采用高流动性 PP 与低流动性 PP 复配,以保证材料的整体流动性。此外,共聚 PP 与均聚 PP 搭配使用的比例还应考虑到成本因素。

2.2 阻燃剂及其含量对 PP 性能的影响

PP 的阻燃手段包括添加阻燃剂、混合高效的阻

燃性树脂以及结构化阻燃等。其中添加阻燃剂是目前最常用的 PP 阻燃方法^[2-3]。

传统的卤系阻燃剂,添加量少、阻燃效果显著,但其在燃烧或者高温加工时会产生大量烟雾和卤化氢等有毒化合物,不符合当下环保的要求。

因此,需要使用无卤阻燃体系进行 PP 的阻燃改性。目前常用的无卤阻燃体系主要为磷系阻燃体系、有机硅系阻燃体系、金属氢氧化物阻燃体系和膨胀型阻燃体系等。添加单一型阻燃剂的 PP 制品,其阻燃性能与其它性能往往不能兼得,而复合型阻燃体系能够较好地弥补这些不足。表 1 为当 GF 含量为 20% 时,氮磷协同膨胀型阻燃剂含量对增强 PP 性能的影响。由表 1 可知,氮磷协同膨胀型阻燃剂含量在 10% 以上时,PP 材料的阻燃等级可以达到 V-0 级。

表 1 氮磷协同膨胀型阻燃剂含量对 GF 增强 PP 性能的影响

项目	阻燃剂含量 / %		
	0	10	20
拉伸强度 / MPa	53.6	52.1	51.4
弯曲强度 / MPa	74.9	74.1	73.0
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	14.4	12.9	12.3
热变形温度 / °C	136	132	132
垂直燃烧试验	HB	V-0	V-0

2.3 GF 及其含量对 PP 性能的影响

GF 的力学强度很高,其单丝的拉伸强度为 1 174~3 923 MPa,拉伸弹性模量高达 450~1 050 MPa。GF 的单丝直径、单丝长度及其在复合材料中的含量都会对最终性能产生影响。用于增强 PP 的 GF 主要是无碱 GF。纤维直径应控制在一定范围内,5~9 μm 时才可以充分发挥 GF 的增强作用。表 2 为阻燃剂含量 10% 时 GF 含量对 PP 性能的影响。由表 2 可知,0~30% 范围内,随着 GF 含量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量越来越高,且具有较好的流动性。GF 含量太低则起不到增强效果,过高时则脆性大,且材料的流动性差。此外,GF 增强 PP 还具有更强的耐热性,制品的尺寸稳定性也得到大幅改善,成型收缩率减小^[4]。

表 2 GF 含量对 PP 性能的影响

项目	GF 含量 / %				
	0	10	15	20	30
拉伸强度 / MPa	18.1	26.9	39.3	52.1	73.4
弯曲强度 / MPa	32.0	44.0	58.2	74.1	90.1
弯曲弹性模量 / GPa	1.93	3.14	4.08	4.89	5.12
热变形温度 / °C	104	110	122	132	139
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	9.6	10.4	11.8	12.9	14.0

2.4 增韧剂及其含量对 PP 性能的影响

PP 为半结晶性或结晶性高聚物,尤其是均聚

PP,其冲击性能较其它热塑性塑料如聚碳酸酯丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料等有一定差距,在加入GF及阻燃剂等填料后其冲击性能容易受到影响。因此,需对GF增强阻燃PP材料进行增韧改性。通常选用POE,此类橡胶成分含量不宜过高,这是因为过多的POE会导致复合材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量下降,同时增加了材料制造成本,但添加量也不宜过低,否则起不到增韧效果^[5],其添加量一般为4%~12%。表3为GF含量为20%、阻燃剂含量为10%时,POE含量对增强阻燃PP性能的影响。由表3可知,POE添加量为4%~8%时有较好的增韧效果。

表3 POE含量对增强阻燃PP性能的影响

项目	POE含量/%		
	0	4	8
拉伸强度/MPa	52.1	47.0	38.3
弯曲强度/MPa	74.1	63.1	55.3
弯曲弹性模量/GPa	4.89	4.22	3.90
热变形温度/℃	132	124	115
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	12.9	16.8	19.0

2.5 界面改性剂对增强阻燃PP性能的影响

PP为非极性树脂,与GF、阻燃剂、增韧剂等填料和助剂的相容性差,通常采用界面改性剂进行处理。常用的改性剂包括硅烷偶联剂(如KH-550)、马来酸酐接枝PP、钛酸酯偶联剂、氯化二甲苯等^[6]。表4为GF含量为20%、阻燃剂含量为10%时,KH-550对增强阻燃PP性能的影响。

表4 KH-550对增强阻燃PP性能的影响

项目	KH-550含量/%	
	0	0.5
拉伸强度/MPa	52.1	70.3
弯曲强度/MPa	74.1	94.0
弯曲弹性模量/GPa	4.89	5.13
热变形温度/℃	132	138
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	12.9	14.5

3 生产工艺控制要点

(1) 通过挤出机螺杆转速、树脂混合物的加料速度及GF股数控制玻纤在复合材料中的含量。

(2) 温度的控制应配合生产实际,一般为加料段180~190℃,压缩段、计量段在210~230℃间进行调节,逐渐升高。模头温度则略低于计量段温度。

(3) 为了避免GF被过度剪切而断裂,降低增强效果,GF应从机筒中部第二加料口加入。物料在GF加入口须熔化90%以上,且此处温度应在物料熔点之上,以保证GF被适当剪切,长度应控制在0.4~0.8 mm。

(4) 提高机筒的真空度,增加排气,从而保证挤

出料条的稳定性,避免颗粒表面发泡,树脂与纤维的融合不良,影响材料的力学性能。

4 性能与应用

按照PP为55%、氮磷协同膨胀型阻燃剂为10%,POE为4%,GF为30%的比例制备的增强阻燃PP材料的性能见表5。

表5 增强阻燃PP的性能

项目	数值
密度/(g·cm ⁻³)	1.23
拉伸强度/MPa	93.6
断裂伸长率/%	2.1
弯曲强度/MPa	133.9
弯曲弹性模量/MPa	7234.8
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	16.5
热变形温度/℃	159
阻燃等级	V-0

GF增强阻燃PP产品由于具有高强度、高刚性,耐化学腐蚀,尺寸稳定性好,且能够阻燃并达到环保要求,因此可用来替代金属、热固性树脂及其它特种工程塑料,主要用于汽车、家用电器等领域。如汽车发动机冷却风扇、汽车蓄电池、暖风机壳体、洗衣机内电机外壳和过滤机板框等^[7-9]。

5 结语

将共聚PP与均聚PP按适当比例混合作为树脂基体,添加适当比例的GF、阻燃剂、增韧剂、界面改性剂,获得了增强阻燃PP复合材料。该增强阻燃PP材料性能出众,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 何叶尔,李力.聚丙烯树脂的加工应用[M].北京:中国石化出版社,1994.
He Yeer, Li Li. Processing and application of polypropylene resin[M]. Beijing:China Petrochemical Press, 1994.
- [2] 杨云峰,张现军,胡国胜.无卤阻燃剂的研究现状[J].山西化工,2010,30(1):50-53.
Yang Yunfeng, Zhang Xianjun, Hu Guosheng. Current study on halogen-free flame retardants[J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(1):50-53.
- [3] 王保正.聚丙烯用阻燃剂及阻燃聚丙烯[J].塑料,2004,33(1):54-59.
Wang Baozheng. Flame retardant used in PP and fire retardant PP[J]. Plastics, 2004, 33(1):54-59.
- [4] 张郎生,周崎.纤维增强聚丙烯复合材料及其应用的新发展[J].汽车工艺与材料,2004(12):24-27.
Zhang Yunsheng, Zhou Qi. Application and latest development of fibre enforcement PP[J]. Automobile Technology &Material, 2004(12):24-27.
- [5] 王荣伟.橡胶增韧塑料机理研究进展[J].合成树脂及塑料,2012,

- 29(2):69-74.
- Wang Rongwei. Advance in research on mechanisms for rubber-toughening of plastics[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(2):69-74.
- [6] 赵若飞,周晓东,戴干策. 玻璃纤维增强聚丙烯界面处理研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2000(3):49-53.
- Zhao Ruofei, Zhou Xiaodong, Dai Gance. Research progress of interface treatment of glass fiber reinforced polypropylene[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2000(3):49-53.
- [7] 任巨光,窦强. 我国聚丙烯增韧改性研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(3):42-46.
- Ren Juguang, Dou Qiang. Research advances in toughening modification of polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2002, 14(3):42-46.
- [8] 何小龙,张玮,温文伟. 汽车工业中塑料及聚烯烃应用技术[J]. 石油化工, 2003, 32(增刊):619-621.
- He Xiaolong, Zhang Wei, Wen Wenwei. Plastics and polyolefin application technology in automotive industry[J]. Petrochemical Technology, 2003, 32(S):619-621.
- [9] 黄朝英. 聚丙烯制备工艺及其应用[J]. 企业科技与发展, 2011(15):12-14.
- Huang Chaoying. Manufacturing techniques and applications of polypropylene[J]. Enterprise Science and Technology & Development, 2011(15):12-14.

杜邦投资设备以满足高性能聚合物发展需求

杜邦高性能聚合物事业部在亚太地区投资两台全新塑料机械加工设备,包括一台三维吸入式吹塑机和一台 450 t 注塑机,已完成安装并投入使用。杜邦进行上述投资的一个重要推动力在于满足目前市场对高性能聚合物不断增长的需求。

“杜邦对设计、材料和加工解决方案的重视反映了我们与客户的全方位合作。”杜邦高性能聚合物事业部亚太区技术经理郑雄表示,“新的注塑设备将为我们亚太区和中国客户新产品的快速开发及商业化提供更丰富的资源和工具。与此同时,杜邦致力于深化与合作,这一目标也在推动我们与客户之间的合作模式不断与时俱进。在帮助我们的客户缩短产品开发周期、降低开发成本、控制产品风险等方面,我们的努力已经取得了显著成果。”

高性能轻质工程塑料是实现汽车轻量化,从而提高燃油经济性、降低 CO₂ 排放的有效途径。此外,随着全球市场对涡轮增压发动机需求持续攀升,市场也正经历快速增长。

而对设计灵活度的追求使得设计师们更加青睐高性能塑料,方便他们能够不断更新产品的外观和手感,并升级产品性能。这台 450 t 注塑机能够在手持电子设备的薄壁零件成型、模具设计、加工技术的优化、开发快速样件以及进行各项异性仿真分析的材料建模等方面为设计工程师提供有力支持。

这台全新的三维吸入式吹塑机位于杜邦日本宇都宫技术中心(UTC),将有力支持杜邦与汽车行业客户在涡轮增压发动机进气系统管路开发领域内的合作。杜邦同时开发了相应的仿真工具软件,用于模拟三维吸入式吹塑工艺过程和型坯在模具中的扭转成型过程,以确保管壁的厚度均匀性。该设备和杜邦特有的仿真软件可以在无需快速样件的情况下帮助客户实现进气管的优化设计。

新增的 450 吨注塑机位于上海的杜邦中国研发中心,协同杜邦的科研能力和设备,它将进一步加强杜邦在亚太地区

的应用开发能力,支持汽车和消费性电子产品行业客户降低开发成本并更快地将新产品投入市场。(中塑在线)

新加坡改性塑料企业在华建立合资企业

新加坡改性塑料企业 R & P(Pte) Ltd. 宣布,已和一家中国合作伙伴建立合资企业,生产、分销与销售热塑性聚烯烃(TPO)化合物产品。

R & P(Pte) Ltd. 和上海禾振化工贸易有限公司已达成在华共建合资企业的谅解备忘录。成立合资企业是为了在当地乃至全球范围内面向亚太区汽车行业生产、分销与销售 TPO 化合物产品。

R & P 在 2008 年 9 月至 2014 年 10 月期间是埃克森美孚化工旗下 Exxtral 产品指定的委托生产厂商,并在这一期间参与新产品的开发业务。凭借其在生产和研发方面的雄厚背景, R & P 于 2014 年埃克森美孚化工退出 TPO 市场时取得了后者的技术许可,从而继续直接为汽车零部件制造商供应 STERLENE 产品。

2011 年 10 月至 2014 年 10 月期间,禾振曾担任埃克森美孚化工旗下 Exxtral 规格产品的经销商。2014 年 12 月,该公司被 R & P 任命为其 STERLENE 产品的主要在华经销商。禾振自 2011 年以来便同中国各类跨国汽车制造商及零部件制造商建立了密切的业务联系,并在 Exxtral 和 STERLENE 规格产品销售方面获得了良好的业绩。

双方相信在华成立合资企业有助于结合二者优势,从而更好更有效地为更大规模的客户群体提供服务。

虽然最终协议目前仍在商谈过程中,成立初期该合资企业预计将实现 15 kt/a 的装机容量,并计划经过五年时间将产能提高到 50 kt/a。

R & P 董事长 YK Tan 表示:“本公司目前 70% 的产品销往在华的跨国汽车设备制造商,因此我们期望在华建立一家生产工厂,以提升面向中国客户的供应链服务能力。中国在全球范围内仍是一个充满吸引力的重要的汽车市场,因此我们期待能同禾振共建一个拥有光明前景的合资企业。”

(塑新网)