

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.003

高等规聚丁烯-1 的阻燃改性研究^{*}

杨金兴,乔辉,史翎,徐慧,刘维松

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要: 选用膨胀型阻燃剂对高等规聚丁烯-1(PB-1)进行阻燃改性,并研究了硅油和膨胀型阻燃剂的协效作用。结果表明,当膨胀型阻燃剂 50A 质量分数为 25% 时,可以使高等规 PB-1 的极限氧指数达到 38.1%,UL94 级别达到 V-0 级;但此时体系的力学性能下降严重,其中拉伸强度下降了 45.7%,断裂伸长率下降了 56.0%。当添加质量分数 0.6% 的硅油 B 或高温硅油时,可以使阻燃剂质量分数为 20% 的高等规 PB-1 达到 V-0 级,并使其拉伸性能和冲击性能提高,其中拉伸强度提高了约 19.2%,断裂伸长率提高了 56.3%。

关键词: 聚丁烯-1;膨胀型阻燃剂;硅油;阻燃性能;力学性能

中图分类号: TQ314.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0011-04

Study on Flame Retardant Modification of High Isotactic Polybutylene-1

Yang Jinxing, Qiao Hui, Shi Ling, Xu Hui, Liu Weisong

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polybutylene-1(PB-1) was modified by intumescent flame retardant, and the synergistic effect of silicone oil and intumescent flame retardant was studied. The results show that when the mass content of intumescent flame retardant 50A is 25%, the oxygen index of PB-1 is 38.1% and UL94 is V-0 grade, but the mechanical properties of this system degrades seriously, the tensile strength decreases by 45.7%, the elongation at break decreases by 56.0%. When adding silicon oil B or high temperature silicone oil with the content of 0.6%, UL94 of PB-1 with 20% content of flame retardant reaches V-0 grade and the tensile properties and impact properties of PB-1 are obviously improved. The tensile strength increases by about 19.2%, and the elongation at break increases by 56.3%.

Keywords: polybutylene-1; intumescent flame retardant; silicone oil; flame retardancy; mechanical property

高等规聚丁烯-1(PB-1)具有突出的耐热蠕变性、耐环境应力开裂性和良好的韧性,适合制备管材、薄膜和薄板,尤以作热水管最佳^[1-2]。但是 PB-1 的氧指数较低,只有 18.8%,容易燃烧,且燃烧产生大量熔滴,极易传播火焰。新型的膨胀型阻燃剂以磷、氮为主要成分,不含卤素,也不用氧化锑作为协效剂,同时具有酸源、碳源和气源,是一种很有发展前途的新型阻燃剂^[3-4]。

为了拓宽 PB-1 的应用范围,提高其阻燃性能是必然要面对的问题。笔者采用膨胀型无卤阻燃剂对高等规 PB-1 进行阻燃改性,并研究了硅油和膨胀阻燃剂的协效作用。

1 实验部分

1.1 原材料

PB-1: 粉料,等规度为 93%,熔体流动速率为 0.5 g/10 min,山东东方宏业化工有限公司;

膨胀型无卤阻燃剂: 50A,主要成分为聚磷酸

铵,山东旭锐新材料有限公司;

高温硅油、改性硅油、硅油 A、硅油 B: 市售;

复合抗氧剂: 225,北京极易化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

缺口型制样机: QYJ1251 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

电子万能拉力机: CMT4204 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

双螺杆挤出机: MHS-20 型,昆山美弧螺杆机械公司;

平板硫化仪: XH-406 型,东莞锡华精密检测仪

^{*} 国家科技支撑计划项目(2011BAE26B05)

联系人: 乔辉,副教授,主要研究方向为聚合物结构与性能、聚合物改性材料、色母粒与功能母粒

收稿日期: 2014-03-11

器有限公司;

氧指数测定仪: JF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

水平垂直燃烧仪: CZF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

红外光谱仪: Nicolet380 型, 美国 Thermo 公司。

1.3 试样制备

将膨胀型阻燃剂和硅油以不同比例加入 PB-1 中, 再加入 0.2% 的抗氧剂进行初混。将混合物通过双螺杆挤出机进行挤出造粒, 双螺杆各区温度为: 一区 170℃, 二区 175℃, 三区 185℃, 四区 185℃, 机头 180℃。将造好的粒料在平板硫化仪上压片, 其条件为: 175℃热压 10 min, 然后冷压 5 min。最后制备性能测试试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

氧指数按 GB/T 2406.1-2008 测定;

垂直燃烧按 GB/T 2408-2008 测定。

2 结果与讨论

2.1 膨胀型无卤阻燃剂对 PB-1 性能的影响

(1) 阻燃性能。

表 1 示出不同膨胀型阻燃剂含量时 PB-1 的极限氧指数 (LOI)、阻燃效率以及垂直燃烧等级, 其中阻燃效率 = (阻燃材料的 LOI - 未阻燃材料的 LOI) / 阻燃剂含量。

表 1 不同膨胀型阻燃剂含量时 PB-1 的阻燃性能对比

阻燃剂质量分数 / %	LOI / %	阻燃效率	UL94 级别
0	18.8		
10	27.5	0.87	
15	32.2	0.89	
20	34.6	0.81	V-1
25	38.1	0.77	V-0
30	40.7	0.73	V-0

从表 1 可以看出, 随着阻燃剂含量的增加, LOI 不断提高。当阻燃剂质量分数为 25% 时, 可以使材料达到 V-0 级, 此时 PB-1 的 LOI 为 38.1%。产生这种现象的原因是: 高温环境下脱水剂将成炭剂脱水, 生成含炭熔融体; 然后在膨胀剂生成的气体影响下, 该熔融体变成多孔蓬松具有封闭结构的炭层。该炭层由碳微晶组成, 这些碳微晶为无定型结构, 其导热率较低且不能燃烧。这样可以有效隔断热源与

聚合物间的热质传递, 使热降解温度提高。而且, 多孔炭层还能阻隔可燃气体与聚合物表面的接触, 使聚合物因得不到氧气而自熄^[5]。

对于只要求氧指数的材料, 添加 10% 的膨胀型阻燃剂就能使 PB-1 达到要求; 而那些对 UL94 也有要求的材料, 添加 25% 的膨胀型阻燃剂能达到阻燃要求。

(2) 力学性能。

阻燃剂的加入会影响聚合物的力学性能, 而聚合物的力学性能也是评价其实用性的重要指标。图 1 示出膨胀型阻燃剂对 PB-1 拉伸强度及断裂伸长率的影响。从图 1 可以看出, 当阻燃剂含量增加时, PB-1 的拉伸性能呈现下降趋势。当阻燃剂质量分数为 25% 时, 其拉伸强度从 29.68 MPa 降到了 16.11 MPa, 降低了 45.7%; 断裂伸长率从 262.68% 降到了 115.66%, 降低了 56.0%。产生这种情况的原因可能是 PB-1 为高结晶聚合物, 而阻燃剂属于小分子物质, 当阻燃剂加入 PB-1 中时, 破坏了 PB-1 的结晶性能, 使其拉伸性能下降。

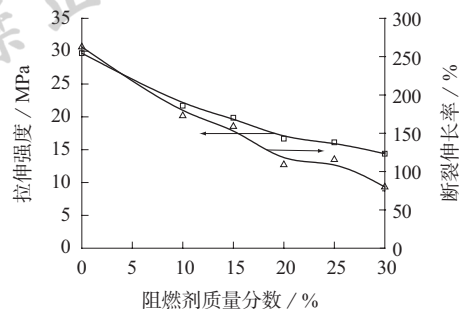


图 1 阻燃剂对 PB-1 拉伸性能的影响

图 2 示出阻燃剂对 PB-1 弯曲性能的影响。从图 2 可以看出, 随着阻燃剂含量的增加, PB-1 的弯曲强度呈先上升后趋于平稳。产生这种现象可能是因为阻燃剂在 PB-1 中起到了晶核的作用, 促进了 PB-1 的结晶, 使其弯曲强度上升; 随着阻燃剂含量的继续增加, PB-1 的结晶度不再增加, 其弯曲强度

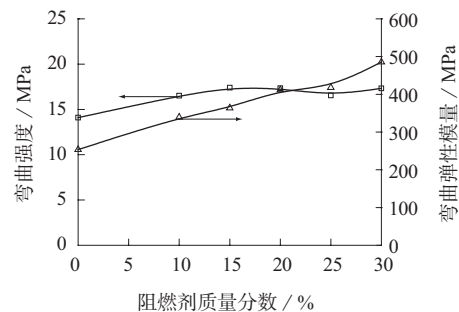


图 2 阻燃剂含量对 PB-1 弯曲性能的影响

趋于稳定^[6]。当阻燃剂质量分数为 25% 时,其弯曲强度从 14.09 MPa 升到了 16.54 MPa,上升了 17.4%。从图 2 还可以看出,随着阻燃剂含量的增加,体系的弯曲弹性模量不断提高。当阻燃剂质量分数为 25% 时,弯曲弹性模量从 253.7 MPa 提升到了 418.08 MPa。

2.2 硅油与膨胀型无卤阻燃剂的协同作用

硅油是一类聚硅氧烷化合物,呈液态,分子质量较小。由于硅油中的硅难燃,其含有的 Si—O 键的键能远远大于普通高分子中 C—C 键的键能^[7],在发生燃烧现象时,不容易断裂;在燃烧发生时,硅油还可以生成隔氧绝热的保护层^[8],进而达到阻燃的目的。

(1) 硅油对阻燃性能的影响。

根据以前的实验经验,当硅油质量分数为 0.6% 时,其对膨胀型阻燃剂的协同作用最强,故本次实验中所有硅油的质量分数均为 0.6%。表 2 示出四种硅油对阻燃剂质量分数为 20% 的阻燃 PB-1 LOI 的影响。从表 2 可以看出,改性硅油和硅油 A 的加入不仅未能提高阻燃 PB-1 的 LOI,反而使之下降了很多。而硅油 B 和高温硅油对阻燃 PB-1 的 LOI 没有太大的影响。

表 2 硅油对 PB-1 LOI 的影响

试样编号	硅油类型	LOI/%
1 [#]	无硅油	34.6
2 [#]	改性硅油	25.6
3 [#]	硅油 A	27.7
4 [#]	硅油 B	33.0
5 [#]	高温硅油	34.0

为了进一步研究硅油对阻燃 PB-1 阻燃性能的影响,又对其进行了垂直燃烧测试,图 3 即为四种硅油对阻燃 PB-1 燃烧时间的影响。从图 3 可以看出,四种硅油都能使阻燃 PB-1 的燃烧时间降低。其中硅油 B 和高温硅油使阻燃 PB-1 的燃烧时间大大降低,并使其阻燃等级从 V-1 级提升到 V-0 级。

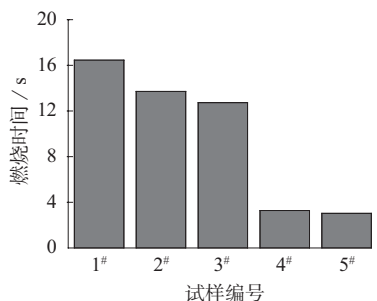


图 3 硅油对阻燃 PB-1 燃烧时间的影响

为了研究产生这种现象的原因,对四种硅油做

了红外测试,图 4 为四种硅油的红外谱图。从图 4 可以看出,这四种硅油含有的官能团基本相同,但其主要基团的含量却不尽相同。其中,改性硅油和硅油 A 中 Si—CH₃ 基团 (波峰为 785, 786 cm⁻¹) 的含量较 Ph—Si 基团 (波峰为 1009 cm⁻¹) 含量低,而硅油 B 和高温硅油中 Ph—Si 基团 (波峰为 1013, 1082, 999, 1022 cm⁻¹) 比 Si—CH₃ 基团的含量高。这也是产生上面阻燃性能差异的原因。对于侧基基团大多为烷基的硅油 (如改性硅油和硅油 A),其烷基基团上的 C—C, C—H 键能较小,燃烧条件下易发生断裂;而对于侧基基团苯环较多的硅油 (如硅油 B 和高温硅油),其苯环具有刚性,有较好的耐热性,而且苯环有较高含碳量,可使聚合物燃烧时生成致密性较高的炭层,故其阻燃效果要优于侧烷基含量较多的硅油^[9]。

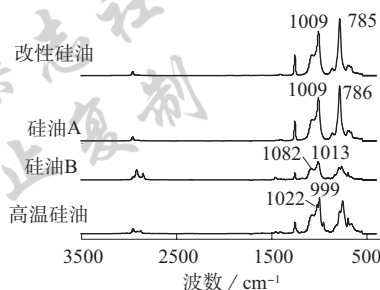


图 4 四种硅油的红外谱图

(2) 硅油对力学性能的影响。

图 5、图 6 示出硅油对阻燃 PB-1 拉伸性能的影响。从图 5、图 6 可以看出,加入硅油后阻燃 PB-1

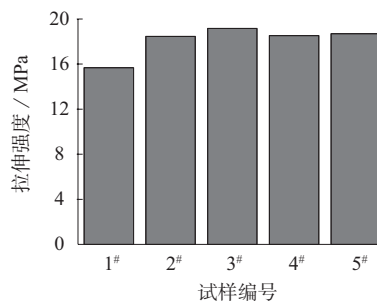


图 5 硅油对阻燃 PB-1 拉伸强度的影响

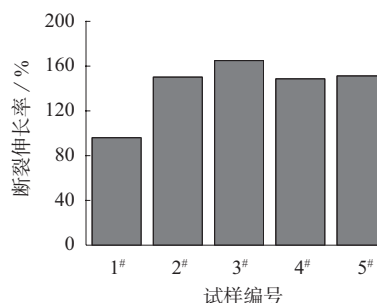


图 6 硅油对阻燃 PB-1 断裂伸长率的影响

的拉伸强度和断裂伸长率都有所提高。这可能是由以下原因造成:虽然硅油的主链含有极性键 Si—O,但侧基却是非极性键,因此硅油各分子间只有较小的极性,从而使聚合物本身分子间的相互作用力降低,从而使聚合物在发生形变时分子链间的旋转和滑动更加容易,进而使阻燃剂在 PB-1 基体中分散更加均匀,从而使拉伸性能有所提高^[10]。

硅油对阻燃 PB-1 弯曲强度和缺口冲击强度的影响见图 7、图 8。从图 7、图 8 可以看出,加入硅油后阻燃 PB-1 的弯曲强度略有下降,缺口冲击强度增加。这是由于硅油分子为螺旋状结构,且每圈都含有六个硅氧烷,有较大的分子间距,使之容易活动,因此硅油又常被称为液体弹簧^[11]。在阻燃 PB-1 中加入硅油,可以提高体系的抗冲击性。

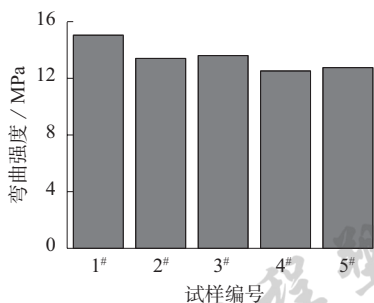


图 7 硅油对阻燃 PB-1 弯曲强度的影响

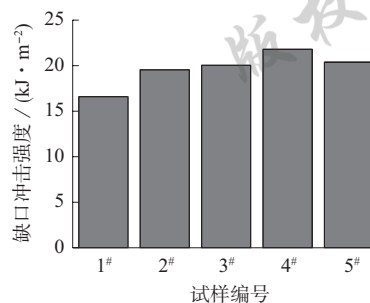


图 8 硅油对阻燃 PB-1 缺口冲击强度的影响

3 结论

(1) 当膨胀型阻燃剂质量分数为 25% 时,可以使 PB-1 的 LOI 达到 38.1%, UL94 达到 V-0 级。但其拉伸强度从 29.68 MPa 降到了 16.11 MPa,降低了 45.7%;断裂伸长率从 262.68% 降到了 115.66%,降低了 56.0%;弯曲强度从 14.09 MPa 升到了 16.54 MPa,上升了 17.4%;弯曲弹性模量从 253.7 MPa 提升到了 418.08 MPa。

(2) 当加入质量分数 0.6% 的硅油 B 和高温硅油后,可以使阻燃剂质量分数为 20% 的阻燃 PB-1 达到 V-0 级,而且可以使阻燃 PB-1 的拉伸性能、冲击性能提高。

参考文献

- [1] 王秀峰. 聚丁烯-1 结构、性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2007.
Wang Xiufeng. The structure and properties of polybutene-1 [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2007.
- [2] 王军. 聚丁烯-1 膜用材料的探索研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
Wang Jun. Study of polybutenyl-1 film [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2009.
- [3] Vijayakumar C T, Mathan N D, Sarasvathy V, et al. Synthesis and thermal properties of spiro phosphorus compounds [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 101(1): 281-287.
- [4] Chen Lijuan, Song Lei, Lv Pin, et al. A new intumescent flame retardant containing phosphorus and nitrogen: Preparation, thermal properties and application to UV curable coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70: 59-66.
- [5] 鲍治宇, 董延茂. 膨胀型阻燃剂的研究进展 [J]. 化学世界, 2006(5): 311-315.
Bao Zhiyu, Dong Yanmao. Research progress of intumescent type flame retardant [J]. Chemistry World, 2006(5): 311-315.
- [6] 赵红英, 王国全, 张华, 等. 纳米 CaCO₃ 增韧聚丙烯的研究 [J]. 塑料工业, 2002, 30(4): 23-24, 32.
Zhao Hongying, Wang Guoquan, Zhang Hua, et al. Research of nano CaCO₃ toughening polypropylene [J]. Plastics Industry, 2002, 30(4): 23-24, 32.
- [7] 王家龙, 张新波, 张雅娟, 等. 阻燃 ABS 的研究进展 [J]. 宁波大学学报: 理工版, 2006, 19(3): 395-401.
Wang Jialong, Zhang Xinbo, Zhang Yajuan, et al. Research progress of flame retardant ABS [J]. Journal of Ningbo University: Version of Technology, 2006, 19(3): 395-401.
- [8] 张敏, 李如刚. 有机硅阻燃剂的研究进展 [J]. 有机硅材料, 2009, 23(1): 51-54.
Zhang Min, Li Rugang. Research progress of organic silicone flame retardants [J]. Organosilicon Material, 2009, 23(1): 51-54.
- [9] 张超, 曾小兰, 李毅伟, 等. 硅油改性 ABS 阻燃性能研究 [J]. 厦门大学学报, 2011, 50(4): 739-740.
Zhang Chao, Zeng Xiaolan, Li Yiwei, et al. Study of silicone modified ABS flame retardant performance [J]. Journal of Xiamen University, 2011, 50(4): 739-740.
- [10] 朱伟平, 韩秀山. 硅油在塑料改性中的应用概况 [J]. 石化技术与应用, 1999, 17(4): 246-247.
Zhu Weiping, Han Xiushan. Applications of silicone oil in plastics modifying [J]. Petrochemical Technology & Application, 1999, 17(4): 246-247.
- [11] 朱伟平. 硅油改性 ABS 的研究应用 [J]. 塑料科技, 1999(4): 47-49.
Zhu Weiping. Research on application of silicone modified ABS [J]. Plastics Science and Technology, 1999(4): 47-49.