

抗滴落剂对阻燃聚丙烯性能的影响

蔡爽¹ 周昱² 孟成铭¹ 项军¹

(1. 上海日之升新技术发展有限公司, 上海 201109; 2. 泛亚汽车技术中心有限公司, 上海 201201)

摘要 考察了抗滴落剂对阻燃聚丙烯(PP)的影响,并对阻燃材料的力学性能和相容性进行分析。结果表明,在十溴二苯乙烷协同三氧化二锑的阻燃体系下,抗滴落剂的加入提高了材料的热稳定性,明显改善了材料的阻燃性,尤其加入抗滴落剂后,材料无熔滴现象,其力学性能也有所改善。与添加滑石粉的阻燃 PP 相比,该体系更能保持材料原有良好的光泽度和较低的密度。

关键词 聚丙烯 阻燃改性 抗滴落剂 十溴二苯乙烷 三氧化二锑

聚丙烯(PP)是一种综合性能优良的通用塑料,但其氧指数只有 17%~18%,且燃烧时容易产生熔滴现象,限制了其在更多领域的应用。在 PP 的阻燃改性中,为了改善 PP 的滴落引燃现象,阻燃剂添加量一般较大,从而降低了 PP 自身的力学性能,同时还提高了阻燃 PP 的成本,对环境也造成了一定的影响^[1-2]。针对这一问题,笔者选用工业上通常采用的环保型阻燃剂十溴二苯乙烷协同三氧化二锑的 PP 阻燃体系,同时引入抗滴落剂,研究讨论了抗滴落剂对阻燃 PP 性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 通用级,上海赛科石油化工有限公司;

十溴二苯乙烷: 市售;

三氧化二锑: 市售;

含氟抗滴落剂: FD3200, 上海鲁聚聚合物有限公司;

马来酸酐接枝 PP(MAH-g-PP): 9801, 自制;

滑石粉: 市售。

1.2 设备及仪器

高速混合机: SHR-100A 型,张家港市创佳机械有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ75 型,南京科亚实业有限公司;

万能拉力试验机: CMT6104 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: X CJ-4 型,河北承德材料试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: ZRZ1452 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

水平垂直燃烧测定仪: CZF-3 型,南京上元分析仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q10 V7.3 型,美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪: F209 型,德国耐驰公司;

光泽度仪: SMN60 型,天津其立科技有限公司。

1.3 试样制备

将 PP、阻燃剂、增容剂、抗滴落剂和滑石粉按照一定质量比放入高速混合机中进行搅拌混合,待混合均匀后投入双螺杆挤出机加料斗内计量加入,挤出加工温度为 195~205℃,螺杆转速为 200 r/min,喂料速度为 15 r/min,挤出料条经水冷、牵引、拉伸、干燥,再经切粒机造粒,之后注塑成测试用标准试样。阻燃 PP 配方如表 1 所示。

表 1 阻燃 PP 配方

份

组 分	试样					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
PP	73	72.8	72.5	63	100	68
十溴二苯乙烷	18	18	18	18		20
三氧化二锑	6	6	6	6		9
FD3200		0.2	0.5			
MAH-g-PP	3	3	3	3		3
滑石粉				10		

1.4 性能测试及表征

根据 UL94 垂直燃烧评价聚合物材料的阻燃性;

采用 TG 分析仪分析材料在空气氛围下的热性能;

采用 DSC 仪分析材料相容性,氮气气氛,以 20℃/min 的升温速率从室温升到 265℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后按 20℃/min 降温速率降至室温;

用光泽度仪对比几种试样的光泽度;

力学性能、物理性能按 ASTM D638 - 2008、ASTM D790 - 2007、ASTM D1238 - 2004c 测试。

2 结果与讨论

2.1 材料的阻燃性能

将 1# ~6#试样按 UL94 标准进行垂直燃烧测试,结果如表 2 所示。

表 2 阻燃 PP 的垂直燃烧性能

试样	第一次点火		第二次点火		UL94 垂直燃烧等级
	燃烧时间/s	滴落与否/ 是否引燃 脱脂棉	燃烧时间/s	滴落与否/ 是否引燃 脱脂棉	
1#	35	有/有	16	有/有	V-2
2#	13	无/无	3	无/无	V-1
3#	6	无/无	2	无/无	V-0
4#	9	无/无	5	有/无	V-1
6#	10	无/无	9	无/无	V-0
5#	第一次点火后即燃烧完全,有滴落引燃现象				

由表 2 可以看出,5#试样第一次点火后就完全燃烧,并且伴有滴落现象,引燃脱脂棉,阻燃效果不佳。当添加适量的十溴二苯乙烷协同三氧化二锑后,1#试样燃烧等级达到 UL94 V-2 级,但是燃烧时间较长,并且伴有滴落引燃现象,说明阻燃剂的加入提高了 PP 的阻燃性,但阻燃等级偏低,阻燃效果不理想。在不添加抗滴落剂的情况下,只有增加阻燃剂的用量(如 6#试样),材料燃烧等级才能达到 UL94 V-0 级,但此时成本提高较多,故本研究中不再考虑。

从 1#试样、3#试样的垂直燃烧结果看,0.5 质量份的抗滴落剂就可以使 PP 材料的阻燃级别由 V-2 级提高到 V-0 级。并且抗滴落剂的加入明显缩短了材料的燃烧时间,极好地改善了其熔滴现象。这是由于此类抗滴落剂在材料加工过程中,可以形成纤维网络状结构,从而减少火焰的蔓延,改善熔滴现象。对比添加滑石粉进行抗滴落改性的 4#试样,可以看出加含氟抗滴落剂的效果更好,并且添加量较少。

从表 2 还可以看出,试样第一次点火燃烧时间均长于第二次点火燃烧时间,这是由于阻燃剂燃烧过程中的成炭作用所致^[3],这在一定程度上也起到改善阻燃效果的目的。

2.2 材料的力学、物理性能

表 3 列出了 1#试样 ~5#试样的力学、物理性能。由表 3 可以看出,当只添加阻燃剂十溴二苯乙烷和三氧化二锑时(1#试样、4#试样),阻燃 PP 的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度均有不同程度

表 3 试样的力学、物理性能

项 目	试样				
	1 #	2#	3#	4#	5#
拉伸强度/MPa	28	32	35	23	30
断裂伸长率/%	42	47	50	31	80
弯曲强度/MPa	35	38	40	30	35
弯曲弹性模量/MPa	1 525	1 682	1 825	1 789	1 100
缺口冲击强度/J·m ⁻¹	32	40	45	25	70
MFR/g·(10 min) ⁻¹	21	21	20.5	16	30
密度/g·cm ⁻³	1.113	1.115	1.115	1.223	0.988

的降低,但弯曲弹性模量增加,即阻燃剂的加入降低了材料的强度及韧性。其原因是复合阻燃剂的使用在一定程度上破坏了 PP 的分子间力^[4]。当同时加入阻燃剂及含氟抗滴落剂(2#试样、3#试样)时,材料的强度和模量均得到改善,并且韧性也较单独使用阻燃剂时有所提高,这是由于含氟抗滴落剂在材料中形成纤维网络状结构,在一定程度上起到了补强效果。

从表 3 还可以看出,抗滴落剂对阻燃 PP 的 MFR 没有影响,说明抗滴落剂在 0~0.5 份含量内不影响材料的加工性能;同时,对比添加滑石粉的 4#试样,其密度相对较低。

将 1#试样 ~5#试样进行光泽度对比,结果如表 4 所示。

表 4 试样光泽度测试

试样	1#	2#	3#	4#	5#
光泽度/%	75.2	74.8	74.6	42.0	85.0

从表 4 可以看出,在保持材料原有阻燃性能的情况下,抗滴落剂对试样的光泽度基本没有影响;而添加滑石粉的 4#试样光泽度则下降较大。

2.3 相容性分析

图 1 示出 1#试样、3#试样的 DSC 曲线。

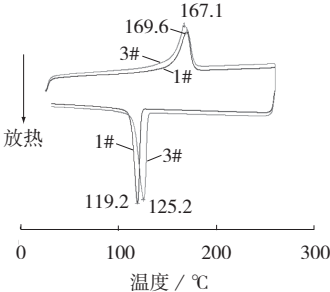


图 1 1#试样、3#试样的 DSC 曲线

从图 1 可以看出,试样在升温过程中,熔融峰明显,主要表现为 PP 的熔融特征,曲线比较平滑,没有其它小峰的出现,表明 PP 与其它成分的相容性较好^[5]。在降温过程中,抗滴落剂的特殊结构对 PP

材料的结晶性能略有影响, 提高了试样的结晶温度, 有助于 PP 材料的结晶, 在一定程度上也提高了材料本身的耐热性以及力学性能。更重要的是, 有助于提高基体与阻燃剂的结合能力, 与其它添加剂发挥协同作用, 更好的发挥阻燃剂的效果。

2.4 阻燃 PP 的 TG 分析

图 2 为 1#试样、3#试样、4#试样、5#试样在空气氛围下的 TG 曲线。表 5 列出 1#试样、3#试样、4#试样、5#试样的起始分解温度。

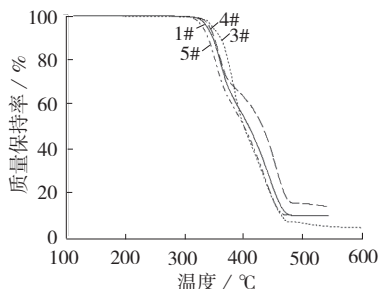


图 2 1#试样、3#试样、4#试样、5#试样的 TG 曲线

表 5 1#试样、3#试样、4#试样、5#试样起始分解温度

试样	质量损失 5% 的起始分解温度 / °C
1#	337
3#	345.5
4#	341
5#	328

由图 2 和表 5 数据可知, 在 TG 曲线的第一变化阶段, 添加阻燃剂后, 阻燃 PP 试样的起始分解温度上升, 热稳定性有所提高, 可见在未引燃的情况下, 阻燃剂的加入提高了材料的热稳定性。并且, 添

加了抗滴落剂的阻燃 PP 的热稳定性进一步提高。在第一个失重阶段, 主要是基体树脂的降解过程, 对于阻燃材料还包括了阻燃剂的分解过程。阻燃剂分解释放出的 HBr 捕获 PP 材料降解过程中释放出来的活性自由基, 隔绝了活性自由基与氧气的接触, 从而降低了内部聚合物的进一步氧化降解, 达到阻燃目的。加入抗滴落剂后, 效果更加优异。

3 结论

(1) 抗滴落剂配合十溴二苯乙烷和三氧化二锑阻燃剂使用, 可以在不添加其它填料的情况下, 使 PP 阻燃级别达到 V-0 级。

(2) 添加了抗滴落剂的阻燃 PP 材料具有良好的力学性能以及光泽度等物理性能。

(3) 抗滴落剂的加入对阻燃 PP 材料各组分间的相容性没有影响, 并且使基体树脂更有效地和阻燃剂结合, 在一定程度上提高了阻燃效果。

(4) 添加了抗滴落剂的阻燃 PP 材料的热稳定性提高。

参考文献

- [1] 王保正. 聚丙烯用阻燃剂及阻燃聚丙烯[J]. 塑料, 2004, 33 (1): 54-59.
- [2] 白景瑞, 藤进. 阻燃剂的应用与研究[J]. 宇航材料工艺, 2001 (2): 10-13.
- [3] 王文广. 塑料改性实用技术[M]. 中国轻工业出版社, 2000: 139-153.
- [4] 刘东发, 刘维锦. 环保阻燃聚丙烯的研究[J]. 塑料工业, 2008 (10): 53-55.

THE INFLUENCE OF ANTIDRIPPING AGENT ON FLAME RETARDANT PP

Cai Shuang¹, Zhou Yu², Meng Chengming¹, Xiang Jun¹

(1. Shanghai Sunny New Technology Development Co. Ltd., Shanghai 201109, China;

2. Pan Asia Technical Automotive Center Co. Ltd., Shanghai 201201, China)

ABSTRACT The effects of anti-dripping agent on flame retardant PP were reviewed, and the mechanical properties and compatibility of flame-retardant materials were analyzed. The results showed that in the flame retardant system of 1,2-bis(pentabromophenyl) ethane and antimony trioxide, the thermal stability of material was increased by adding anti-dripping agent, significantly, the flammability was greatly improved and the mechanical properties also were increased by adding the anti-dripping agent. This material could maintain the existing good gloss and lower density than the flame-retardant polypropylene material modified by tale.

KEYWORDS polypropylene, flame-retarding, anti-dripping agent, 1,2-bis(pentabromophenyl) ethane, antimony trioxide

我国废旧塑料回收率不到 1%

据天津海关统计数字显示, 2009 年前 11 个月, 天津海关进口 9.5 万 t 废旧塑料, 价值 5398 万美元。

据统计, 目前我国废旧塑料的回收率不到 1%, 每年真正可以供应到市场的回收塑料不过百万吨。当废旧塑料成为市场新宠时, 国内的供应更是捉襟见肘, 巨大的市场不得

不拱手让于进口废旧塑料。美国、日本、欧盟等地区的废旧塑料由此大规模涌入我国市场。2009 年下半年以来, 国内主要海关的废旧塑料进口均有所增加。天津口岸进口的来自欧盟的废旧塑料就增长了 2.7 倍。我国不久将要对废旧塑料进口实施许可证制度, 这意味着国家将对废旧塑料的进口进行规范。
(中聚网)