

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.004

纳米三氧化二锑在阻燃聚丙烯中的应用

袁海兵, 刘文志, 郝源增

(广州市聚赛龙工程塑料有限公司, 广州 510945)

摘要: 研究了纳米三氧化二锑的表面处理技术、母粒制备技术对阻燃聚丙烯的力学性能和阻燃性能的影响。结果表明, 加入钛酸酯偶联剂处理的纳米三氧化二锑母粒可以大大提高复合材料的综合物理力学性能和阻燃性能, 而且可以降低材料成本。

关键词: 纳米三氧化二锑; 阻燃聚丙烯; 母粒; 表面处理

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0018-03

Application of Nano-Antimony Trioxide on Flame Retardant Polypropylene

Yuan Haibing, Liu Wenzhi, Hao Yuanzeng

(Guangzhou Super Dragon Engineering Plastics Co., Ltd, Guangzhou 510945, China)

Abstract: The effect of surface treatment technology and masterbatch preparation technology of nano-antimony trioxide ($N-Sb_2O_3$) on mechanical properties and flame retardant properties of flame retardant polypropylene was studied. The results show that the mechanical properties and flame retardant properties of PP composites can increase highly by adding $N-Sb_2O_3$ masterbatch treated with coupling agent of organic titanate. In addition, this method can reduce the cost of material.

Keywords: nano-antimony trioxide; flame retardant polypropylene; masterbatch; surface treatment

聚丙烯 (PP) 是非常重要的工业高分子材料之一, 具有生产成本低, 综合力学性能好, 无毒、质轻、耐腐蚀等优点, 在化工、化纤、建筑、轻工、包装等领域, 特别是家电、汽车、民用建筑等行业得到了广泛的应用。但是其氧指数仅为 17%~18%, 成炭率低, 燃烧时产生熔滴, 所以对 PP 材料进行阻燃改性是非常重要的和必要的^[1]。

锑系阻燃剂是重要的无机阻燃剂之一, 单独使用时阻燃作用很小, 但与卤系阻燃剂并用时, 可大大提高卤素阻燃剂的效能。锑系阻燃剂的主要品种是三氧化二锑 (Sb_2O_3)、五氧化二锑和锑酸钠。其中最重要和用量最大的是 Sb_2O_3 。当 Sb_2O_3 用作阻燃剂时, 其含量和粒径对材料的阻燃性及物理性能有着重要影响, 其阻燃效果随其含量的增加而提高, 粒度越细阻燃效果越好, 即粒径的大小直接影响着阻燃效果的好坏^[2]。为了提高其阻燃性能、更好地发挥阻燃效果, 其超细化、纳米化是锑系阻燃剂发展的一个重要方向。但是粒度的超细化会引起严重的粉体团聚, 从而影响材料的力学性能和阻燃性能, 笔者重点研究了纳米 Sb_2O_3 ($N-Sb_2O_3$) 的表面处理和母粒制备工艺对阻燃 PP 复合材料的力学性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: HP500N, 中海壳牌石油化工有限公司;

线性低密度聚乙烯 (PE-LLD): 6201, 埃克森美孚石油化工有限公司;

微米 Sb_2O_3 (M- Sb_2O_3): 平均粒径 (D_{50})=1.2~1.8 μm , 湖南常德辰州锑品有限责任公司;

$N-Sb_2O_3$: D_{50} =0.08~0.2 μm , 湖南常德辰州锑品有限责任公司;

十溴二苯乙烷 (DBDPE): RDT-3, 山东寿光卫东化工有限公司;

偶联剂: 钛酸酯类 (HW201)、铝酸酯类 (133)、硅烷类 (KH550), 杭州沸点化工有限公司;

滑石粉: 15 μm , 广西龙胜华美滑石开发有限公司;

抗氧剂 1010 和 168: 瑞士汽巴公司;

硬脂酸锌: 市售。

1.2 设备和仪器

高速混合机: SHR-25A 型, 江苏联冠科技发展有限公司;

联系人: 袁海兵, 硕士, 主要从事聚烯烃改性研究

收稿日期: 2013-02-03

平行双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科倍隆科亚机械有限公司;

密炼机: 75 L, 东莞利拿实业有限公司;

注塑机: CJ80M3V 型, 震德集团公司;

垂直燃烧测试仪: AG5100A 型, 珠海安规仪器厂;

万能试验机: CMT6104 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: GT-7045-MD 型, 高铁检测仪器(东莞)有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S3700 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) N-Sb₂O₃ 的表面处理。

将 N-Sb₂O₃ 置于高速混合机中, 于 100 ~ 120℃ 条件下高速搅拌 5 min 后, 按照配比将偶联剂分 2 ~ 3 次加入粉体中, 继续搅拌 10 min, 制得一系列表面改性的 N-Sb₂O₃。

(2) N-Sb₂O₃ 母粒的制备。

采用密炼共混 - 挤出造粒的连续生产方法, 按照一定配比将表面处理的 N-Sb₂O₃ 和 PE-LLD、硬脂酸锌置于密炼机中于 160 ~ 180℃ 熔融共混, 然后翻转出仓, 共混胶头经输送带进入单螺杆挤出机的喂料斗, 经喂料斗内的强制喂料装置进行喂料, 然后经单螺杆挤出机于 170 ~ 190℃ 熔融挤出, 利用风冷磨面切粒制成 N-Sb₂O₃ 质量分数为 90% 的母粒。

(3) 阻燃复合材料的制备。

根据一定质量比, 将 PP 树脂、DBDPE、Sb₂O₃、滑石粉和少量的加工助剂准确称量后, 在高速混合机中搅拌 5 min, 然后通过同向平行双螺杆挤出机进行挤出, 经过水冷、风干、切粒, 制得阻燃 PP 复合材料; 然后再通过注塑机制得符合 GB 相关标准的阻燃性能和力学性能测试样条。基础配方为 PP / DBDPE / Sb₂O₃ / 滑石粉 / 加工助剂 = 57 / 22 / 5 / 15 / 1, 改变 Sb₂O₃ 质量分数时, 相应增减 PP 含量。

1.4 性能测试

垂直燃烧性能按照 GB / T 2408-2008 标准测试, 样条尺寸为 127 mm × 12.7 mm × 1.6 mm。

力学性能测试: 拉伸性能按照 GB / T 1040-2006 标准测试, 拉伸速度 50 mm / min; 弯曲性能按照 GB / T 9341-2000 标准测试, 弯曲速度 2 mm / min; 冲击强度按照 GB / T 1843-2008 标准测试。

SEM 分析: 采用 SEM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 未表面处理的 N-Sb₂O₃ 对 PP 性能的影响

表 1 为 N-Sb₂O₃ 和 M-Sb₂O₃ 对阻燃 PP 力学性能和阻燃性能的影响。

表 1 N-Sb₂O₃ 和 M-Sb₂O₃ 对阻燃 PP 性能的影响

材料	屈服强度 / MPa	悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 / MPa	UL94 阻燃等级
PP 树脂	31	4.2	30	HB
PP / M-Sb ₂ O ₃ (5%)	28	4.1	40	V-0
PP / N-Sb ₂ O ₃ (5%)	28	4.3	41	V-2
PP / N-Sb ₂ O ₃ (7%)	27	4.1	42	V-0

从表 1 可以看出, M-Sb₂O₃ 质量分数为 5% 时复合材料即可达到 UL94 V-0 级, 当采用等量 N-Sb₂O₃ 时, PP 复合材料的力学性能变化不大, 但是阻燃性能大大降低, 测试过程中有滴落引燃的情况, 只能达到 UL94 V-2 级, 当 N-Sb₂O₃ 的添加量达到 7% 时, PP 复合材料的阻燃性能才能达到 V-0 级, 其综合力学性能略有增加。因此从表 1 可以看出, 相同添加量的 N-Sb₂O₃ 比 M-Sb₂O₃ 的阻燃效果要差, 主要原因是 N-Sb₂O₃ 粒径较小, 粉体团聚严重, 阻燃剂分散不均, 导致阻燃效果下降。

2.2 N-Sb₂O₃ 的表面处理对 PP 性能的影响

N-Sb₂O₃ 比表面积大, 团聚严重, 严重影响了复合材料的力学性能和阻燃性能, 笔者选用常用的钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、硅烷偶联剂分别对 N-Sb₂O₃ 进行表面处理。表 2 为三种不同表面处理的 N-Sb₂O₃ (质量分数均为 5%) 对阻燃 PP 性能的影响。

表 2 不同偶联剂处理的 N-Sb₂O₃ 对阻燃 PP 性能的影响

偶联剂	屈服强度 / MPa	悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	UL94 阻燃等级
无	28	4.3	41	2865	V-2
钛酸酯	29	4.8	43	2878	V-0
铝酸酯	28	4.5	42	2869	V-2
硅烷	28	4.4	41	2858	V-2

从表 2 可以看出, 不同种类的偶联剂处理后的 N-Sb₂O₃ 对阻燃 PP 复合材料的力学性能和阻燃性能有不同的影响, 其中钛酸酯偶联剂的效果最好, 经其处理后的 N-Sb₂O₃ 可以明显提高 PP 材料阻燃性能, 使其阻燃级别从 UL94 V-2 级提高到 UL94 V-0 级, 而且拉伸、冲击、弯曲性能也都有一定幅度的提高, 铝酸酯效果次之, 硅烷偶联剂处理的效果较差。钛酸酯偶联剂的单烷氧基可与 Sb₂O₃ 表面的羟基氢原子反应, 形成化学键合, 其有机长链部分可与 PP 分子链发生物理缠绕, 借分子间的范德华力结合在

一起,长链的缠绕可转移应力应变,提高冲击强度和弯曲强度。

2.3 纳米 Sb_2O_3 母粒对阻燃 PP 性能的影响

采用偶联剂表面处理的方法可明显改善微细粉体的团聚现象,提高其分散性,从而提高材料的综合力学性能,但是在实践中,由于 PP 树脂大多是颗粒状, Sb_2O_3 和其他填料、助剂都是粉体,在搅拌混料中难以均匀分布,而且在挤出机料斗中,粉体容易沉积在底部,从而造成材料性能不均一。因此,采用密炼-挤出的方法制备了填充量为 90% 的 N- Sb_2O_3 母粒,分析了 N- Sb_2O_3 母粒对阻燃 PP 力学性能和阻燃性能的影响,如表 3 所示。

表 3 N- Sb_2O_3 母粒对阻燃 PP 性能的影响

母粒质量分 数 / %	屈服强 度 / MPa	悬臂梁缺口 冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模 量 / MPa	UL94 阻 燃等级
5.5%	29	5.1	44	2920	V-0
5%	28	4.9	44	2901	V-0

从表 2,3 可以看出,采用 5.5% 的 N- Sb_2O_3 母粒(其中 N- Sb_2O_3 质量分数为 5%),复合材料的综合力学性能比钛酸酯偶联剂处理的 N- Sb_2O_3 体系要高,而且阻燃性能可达 UL94 V-0 级,测试中可以发现其燃烧时间较短,阻燃效果比钛酸酯偶联剂处理的 N- Sb_2O_3 体系还要好,降低 N- Sb_2O_3 母粒的含量到 5%(其中 N- Sb_2O_3 质量分数为 4.5%)时,PP 复合材料的阻燃性依然可达 UL94 V-0 级,因此可采用该母粒等量替换 N- Sb_2O_3 粉体,从而减少 N- Sb_2O_3 的有效含量,降低材料成本。这主要是因为 N- Sb_2O_3 母粒与 PP 树脂都为粒状,容易掺混均匀,且母粒中的 PE-LLD 与 PP 具有一定的相容性, Sb_2O_3 在 PP 复合材料中的分散较好,分布较均匀,从而可以有效提高 PP 复合材料的力学性能和阻燃性能。

图 1 为无表面处理的 N- Sb_2O_3 和 N- Sb_2O_3 母粒在 PP 树脂中分散情况的 SEM 照片。无表面处理的 N- Sb_2O_3 和 N- Sb_2O_3 母粒质量分数均为 5%。

高明欲建塑料产业专利联盟,合力应对专利纠纷

日前,记者从佛山高明区经济促进局获悉,高明开始筹建塑料产业专利联盟,希望以此依托,让企业在抱团分享行业创新成果的同时,合力应对专利纠纷。

高明是“中国合成革产业基地”,全区塑料产业年工业产值达到 200 多亿元,但是塑料企业有许多产品主要销往国外,外贸依存度高。

区经济促进局表示,在国际反倾销战略背景下,在国外大企业有品牌优势、掌握了产业标准和核心专利技术的情况下,以中小企业为主的高明塑料企业只有通过结成产业联

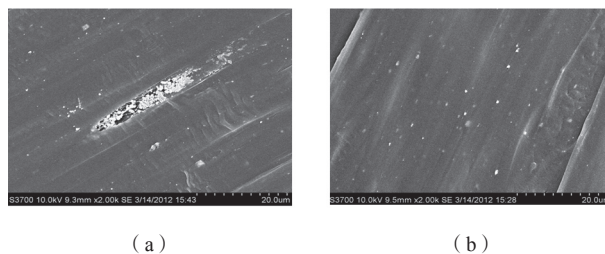


图 1 无表面处理 N- Sb_2O_3 和 N- Sb_2O_3 母粒在 PP 中分散情况

从图 1 可以看出,未经表面处理的 N- Sb_2O_3 在 PP 树脂中团聚严重,分散性很差,而 N- Sb_2O_3 母粒在 PP 树脂中分散很好,分布很均匀,无明显团聚现象,说明 N- Sb_2O_3 母粒可以更好地改善 N- Sb_2O_3 在 PP 树脂中的分散性,同时由于偶联剂处理后的 N- Sb_2O_3 可促进与 PP 树脂的相容性,从而使 N- Sb_2O_3 在 PP 中得到了较好分散。

3 结论

未经表面处理的 N- Sb_2O_3 在阻燃 PP 材料中团聚严重,比普通微米级 Sb_2O_3 的阻燃效果稍差。不同偶联剂处理的 N- Sb_2O_3 对阻燃 PP 的物性影响有所差异,采用钛酸酯偶联剂处理后的 N- Sb_2O_3 可以明显提高阻燃 PP 的阻燃性能。采用 90% 填充的 N- Sb_2O_3 母粒可以等量替换表面处理的 N- Sb_2O_3 粉体,其阻燃 PP 效果相同,从而可以降低材料成本;且 N- Sb_2O_3 母粒在 PP 树脂中分散性很好。

参考文献

- [1] 郑秀婷,吴大鸣,刘颖,等.水滑石部分替代三氧化二锑阻燃聚丙烯[J].塑料,2011,40(2):16-18.
Zheng Xiuting, Wu Daming, Liu Ying, et al. Partial replacement of Sb_2O_3 with LDHs on the flame-retardant PP[J]. Plastics, 2011, 40(2): 16-18.
- [2] 刘丽君,郭奋,陈建峰,等.纳米氢氧化铝阻燃剂表面改性及其在聚丙烯中的应用[J].中国塑料,2004,18(2):74-77.
Liu Lijun, Guo Fen, Chen Jinfeng, et al. Modification of nano aluminum trihydrate flame retardant and its application in PP[J]. China Plastics, 2004, 18(2): 74-77.

盟,从“零散制造”走向“共同创造”,形成集成创新合力,才能抵御来自国外专利战略的攻击,突破非关税贸易壁垒。

目前,高明区塑料产业专利联盟组建筹备工作已在进行中。据悉,塑料产业专利联盟将由多家拥有专利权的塑料企业共同出资、制定规章、组成联盟,同时由成员交出一定数量的专利权组成“专利池”,联盟内部成员共同拥有“专利池”内专利的使用权,并拒绝外部企业对该专利的使用。区经济促进局表示,一旦联盟成员与外部企业发生专利纠纷,所有联盟成员将共同委托某一机构进行处理。(佛山日报)