

含淀粉膨胀阻燃剂对聚丙烯的性能影响研究

景慧 胡珊 曹晶

(中国地质大学材料科学与化学工程学院,武汉 430074)

摘要 采用淀粉与磷酸三聚氰胺复配成膨胀型阻燃剂,制备了膨胀阻燃聚丙烯(PP),利用热重分析法(TG)与差示扫描量热法(DSC)比较了纯PP和阻燃PP的热稳定性及成炭性,研究了阻燃剂对PP阻燃性能和力学性能的影响。结果表明,当阻燃剂用量为35份时,阻燃PP的拉伸强度为17.1 MPa,断裂伸长率为23.5%,弯曲弹性模量为1.62 GPa,弯曲强度为36.36 MPa,氧指数达到26%。

关键词 淀粉 膨胀阻燃剂 聚丙烯

膨胀型阻燃剂以其无卤、低烟、低毒深受研究人员的重视,是当前阻燃剂的发展方向之一^[1]。膨胀型阻燃剂受热分解后形成泡沫层,不仅具有隔绝空气的作用,而且能够有效降低可燃气体的形成速率,从而达到阻燃的目的。膨胀型阻燃剂通常由酸源、气源和炭源三部分组成,酸源如磷酸、磷酸酯等,气源如尿素、蜜胺等^[2],炭源为多羟基类化合物如季戊四醇、纤维素等。淀粉是一种来源丰富且价格低廉的多羟基化合物^[3],因此可以作为膨胀型阻燃剂的炭源。G. Camino等^[4-6]利用淀粉、季戊四醇、聚磷铵、三聚氰胺为原料制备膨胀阻燃剂用于聚丙烯(PP)阻燃,对PP阻燃体系的成炭、膨胀和阻燃作用和机理进行了研究。为了提高淀粉基阻燃剂的稳定性和阻燃效果,董延茂等^[7]以淀粉、多聚磷酸、三聚氰胺等为原料合成了淀粉磷酸酯蜜胺盐,并对其结构、热稳定性及其在PP中的阻燃效果进行了研究,取得了较好的效果。

笔者利用淀粉作为自制膨胀型阻燃剂的炭源,复配成无卤膨胀型阻燃剂,将该阻燃剂用于PP中,研究了含淀粉膨胀阻燃剂对PP力学性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: R1610, 韩国LG化学有限公司;
磷酸三聚氰胺: 自制;
淀粉: 天津市东丽区天大化学试剂厂。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机: SHR-10A型, 张家港市轻工机械厂;

双螺杆挤出机: SHJ-20型, 南京杰恩特化工机械有限公司;

注塑机: JPH-50型, 大禹机械公司;

氧指数(LOI)测定仪: HC-2型, 南京江宁县分析仪器厂;

综合热分析仪: STA 449C型, 德国耐驰公司;

电子万能试验机: TCM4104 10KN型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5610LV型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

将磷酸三聚氰胺与淀粉按质量比2:1配制膨胀型阻燃剂,然后将一定量的膨胀型阻燃剂与PP在高速混合机中混合,经双螺杆挤出机熔融挤出、造粒,在注塑机中注塑成标准试样。

1.4 性能测试

热失重(TG)、差示扫描量热(DSC)测试: 氧气气氛,升温速率为20℃/min,测试温度范围为30~700℃;

利用SEM对阻燃PP的成炭表面进行观察并拍照;

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

弯曲性能按GB/T 1042-1979测试;

LOI按GB/T 2406-1993测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃PP的TG和DSC分析

图1为纯PP与阻燃PP的DSC曲线。由图1可知,纯PP的DSC曲线中出现一个吸热峰和一个放热峰。吸热峰位于160~200℃之间,峰值温度为180.7℃,这是PP的熔融峰;放热峰位于280~450℃之间,峰值温度为391.8℃,对应于PP的分解。与纯PP的DSC曲线相比,阻燃PP的DSC曲线中出现一个吸热峰和两个放热峰。吸热峰位于

150 ~200℃之间, 峰值温度为 167.9℃, 这是阻燃 PP 的熔融峰, 表明阻燃剂的加入使 PP 熔融温度降低。放热峰对应于阻燃剂及 PP 的分解。

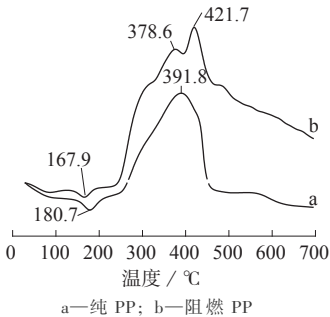


图 1 纯 PP 与阻燃 PP 的 DSC 曲线

图 2 为纯 PP 和阻燃 PP 材料的 TG 曲线。由图 2 可以看出, 纯 PP 的整个热失重过程主要集中在 280 ~450℃之间, 到 450℃时纯 PP 完全分解, 基本无热分解残余物, 表明纯 PP 很容易燃烧, 成炭性很差。阻燃 PP 在 230℃开始失重, 失重起始温度比纯 PP 低, 这是由于阻燃剂发生热分解失重所致, 整个热失重过程先是阻燃剂中的酸源分解, 生成无机酸并发生酯化反应, 同时, 多元醇和酯脱水炭化, 形成无机物及炭残余物。至 700℃时, 阻燃 PP 热分解后残余物的质量约为分解前总质量的 10%, 表明阻燃剂的加入使阻燃 PP 的失重温度范围变宽, 生成了更多的剩炭, 形成稳定的保护层, 从而提高了 PP 的阻燃效果。

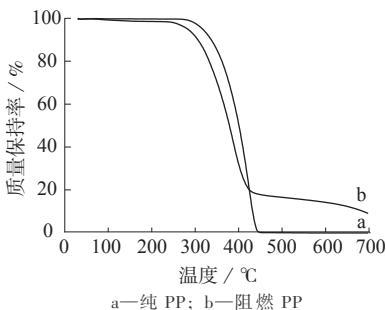


图 2 纯 PP 与阻燃 PP 的 TG 曲线

2.2 阻燃剂对阻燃 PP 性能的影响

表 1 为阻燃剂用量对阻燃 PP 性能的影响。由表 1 可知, 阻燃剂降低了 PP 的拉伸强度和断裂伸长率, 这可能是因为阻燃剂与 PP 存在一定的相容性问题, 可以通过添加增容剂加以改善。PP 的弯曲弹性模量、弯曲强度则随阻燃剂用量的增加有所提高。而 LOI 随阻燃剂用量的增加而明显增加, 这表明以淀粉为成炭剂的膨胀型阻燃剂对 PP 具有较好的阻燃效果。当阻燃剂用量为 35 份时, LOI 达 26%, 拉

伸强度为 17.1 MPa, 断裂伸长率为 23.5%, 弯曲弹性模量为 1.62 GPa, 弯曲强度为 36.36 MPa。

表 1 阻燃剂用量对 PP 性能的影响

项 目	阻燃剂用量 / 份					
	0	15	20	25	30	35
拉伸强度 / MPa	29.6	17.9	17.7	17.4	17.3	17.1
断裂伸长率 / %	859.1	28.6	28.3	26.4	25.5	23.5
弯曲强度 / MPa	29.01	30.38	32.63	33.44	35.62	36.36
弯曲弹性模量 / GPa	1.06	1.21	1.29	1.41	1.56	1.62
LOI / %	16.7	19	21	23	24	26

2.3 SEM 分析

图 3 为放大 500 和 1000 倍下阻燃 PP 成炭表面的 SEM 照片。由图 3 可以看出, 阻燃 PP 的膨胀度较好, 残炭为结构较疏松的膨胀炭层。这种膨胀炭层能有效地减少 PP 与氧气的接触面积, 阻挡住可燃性小分子及热量的传递, 因此能够起到比较好的阻燃效果。

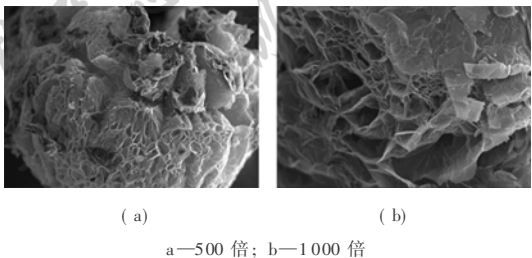


图 3 阻燃 PP 成炭表面的 SEM 照片

3 结论

(1) 含淀粉膨胀型阻燃剂阻燃 PP 相比较纯 PP 表现出良好的热稳定性和成炭性, 阻燃 PP 熔融峰峰值比纯 PP 的小 12.8℃; TG 分析表明阻燃 PP 材料燃烧至 700℃时, 热分解残余物的质量约为分解前总质量的 10%。

(2) 含淀粉膨胀阻燃剂可明显提高 PP 的 LOI, 当阻燃剂用量为 35 份时, 阻燃 PP 的 LOI 达到 26%, 拉伸强度为 17.1 MPa, 断裂伸长率为 23.5%, 弯曲弹性模量为 1.62 GPa, 弯曲强度为 36.36 MPa。

参考文献

[1] 何庆东, 曹有名, 蔡智勇, 等. 环保膨胀型阻燃 PP 母料的研制 [J]. 塑料科技, 2008, 36(5): 48-53.

[2] 赵文革. 螺环磷酸酯酰胺阻燃剂的合成及其在醇酸清漆中的应用 [J]. 河北大学学报, 1996, 16(2): 20-23.

[3] 郝冬梅, 刘彦明, 林俸仕, 等. 分子筛在无卤膨胀阻燃体系中的协效催化作用 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(3): 17-19.

[4] Camino G, Costa L, Martinasso G. Intumescent fire-retardant systems [J]. Polymer Degradation and Stability, 1989, 23(4): 359-397.

[5] Camino G, Martinasso G, Casta L, et al. Thermal degradation of pentaerythritol diphosphate, model compound for fire retardant in-

tumescent systems: Part II – Intumescence step[J]. Polymer Degradation and Stability, 1990, 28(1): 17 – 38.

[6] Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I – Thermal degradation

of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures[J]. Polymer Degradation and Stability, 1984, 6(4): 243 – 252.

[7] 董延茂, 鲍治宇. 淀粉磷酸酯蜜胺盐膨胀型阻燃剂的合成[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(3): 258 – 260, 263.

EFFECT OF STARCH-CONTAINING INTUMESCENT FLAME RETARDANT ON PROPERTIES OF PP

Jing Hui, Hu Shan, Cao Jing

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT Starch and melamine phosphate were compounded to prepare intumescent flame retardant, and intumescent flame-retardant polypropylene(PP) was prepared. The thermal stability and charring behavior of PP and flame-retarded PP were studied by TG and DSC. The effects of intumescent flame retardant on the mechanical and flame properties of flame-retarded PP were investigated. The results showed that, tensile strength, elongation at break, flexural modulus, flexural strength and oxygen index of flame-retarded PP were 17.1 MPa, 23.5%, 1.62 GPa, 36.36 MPa and 26% respectively when the content of intumescent flame retardant was 35 phr.

KEYWORDS starch, intumescent flame retardant, polypropylene

2010 年需求主导奠定 LLDPE 上升基调

2009 年,在全球经济复苏的大背景下,国内外大宗商品市场呈上行态势。尤其是在国内,内需性投资拉动政策使得线性低密度聚乙烯(LLDPE)呈现慢牛走势,年终涨幅为 66%。反观今年,在经济继续好转、下游消费稳步增加的情况下,需求将主导 2010 年 LLDPE 行情。

(1) 2010 年国内经济继续好转,奠定 LLDPE 需求上升基调

2010 年我国宏观经济政策可能在其力度、节奏、重点、灵活性和针对性上适当微调,但基调不变,即保持其稳定性和连续性。所以,对于我国今年的经济增长应保持乐观,奠定了市场对 LLDPE 需求上升的基调。

(2) 惠农政策继续实施,力保 LLDPE 需求稳步上行

胡锦涛总书记在 2010 年元旦考察时强调,中央还将下发 2010 年一号文件,出台一批新的强农惠农政策。由于政府推出惠农政策的目的在于改善农民生活,提升农民收入,因此,惠农政策的方向将继续维持在上游农业种植和农村消费力这两大方向上。因此,惠农政策将直接决定塑料薄膜的需求旺盛,助推其价格稳步上行。

从季节性生产规律来看,春节前后和 7 ~10 月是集中生产地膜和大棚膜的季节,此阶段对 LLDPE 的需求比较旺盛。而从历史价格走势上看,通常随着农、地膜消费旺季的来临,LLDPE 价格走势相对坚挺,季节性的需求炒作使得 LLDPE 表现活跃。

(3) 下游农膜、塑料管等塑料制品增幅明显,支撑 LLDPE 价格上行

我国 LLDPE 主要消费领域是薄膜(包括农膜),约占其总消费量的 75% ~80%,其它应用领域,如注塑、涂层制品及电线电缆等,约占 20% ~25%。在薄膜消费领域中,包装膜所占比例最大,约为 70%;农膜约为 30%。因此,从 LLDPE 下游塑料制品当前的产量变动可以看出未来对 LLDPE 的消费需求情况。

DPE 下游塑料制品当前的产量变动可以看出未来对 LLDPE 的消费需求情况。

2009 年 1 ~11 月累计产量同比增幅中,农用薄膜大涨 18.1%,而这样的增幅离不开内需政策的拉动。在当前国家强农惠农政策继续的大背景下,可以认为这种涨势有望继续维持。同时,2009 年 1 ~11 月下游产品中塑料管及附件同比增幅也有不俗表现,这主要是由国内房地产市场的好转拉动所致。当前,国内地产在建项目庞大,对塑料管等的潜在需求依旧很高,对 LLDPE 走势支撑较强。(期货日报)

锦湖日丽推出电线电缆用无卤阻燃 PUR-T 新品

热塑性聚氨酯(PUR-T)具有十分优越的力学性能、耐磨性、耐溶剂、耐高低温等综合性能,是一种理想的电线电缆包覆材料。但是 PUR-T 易燃烧,并且燃烧时伴有熔滴,未熄灭的熔滴很容易引燃附近的易燃物加剧火灾的发生。而无卤阻燃 PUR-T 燃烧时低烟、低毒,对人体伤害小,同时又属于环境友好型材料,是今后的发展方向。

近年来,国内外的许多 PUR 生产厂家及塑胶改性厂家都在对 PUR 的阻燃技术进行研究。但由于无卤阻燃 PUR-T 的制备难度较大,阻燃后的 PUR-T 的力学性能、加工性能都大大降低。现有的一些国内的生产厂家生产的无卤阻燃 PUR-T 电缆料无法很好兼顾阻燃性能、力学性能和加工性能的平衡问题。国外的公司如诺誉、巴斯夫等推出的电缆料虽然性能不错,但价格很高,应用受到一定限制。

上海锦湖日丽开发的 Kumsollan KSU9000FR 系列属于生态型无卤阻燃 PUR-T,可满足 UL94 V-0 级阻燃要求,能够使电线电缆制品轻松通过 VW-1 测试。Kumsollan KSU9000FR 的邵氏硬度为 80 ~95,在保证阻燃性能的同时具备了十分卓越的力学性能,其拉伸强度大于 20 MPa,断裂伸长率超过 500%。它的加工性能优异,适合挤出厚度为 0.1 ~1 mm 的电线电缆护套。(慧聪网)