

高光泽阻燃聚丙烯的表面析出研究

夏建盟 杨 泽 何 威

(上海金发科技发展有限公司,上海 201714)

摘要 对高光泽阻燃聚丙烯(PP)的阻燃剂析出行为进行了研究。实验表明,对于PP/四溴双酚A二(2,3-二溴丙基)醚/三氧化二锑配方体系,增容剂的种类、环境温度、放置时间等均为影响析出的重要因素。阻燃剂的析出在一定程度上削弱了PP的阻燃性能。

关键词 阻燃聚丙烯 增容剂 高光泽 析出

聚丙烯(PP)的阻燃改性,主要是通过加入阻燃剂使其在燃烧时发生系列物理化学反应来达到阻燃目的。用于PP的阻燃剂通常分为两大类,即卤系阻燃剂和无卤阻燃剂。目前,PP的阻燃改性仍以溴系为主,使用三氧化二锑作为协效阻燃剂,充分发挥卤-锑协同阻燃效应^[1]。

适用于PP的溴系阻燃剂根据熔点分为两类:高熔点型和低熔点型。这两类阻燃剂性质上的不同,应用到PP树脂中的阻燃机理和对其性能的影响也有明显差别。

高熔点阻燃剂,包括十溴二苯乙烷和1,2-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷等,在PP中主要通过气相阻燃和凝聚相阻燃机理发挥阻燃作用^[2]。此类阻燃剂在与PP共混过程中不会熔融,类似于填料,可以提高材料的刚性、硬度和耐热性能,但由于添加量较大,使得材料的表面光泽度明显降低,冲击性能也显著下降。

高光泽阻燃聚丙烯一般采用低熔点阻燃剂。低熔点阻燃剂的阻燃作用主要表现为气相阻燃和中断热交换^[2]。此类阻燃剂由于熔点较低,在材料的挤出共混过程中会熔化分散到树脂中,不会影响材料的表面光泽度,对材料的其它力学性能影响也较小。低熔点阻燃剂中最常用的为四溴双酚A二(2,3-二溴丙基)醚(BDDP)。

由于PP系非极性材料,阻燃剂与PP的相容性欠佳,容易产生析出问题,特别是深色制品更为明显,很大程度上影响了制品的外观。阻燃剂的析出也会直接影响制品表面的光洁度,降低表面对光线的反射程度,从而使光泽度下降;阻燃剂析出越明显,制品的表面光泽度会越低。因此,增加阻燃剂与PP基体的界面相容性以减轻阻燃剂析出的研究尤为重要。笔者针对高光泽阻燃PP的表面析出行为,从增容剂的种类、材料的使用环境等影响因素方

面进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 1304E1,新加坡 Exxon Mobile 化学公司;
BDDP: 江苏连云港海水化工有限公司;
三氧化三锑: 湖南辰州矿业股份有限公司;
增容剂 A、增容剂 C: 自制;
增容剂 B: 市售。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机: SHR-10A 型,张家港市宏泓机械厂;
双螺杆挤出机: TSE-40A 型,南京瑞亚机械集团;
注塑机: CJ80M3V 型,东莞震德塑机公司;
燃烧实验仪: ATLAS HVUI2 型,美国 SDL Atlas 有限公司;
多角度光泽度仪: GM-268 型,日本柯尼卡美能达光学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将PP树脂、阻燃剂、增容剂及其它各种助剂按一定比例在高速混合机中充分混合,通过双螺杆挤出机在180~220℃下共混挤出、造粒,注塑得试样。其中,未添加增容剂、添加增容剂A、增容剂B、增容剂C的试样分别标示为1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。

1.4 性能测试

阻燃剂析出测试: 将材料注塑成色板,然后一起放置于23、40、60、80℃4种不同温度环境中,每隔一段时间取出,用多角度光泽度仪测试色板表面光泽度(入射角60°),根据表面光泽度的变化来研究阻燃剂的析出情况;

阻燃性能按UL 94-1998测试,采用垂直燃烧。

2 结果与讨论

2.1 增容剂种类对表面析出的影响

图 1 为添加不同增容剂的阻燃 PP 材料在不同温度下放置时, 其表面光泽度随放置时间的变化曲线。

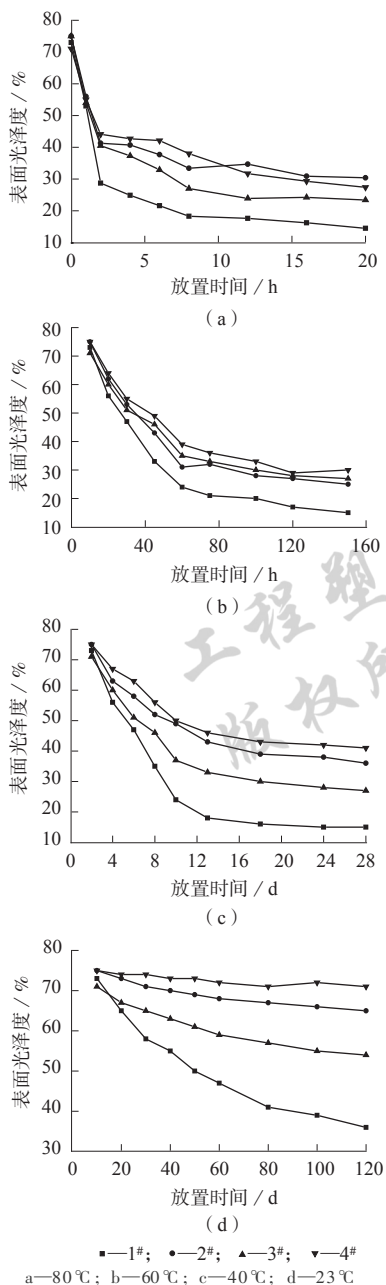


图 1 增容剂种类、温度和放置时间对阻燃 PP 表面光泽度的影响

从图 1 可以看出, 四种材料的起始光泽度接近, 但随着放置时间的增加出现较为明显的差异。四种材料中, 未添加增容剂的 1# 材料析出最为明显, 3# 材料析出相对较轻, 1# 和 4# 材料耐析出性能较好, 尤其是在较低的环境温度下只有轻微析出。阻燃剂在

PP 材料中的析出主要是由于其与 PP 树脂的相容性差而造成的。BDDP 与 PP 树脂的相容性欠佳, 界面作用不强, 容易析出。加入增容剂后, 由于在 PP 树脂中引入强极性基团, 如胺基、羧基、环氧基团等, 使得 PP 与极性的阻燃剂的界面作用得到有效增强, 从而减少了阻燃剂的析出。不同增容剂由于其本身极性基团的种类不一样, 所表现出来的相容作用也存在差异, 最终对阻燃剂的析出影响也不同。

2.2 环境温度对表面析出的影响

从图 1a、图 1b 可以看出, 环境温度是影响阻燃剂析出的重要因素。在较高的温度条件下, 阻燃剂的析出速度较快, 表现为材料的表面光泽度快速下降。而在较低温度下 (图 1d), 阻燃剂则缓慢析出, 表面光泽度缓慢下降。这是由于 PP 树脂本身为半结晶聚合物, 其玻璃化转变温度较低 (0°C 以下)。当 PP 处于玻璃化转变温度以上时, 随着环境温度的升高, 其无定形部分的链段热运动也会加快, 使得原本与 PP 相容性较差的小分子阻燃剂能够比较容易地克服阻力析出到表面来。

2.3 放置时间对表面析出的影响

从图 1 可以看出, 四种材料的表面光泽度均随着放置时间的增长呈现下降趋势, 这说明阻燃剂的析出量随放置时间增长而增加。在放置过程的起始阶段, 阻燃剂析出到表面的速度相对较快, 在析出到一定程度后会逐渐放慢。这是因为阻燃剂的析出过程并非匀速进行, 而是呈现非等速的析出过程^[3]。放置初始阶段, 靠近材料表面的阻燃剂析出需要克服的阻力较小, 比较容易析出且析出速度较快; 随着放置时间的增加, 阻燃剂析出到材料表面的量逐渐增加, 而靠近材料表面层的阻燃剂浓度也有所下降, 因此析出速度会放缓; 材料内部的阻燃剂迁移到表面层需要克服较大的阻力, 速度较慢, 影响析出速度; 同时, 先期已经析出到表面的阻燃剂的存在也会对阻燃剂的析出起到一定抑制作用, 从而进一步减缓阻燃剂的析出。

2.4 阻燃剂析出对燃烧性能的影响

为考察阻燃剂的析出对材料阻燃性能的影响, 笔者以 80°C 放置环境中析出相对明显的四种阻燃 PP 材料为例, 评价放置 20 h (见图 1a) 后的阻燃性能变化, 具体结果见表 1。从表 1 可以看出, 在 80°C 放置 20 h 后, 部分材料的阻燃性能发生变化, 1# 和 3# 其 0.8 mm 厚度的燃烧性能由 V0 级变为 V2 级, 其它保持不变。这是由于在 80°C 高温放置过程中,

1[#]和3[#]析出相对较多,与协效阻燃的三氧化二锑等相对分离,不能很好地发挥阻燃协效作用,造成一定的阻燃损失。相对较薄的燃烧试样与较厚的相比,表面积和阻燃剂析出量相差不大,但阻燃剂损失所占比例却有明显差别,导致阻燃性能明显降低,阻燃等级只能达到V2级。

表1 阻燃剂析出对PP燃烧性能的影响

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
初始燃烧性能	0.8 mm	V0	V0	V0
	1.6 mm	V0	V0	V0
	3.2 mm	V0	V0	V0
析出后燃烧性能	0.8 mm	V2	V0	V2
	1.6 mm	V0	V0	V0
	3.2 mm	V0	V0	V0

3 结论

(1) 采用低熔点的BDDP与三氧化二锑的复配阻燃体系,能够得到高表面光泽度的阻燃PP材料。

STUDY ON SURFACE PRECIPITATION OF FLAME RETARDANT IN HIGH GLOSS POLYPROPYLENE

Xia Jianmeng, Yang Ze, He Wei
(Shanghai Kingfa Sci & Tech Co. Ltd., Shanghai 201714, China)

ABSTRACT The surface precipitation behaviors of flame retardant in high gloss polypropylene were studied. The results showed that the types of compatilizer, circumstance temperature and storage time were mainly influences on the surface precipitation behaviors of formulation system of PP/BDDP/Sb₂O₃. Moreover, the surface precipitation behaviors reduced the flame retardant property of PP to some extent.

KEYWORDS flame retardant polypropylene, compatilizer, high gloss, precipitation

高性能超高分子量聚乙烯复合管通过鉴定

2011年3月25日,由泰州申视塑料有限公司和常州大学共同完成的高性能超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)钢骨架增强复合管及工艺装备技术项目,在北京通过中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定。鉴定专家组认为,这一自主创新成果整体技术达到国际先进水平。该项目的成功实施,有望加快塑料复合管替代运输用钢管的步伐。

该项目开发的PE-UHMW钢骨架增强复合管综合性能优良,承压能力高达10 MPa,耐H₂S、CO₂、Cl⁻及酸、碱、有机溶剂等介质腐蚀,冲击强度是高密度聚乙烯(PE-HD)的5倍、耐磨能力是碳钢的7倍,同时具有抗结垢、低摩擦、耐低温的特点。目前,该产品已在石油、化工、煤矿、矿山、热电、航道疏浚等行业得到广泛应用,显现出独特的优势和前景。

管道运输中大量使用的钢管,存在比重大、不耐腐蚀、不耐磨损、易结垢等不足;普通塑料管则存在强度低、不耐温、不耐冲击、易老化等问题,限制了其对于钢管的替代。随着管道运输业的不断发展,混合物料、腐蚀性介质、高黏性原油等物料,对输送管道的性能提出了更特殊的要求。

泰州申视塑料有限公司瞄准国内外市场需求,自主开发了螺杆固相输送挤压、模头快速升温定形的PE-UHMW管成

(2) 阻燃剂的析出是影响材料表面光泽度的主要因素。阻燃剂的析出主要是由于其与PP树脂的相容性差造成的,添加合适的增容剂可以有效减轻阻燃剂的析出。

(3) 阻燃剂的析出受环境温度和放置时间的影响。环境温度越高,放置时间越长,析出越明显。

(4) 阻燃剂的析出行为为非匀速过程,起始阶段析出较快,析出到一定程度后会逐渐变缓。

(5) 阻燃剂的析出对PP阻燃性能有一定影响。

参 考 文 献

[1] 于永忠. 阻燃材料手册[M]. 北京: 群众出版社, 1990: 46.
[2] 欧育湘, 陈宇. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 34-35.
[3] Li Xiangmei, Yang Rongjie. Study on blooming of tetrabromobisphenol A bis(2, 3-dibromopropyl ether) in blends with polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 20-24.

型工艺技术及装备,研制了以PE-UHMW管为内管、高强度弹簧钢丝为增强层、改性PE-HD为保护层、层间以聚烯烃专用粘合树脂粘合而成的新型复合管。该项目的制备工艺及装备技术具有自主知识产权,已获得国家专利授权12项,其中包括发明专利2项。

(色母粒网)

我国塑料制品业十年翻两番

据最新统计,2010年,我国塑料制品业主要经济指标均超过“十一五”规划的增长预期,实现了翻番以上的增长,2001年到2010年十年间实现了翻两番的增长。

2010年,我国塑料制品业规模以上企业工业总产值为1.42万亿元,十一五期间年均增长20.06%,占轻工业总产值的10.27%,居轻工行业第一位。塑料制品产量为5830万吨,十一五期间年均增长20.1%。2010年1~11月份利润620.0亿元,是2006年的2.3倍;1~11月份利税为925.2亿元,是2006年的2.2倍。专家指出,“十一五”时期是我国塑料工业史上综合实力发展速度较快,发展成效显著、技术进步大为提升的五年,取得令人瞩目的成就,实现了塑料制品行业的持续稳定健康发展。我国塑料制品业的产业规模、主要经济指标、技术水平、从业人数在“十一五”期间得到长足发展,已成为世界塑料大国。

(慧聪网)