

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.007

抗静电无卤阻燃矿用电器外壳材料聚丙烯的研制

胡志^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037; 2. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332)

摘要:以聚丙烯(PP)为基体材料,加入无卤膨胀型阻燃剂SR、抗静电剂制备了矿用电器外壳材料,考察了阻燃剂、抗静电剂对PP性能的影响;通过对比失重率及阻燃性能,考察了材料的耐水解性能。结果表明,阻燃剂SR的加入能提高PP的阻燃性能,当阻燃剂质量分数达到20%时,材料阻燃性达到FV-0级,同时阻燃剂的加入使材料力学性能下降;残炭扫描电子显微镜图片显示,在燃烧过程中,阻燃剂SR促进PP基材形成封闭蜂窝状炭层并且膨胀隆起成球状,可以有效地阻止热量和氧气的传播,从而达到优异的阻燃效果;抗静电剂129及抗静电剂163的加入能提高PP的抗静电性能,当两者复配使用且质量比为2:1时,材料表面电阻率降低至 $1.5 \times 10^8 \Omega$;传统膨胀型阻燃体系在热水浸泡后阻燃性能降至FV-2级,而加入SR的PP阻燃体系则能保持FV-0级。

关键词:聚丙烯;矿用;无卤阻燃;抗静电;耐水解

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0031-04

Preparation of Halogen-free Flame Retarded Antistatic Polypropylene for Shell of Mine-used Electrical Equipment

Hu Zhi^{1, 2}

(1. Chongqing Research Institute co.Ltd of China Coal Technology & Engineering Group Corporation, Chongqing 400037, China;

2. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co. Ltd, Chongqing 401332, China)

Abstract : The mine-used electrical shell material was prepared by adding halogen-free intumescent flame retardant (SR) and antistatic agents in polypropylene(PP) matrix material. The effects of the flame retardant and antistatic agents on the properties of PP were studied and the waterproof property of PP composites was studied through weight loss and flame retardancy. The results show that the addition of SR improve the flame retardancy of PP composites. When mass fraction of SR is 20%, the flame retardant property of composite achieve FV-0 classification. The addition of SR also deteriorate the mechanical properties of the PP composite. The SEM pictures show that the addition of SR improve the information of closed “honeycomb structure” char layer which can isolate the heat and oxygen from the unburned polymer matrix. The addition of antistatic agent 129 and antistatic agent 163 improve the antistatic properties of the PP composite and the surface resistivity reduce to $1.5 \times 10^8 \Omega$ when the mass ratio of the two agents is 2 : 1. The traditional intumescent flame retardant PP system (PP / APP / PER) deteriorate to FV-2 classification and the PP / SR composite achieve FV-0 classification after immersing in hot water.

Keywords : polypropylene ; mine-used ; halogen-free flame retardant ; antistatic ; waterproof

聚丙烯(PP)具有优良的力学性能、密度低、易加工、冲击强度高、耐化学腐蚀等优点,随着近年来“以塑代钢”逐渐成为矿用材料的发展趋势,PP越来越多地应用于煤矿矿井^[1]。当PP作为矿用电器外壳材料使用时,应具有符合相应安全标准的性能,即满足标准GB 3836.1-2010《爆炸性环境第一部分:设备通用要求》及标准GB/T 11020-2005《固体非金属材料暴露在火焰源时的试验方法清单》中关于矿用非金属外壳材料阻燃抗静电的要求:(1)材料表面绝缘电阻不大于 $1 \times 10^9 \Omega$;(2)材料应具有阻燃性能,达到FV-0级别^[2]。然而,PP的极限氧指数

仅为18%,为易燃材料,且具有很强的电绝缘性,其表面电阻率达到 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20} \Omega$,当PP应用于煤矿矿井时,必须对其进行阻燃抗静电处理^[3]。

目前矿用材料最常用的阻燃体系为含卤阻燃体系,如多溴联苯醚、多溴联苯、溴代苯乙烯等^[4]。但含卤阻燃体系在燃烧时产生有毒烟气,严重危害人类健康及造成环境污染,特别是当其应用于煤矿矿井这种封闭环境,更容易造成“二次灾害”^[5]。因

联系人:胡志,博士,主要从事煤矿用新型材料以及高分子改性材料研究

收稿日期:2014-06-05

此,矿用材料的“无卤环保化”呼声日益增高。目前最具应用前景的 PP 无卤阻燃剂是膨胀型阻燃剂,一般由三部分组成:(1) 酸源,通常为无机酸或无机酸化物,如磷酸、磷酸脂、硼酸、聚磷酸铵 (APP) 等;(2) 炭源,主要为含碳量高的多羟基化合物或碳水化合物,如淀粉、季戊四醇 (PER) 等;(3) 气源,一般为含氮类化合物,如尿素、三聚氰胺、APP 等^[6]。但膨胀型阻燃剂普遍存在添加量大、吸湿严重等问题^[7]。特别在煤矿矿井这种潮湿环境,则要求材料具有优良的耐水性。目前对膨胀型阻燃剂的改性主要集中在耐水解 APP 的研制^[8]、新型成炭剂的开发^[9] 等方面。笔者以硅烷改性 APP 为酸源及气源、以含氮化合物三嗪衍生物为炭源组成无卤膨胀阻燃剂 SR,研究 SR 对 PP 阻燃及力学性能的影响,同时研究不同抗静电剂对阻燃体系的抗静电性能,对比 SR 与传统膨胀型阻燃剂 IFR^[10](APP 与 PER 复配而成,APP 与 PER 质量比为 2 : 1) 的耐水解性能,研制出抗静电无卤阻燃且耐水解性能适用于矿井的 PP 电器外壳材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP : K7726,中石油北京燕山分公司;
抗静电剂: 163,市售;
抗静电剂: 129,市售;
无卤阻燃剂 SR : 山东旭锐新材料有限公司;
硅烷改性 APP : 什邡长丰化工有限公司;
抗氧剂: 168,瑞士汽巴精细化工有限公司;
季戊四醇 (PER) : 成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: SHR-10A 型,张家港市曙光机械厂;
双螺杆挤出机: TE-35 型,江苏科亚化工装备有限公司;
注塑机: SZ-90 型,广东东华机械有限公司;
悬臂梁冲击试验机: ZBC1000 型,深圳新三思材料检测有限公司;
电子万能试验机: CMT-4204 型,深圳新三思材料检测有限公司;
阻燃试验箱: CMK-1 型,中煤科工集团重庆研究院有限公司;
绝缘电阻测试仪: YD2683 型,常州市扬子电子有限公司;
场发射扫描电子显微镜 (FESEM) : 重庆大学。

1.3 试样制备

实验时,将各种物料按照配方加入高速混合机中,混合均匀后在双螺杆挤出机中熔融共混,挤出造粒。挤出机各段温度分别为 180,190,200,200,190 ℃,螺杆转速为 120 r/min。将所得粒料在 80℃ 下干燥 6 h,经注塑机注塑成标准试样,供测试使用。表 1 为膨胀型阻燃剂阻燃 PP 配方。

表 1 膨胀型阻燃剂阻燃 PP 配方						份
试样 编号	PP	阻燃剂 SR	其他 助剂	抗静电剂 129	抗静电剂 163	阻燃剂 IFR
1 [#]	99	0	1	/	/	
2 [#]	89	10	1	1.5	/	
3 [#]	84	15	1	/	1.5	
4 [#]	79	20	1	1	0.5	
5 [#]	77.5	20	1	1.5	/	
6 [#]	77.5	20	1	/	1.5	
7 [#]	77.5	20	1	1	0.5	
8 [#]	70					30
9 [#]	70	30				

1.4 性能测试

材料阻燃性能按 GB/T 11020-2005 测试,样品厚度为 3.2 mm。材料表面绝缘电阻按 GB/T 3836.1-2000 测试。材料拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速度为 50 mm/min。缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试。材料的耐水性按 GB/T 11547-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 SR 对体系阻燃性能及力学性能的影响

表 2 列出了无卤阻燃 PP 的阻燃性能数据。纯 PP 为易燃材料,燃烧测试过程中,试样燃烧速率较快,产生大量熔滴,燃烧后基本无残炭。当体系中加入 10 份阻燃剂 SR 后,试样燃烧时间明显下降,只是样条第二次供火时,燃烧至夹具,所以仍然为无级。随着阻燃剂含量进一步增加,无卤阻燃 PP 的垂直燃烧情况得到进一步改善,第一次燃烧时间和第二次燃烧时间均逐渐减少,且熔滴现象被有效抑制,当阻燃剂 SR 添加量达到 15 份时,试样达到 FV-2 级;当阻燃剂 SR 含量升至 20 份后,试样基本能达到离火自熄,达到 FV-0 级。

表 2 无卤阻燃 PP 的阻燃性能	
试样编号	阻燃性能
1 [#]	
2 [#]	
3 [#]	FV-2
4 [#]	FV-0

高分子材料的燃烧过程,是一个同时发生在凝聚相和气相的物理化学变化过程,其表面的火焰传

播也涉及到很多方面,如固相和气相的质量、动量、热量的传递,以及固相和气相的化学反应等^[11]。图1为试样垂直燃烧残炭内表面的SEM形貌图,由于1[#]试样燃烧后无残炭产生,故不做讨论;从2[#]~4[#]试样垂直燃烧残炭内表面的SEM形貌图可以看出,当添加10份阻燃剂SR后,所形成的炭层是分离开的颗粒状并且存在很多孔洞(见图1a),这样的炭层不能有效地阻止热和氧的传播,故不能达到良好的阻燃效果;随着SR的含量增加,所形成的炭层得到了很好的改善,SR达到15份时,炭层变得紧凑而致密并且形成封闭蜂窝状结构(见图1b),从而可以起到一定的隔热阻燃作用;当阻燃剂SR添加量继续增加20份时,所形成的封闭蜂窝状炭层不仅质量好,而且膨胀隆起成球状(见图1c),这种炭层结构可以非常有效地抑制氧气和可燃气体,以及质量和热量的传播,从而达到优异的阻燃效果^[12]。

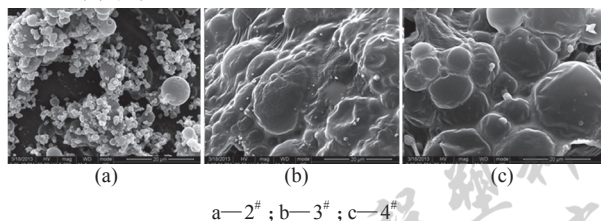


图1 试样垂直燃烧残炭内表面的SEM形貌

表3列出了无卤阻燃PP材料的力学性能。从表3可以看出,阻燃剂的加入使材料力学性能下降,流动性变差。这是因为所加阻燃剂为白色粉末颗粒,它以较大尺寸的刚性粒子形式分散或弥散在基材中,其与基材之间的界面粘结力较差,在承受荷载时成为应力集中点,使材料的力学性能降低,同时使材料的熔体流动速率降低,流动性变差。

表3 无卤阻燃PP的力学性能

试样编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	熔体流动速率/[g·(10 min) ⁻¹]
1 [#]	26.0	81.6	7.3	23.4
2 [#]	23.7	19.4	5.8	15.1
3 [#]	22.0	18.1	5.2	14.5
4 [#]	21.5	17.4	5.0	13.2

2.2 抗静电剂的选用

PP是高绝缘性材料,其表面电阻较高,约为 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20} \Omega$,在摩擦、剥离或感应过程中表面会积聚静电荷,当PP应用于煤矿井下环境时,必须对其进行抗静电处理,使其表面电阻小于 $1 \times 10^9 \Omega$ ^[13]。高分子抗静电的方法主要有:抗静电剂涂敷法、抗静电剂内加法及加入导电材料等^[14]。笔者采用内添加抗静电剂的方法对材料进行抗静电

处理,其原理是,抗静电剂在挤出后迁移至材料表面,亲水基团吸收空气中的水分,在材料表面形成导电层,使积聚的电荷得以疏散。在4[#]试样的基础上,添加不同抗静电剂,考察了静电剂的加入对材料抗静电性及阻燃性的影响,测试结果见表4。从表4可以看出,抗静电剂的加入对材料阻燃性能没有影响。抗静电剂加入后,材料的表面电阻大大降低,抗静电剂129与抗静电剂163具有一定的协同作用,当两者质量比为2:1时,体系抗静电性能达到最好,且满足矿用高分子材料表面电阻的相应标准。

表4 抗静电剂的加入对PP抗静电性及阻燃性能的影响

试样编号	PP	阻燃剂SR	其它助剂	抗静电剂129	抗静电剂163	阻燃性能	表面电阻/ Ω
4 [#]	79	20	1	/	/	FV-0	2.8×10^{16}
5 [#]	77.5	20	1	1.5	/	FV-0	6.2×10^9
6 [#]	77.5	20	1	/	1.5	FV-0	8.9×10^9
7 [#]	77.5	20	1	1	0.5	FV-0	1.5×10^8

2.3 材料耐水解性能

传统膨胀型阻燃剂(IFR)由APP与PER复配而成,且对PP具有较好的阻燃效果。然而,该体系具有较强的吸湿性,阻燃剂添加量较大且容易吸水,易从PP表面析出,影响材料的阻燃性能。为比较不同阻燃体系的耐水解性能,将添加30份IFR(总添加量30%,APP与PER质量比为2/1)与30份SR制得的阻燃PP试样,分别放置在70℃水中,水煮168 h,烘干后测试其耐水性及阻燃性,结果见表4。PER溶解度为1 g/(18 ml)(15℃),且在热水中的溶解度比在冷水中大得多^[15],在70℃下水煮168 h后,IFR中的PER部分溶解于水中,使阻燃剂失效,8[#]试样在热水中水煮168 h后,其失重率达到6.5%,且测试中发现燃烧时间明显增加,阻燃性能降低,仅能达到FV-2级;笔者采用的无卤阻燃剂SR由硅烷改性APP与三嗪类成炭剂复配而成,三嗪类成炭剂为大分子结构,分子量较高,且具有较好的耐水解性能,9[#]试样在热水中水煮168 h后,失重率仅为1.3%,且试样阻燃性能不受影响,达到FV-0级。其优良的耐水解性能使材料更适宜在煤矿等潮湿环境下使用。

表5为阻燃PP热水浸泡前后失重率及阻燃性能。

表5 阻燃PP热水浸泡前后失重率及阻燃性能

试样编号	失重率/%	阻燃性能	
		浸泡前	浸泡后
8 [#]	6.5	FV-0	FV-2
9 [#]	1.3	FV-0	FV-0

3 结论

(1) 无卤膨胀型阻燃剂 SR 对 PP 具有较好的阻燃效果,当阻燃剂质量分数为 20%,阻燃 PP 达到 FV-0 级;阻燃剂加入后材料力学性能有一定程度的降低。

(2) 抗静电剂 129 与抗静电剂 163 具有一定的协同作用。

(3) 无卤膨胀型阻燃剂 SR 具有较好的耐水解性,材料在热水中浸泡后仍能保持 FV-0 级,适合在煤矿井下等潮湿环境中使用。

参考文献

- [1] 钱伯章. 改性塑料的研发进展[J]. 国外塑料, 2010, 28(7):34-39.
Qian Bozhang. Research progress in modified plastics[J]. World Plastics, 2010, 28(7):34-39.
- [2] 叶淑英, 刘罡, 许向彬. 矿用电器外壳材料改性 ABS 的研制[J]. 云南化工, 2011, 38(4):9-12.
Ye Shuying, Liu Gang, Xu Xiangbin. Research on modified ABS for shell of mine-used electrical equipment[J]. Yunnan Chemical Technology, 2011, 38(4):9-12.
- [3] 曹新鑫, 霍国洋, 贺超峰, 等. 聚丙烯抗静电改性的研究进展[J]. 塑料助剂, 2013(5):6-9.
Cao Xinxin, Huo Guoyang, He Chaofeng, et al. Research progress in antistatic modification of polypropylene[J]. Plastic Additives, 2013(5):6-9.
- [4] 别明智, 刘小林, 叶淑英, 等. 矿用阻燃抗静电塑料性能的研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(12):70-72.
Bie Mingzhi, Liu Xiaolin, Ye Shuying, et al. Study on flame retardance and antistatic properties of mining plastics[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(12):70-72.
- [5] 金小汉. 煤矿用聚合物制品安全性能评价方法的探讨[J]. 矿业安全与环保, 2008, 35(2):59-61.
Jin Xiaohan. Discussion on the evaluation method used in mine-used plastics safety performance[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2008, 35(2):59-61.
- [6] 王军, 蔡绪福. 无卤膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 中国塑料, 2011, 25(6):7-13.
Wang Jun, Cai Xufu. Research progress in halogen-free intumescent flame retardants[J]. China Plastics, 2011, 25(6):7-13.
- [7] 李贵勋, 田子娟, 代佳丽, 等. 无卤阻燃聚丙烯研究进展[J]. 高分子通报, 2009(12):38-42.
Li Guixun, Tian Zijuan, Dai Jiali, et al. Recent research progress on halogen-free flame retarded polypropylene[J]. Polymer Bulletin, 2009(12):38-42.
- [8] 郝冬梅, 林倬仕, 陈涛, 等. EP 微胶囊 APP 对阻燃 PP 性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20(4):37-40.
Hao Dongmei, Lin Zhuoshi, Chen Tao, et al. Effect of microencapsulated APP by epoxy resin on property of flame-retardant polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2008, 20(4):37-40.
- [9] 高苏亮, 戴进峰, 李斌. 改性聚磷酸铵对三嗪类膨胀阻燃聚丙烯性能的影响[J]. 塑料科技, 2009, 37(7):42-45.
Gao Suliang, Dai Jinfeng, Li Bin. Effect of modified ammonium polyphosphate on properties of triazine intumescent flame retardant polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(7):42-45.
- [10] 苏吉英, 孟成铭, 汤俊杰, 等. 无卤阻燃聚丙烯的制备[J]. 中国塑料, 2011, 25(11):66-69.
Su Jiying, Meng Chengming, Tang Junjie, et al. Preparation of halogen-free flame retarded polypropylene[J]. China Plastics, 2011, 25(11):66-69.
- [11] Levchik G F, Levchik S V, Lesnikovich A I. Mechanisms of action in flame retardant reinforced nylon 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54:361-363.
- [12] Liu Y, Wang DY, Wang JS, et al. A novel intumescent flame-retardant LDPE system and its thermo-oxidative degradation and flame-retardant mechanisms[J]. Polymer for Advanced Technologies, 2008, 19:1 566-1 575.
- [13] 张红武, 夏鹏, 倪忠斌, 等. 抗静电聚丙烯的制备[J]. 广州化工, 2011, 39(3):85-86.
Zhang Hongwu, Xia Peng, Ni Zhongbin, et al. Preparation of antistatic polypropylene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(3):85-86.
- [14] 孙殿玉, 孙成伦. 抗静电剂在塑料中的应用及研究进展[J]. 塑料科技, 2013, 41(9):86-88.
Sun Dianyu, Sun Chenglun. Research progress and application of antistatic agent in plastic[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(9):86-88.
- [15] 赵建国. 季戊四醇的研制与应用[J]. 辽宁化工, 2011, 40(1):80-82.
Zhao Jianguo. Development and application of pentaerythritol[J]. Liaoning Chemical Industry, 2011, 40(1):80-82.

朗盛比利时聚酰胺工厂投产

德国特殊化学品集团朗盛宣布,位于比利时安特卫普的世界级聚酰胺塑料工厂如期投产。该厂投资 7 500 万欧元,年产能约 9 万 t。主要应用领域是汽车工业。初期启动阶段之后,工厂的产能将在未来几个月内逐渐提高。

这座新厂位于朗盛高科技塑料的核心生产基地安特卫

普的己内酰胺工厂附近。己内酰胺是塑料制造中重要的中间体,新的聚酰胺工厂的落成将提高朗盛己内酰胺的自用率。己内酰胺经聚合后,使用安特卫普工厂生产的玻纤增强进一步改善其性能,满足客户的需求。

新厂生产的聚酰胺将被运送至全球的改性基地加工成最终的杜力顿(Durethan)品牌产品。(工程塑料网)