

膨胀阻燃剂 / 蒙脱土协同作用对聚丙烯性能的影响

瞿英俊¹ 许向彬¹ 赵 博² 王 旭¹

(1. 浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014; 2. 浙江德创环保科技有限公司, 绍兴 312000)

摘要 以膨胀型阻燃剂 (IFR) 为阻燃剂、蒙脱土 (MMT) 为协效剂、PP-g-MAH 为增容剂, 对聚丙烯 (PP) 进行阻燃改性。研究了阻燃剂和协效剂对 PP 燃烧性能、力学性能和加工性能的影响, 并运用热重分析 (TGA) 和差热分析 (DTA) 表征了阻燃 PP 的热降解过程, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察燃烧残余物的炭层形貌。结果表明, MMT 的加入削弱了 PP/IFR 体系的阻燃性能和力学性能, 但在一定程度上解决了体系燃烧时的浓烟现象; 当 IFR 用量为 35 份时, 体系的垂直燃烧性能达到 FV-0 级, 燃烧残余物形成致密的炭层, 且具有良好的力学性能和加工性能。

关键词 聚丙烯 膨胀型阻燃剂 蒙脱土 协效剂

聚丙烯 (PP) 以其优异的力学性能、电绝缘性、耐化学药品性, 以及密度小、质量轻等特点而被广泛用于汽车、家电、纺织和建筑等行业^[1]。但 PP 的氧指数很低, 只有 17.4%, 易燃烧, 且燃烧发热量大, 产生大量熔滴, 火焰传播速度快, 不易熄灭, 因此对 PP 的阻燃改性成为急需解决的课题^[2]。

目前用于 PP 阻燃的主要是卤系阻燃剂。这类阻燃剂的阻燃效果很好, 但在阻燃过程中会释放出大量含毒气体的黑烟。据统计, 火灾中因烧灼致死的人数仅占 15%, 而 85% 的人是死于毒烟导致的窒息^[3-4]。近几年来, 欧洲阻燃协会提出了禁用多溴联苯醚和多溴联苯的 RoHS 法案, 欧盟针对高分子材料含卤阻燃剂问题已经向中国发出了贸易通牒。因此研制无卤、低烟的环保阻燃 PP 有着十分重要的现实意义^[5]。

笔者以膨胀型阻燃剂 (IFR) 为阻燃剂, 蒙脱土 (MMT) 为协效剂, 采用熔融共混法对 PP 进行阻燃改性, 研究了 IFR 和 MMT 之间的协同效应及其对 PP 燃烧性能、力学性能和加工性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: T30S, 中石化镇海炼化股份有限公司;

IFR: 浙江化工科技集团有限公司;

MMT: 市售;

马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH): 自制。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚实业有限公司;

注塑机: SZ-160/80NB 型, 宁波塑料机械厂;

高速混合机: GH-1000 型, 北京塑料机械厂;

电子万能试验机: CMT5014 型, 深圳新三思计

量技术有限公司;

冲击试验机: XJ-300A 型, 吴忠试验机厂;

水平垂直燃烧仪: LZF-3 型, 南京江宁区分析仪器厂;

毛细管流变仪: RH700 型, 英国 Bohlin 公司;

热重分析 (TGA) 仪: Pyris Diamond TG/DTA 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 (II) 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

按配方将 PP、IFR、MMT 用高速混合机混合均匀, 在一定条件下用双螺杆挤出机挤出造粒, 将粒料用注塑机注塑成标准试样。同法制得纯 PP 和 PP/IFR 试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

垂直燃烧性能按 GB/T 2408-1996 测试;

流变性能在毛细管流变仪上进行测试, 实验温度为 210℃;

热性能采用热分析仪进行 TG、DTA 测试, 气氛, 升温速率为 10℃/min;

炭层结构分析: 将经过垂直燃烧的试样表面喷金, 用 SEM 观测并拍照。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂对 PP 燃烧性能的影响

表 1 列出 IFR 用量对 PP 燃烧性能的影响。从表 1 可知, 随着 IFR 用量的增加, 体系的阻燃性能明

显提高,当其用量达到 35 份时,垂直燃烧时间都小于 10 s,因此垂直燃烧性能已达到 FV-0 级,熔滴现象已经克服,发烟量有所减少。笔者使用的 IFR 由聚磷酸铵(APP)、季戊四醇和三聚氰胺 3 部分组成,APP 作为酸源在高温下迅速分解生成聚磷酸和 NH₃,此二者分别起到炭化 PP 和稀释空气中氧气浓度的作用;同时作为碳源的季戊四醇在聚磷酸催化下发生分子间脱水、脱氢和炭化反应,最后形成网状炭质层结构;作为发泡源的三聚氰胺受热释放出 NH₃,可稀释氧气的浓度^[6-7]。正是由于此三者的协同作用,形成了一层蓬松多孔的炭层,阻隔了热传递及氧气的扩散,有效延缓并阻止了聚合物的热降解,抑制了挥发性可燃组分的产生,从而达到阻燃的目的。由于膨胀层减少了可燃气体和烟雾释放,同时有效地阻止了聚合物燃烧中产生熔融滴落行为,阻止了火焰的传播。

表 1 IFR 用量对体系燃烧性能的影响

项 目	IFR 用量/份				
	0	30	35	40	45
燃烧时间 $t_1(t_2)^{1)}/s$	不熄	5(4)	1(2)	1(1.5)	1(1)
发烟情况	浓烟	浓烟	有烟	有烟	有烟
滴落情况	滴落	无滴落	无滴落	无滴落	无滴落

注:1) t_1 表示第一次点火后的有焰燃烧时间,括号内 t_2 表示第二次点火后的有焰燃烧时间。

为达到理想的协同阻燃效果,在 IFR 用量为 35 份的体系中加入 MMT 以充当 IFR 的协效阻燃剂,体系的燃烧性能见表 2。

表 2 PP/IFR¹⁾/MMT 体系的燃烧性能

项 目	MMT 用量/份			
	0	3	5	8
燃烧时间 $t_1(t_2)/s$	1(2)	1.5(5)	4(4)	不熄
发烟情况	有烟	少量烟	有烟	更大烟
滴落情况	无滴落	无滴落	无滴落	滴落

注:1) PP/IFR 配比为 100/35。

从表 2 可以看出,当 MMT 用量达到 3 份时,垂直燃烧时间仍小于 10 s,因此垂直燃烧性能仍能达到 FV-0 级,且仅有较少的发烟量,无熔体滴落;当其用量超过 3 份后,体系的阻燃性能逐渐下降。这是由于 IFR 形成多孔泡沫炭层而起作用,少量的 MMT 通过增强炭化层强度,从而起到隔热、隔氧及减缓可燃性气体逸出的作用;当 MMT 用量增加时,与 IFR 表现为反协效性,其层状结构阻碍了 IFR 产生的水蒸气及其它不燃气体的逸出,不利于熔融体系的膨胀发泡^[8];同时由于 MMT 的插层剂季铵盐分解较早,放出 Cl⁻ 离子,使得阻燃剂提前分解,降低了阻燃效率。

2.2 阻燃剂对 PP 力学性能的影响

表 3 和表 4 分别列出 IFR 和 MMT 对体系力学性能的影响。从表 3 可以看出,IFR 的加入使得 PP 的力学性能整体呈上升趋势。当其用量达到 35 份时,PP 的缺口冲击强度和弯曲强度分别比纯 PP 提高 30% 和 15% 左右,这可能是因为经过偶联剂处理的 IFR 能够很好地分散在 PP 基体中,加之增容剂 PP-g-MAH 的存在提高了 IFR 与 PP 的界面粘结强度,从而改善了体系的力学性能。从表 4 可以看出,MMT 的加入导致 PP/IFR 体系的力学性能有所下降,其中拉伸强度和缺口冲击强度的下降较为明显,这是因为少量的 MMT 发生了聚集,充当了应力集中物,导致体系的力学性能有所降低。

表 3 IFR 用量对体系力学性能的影响

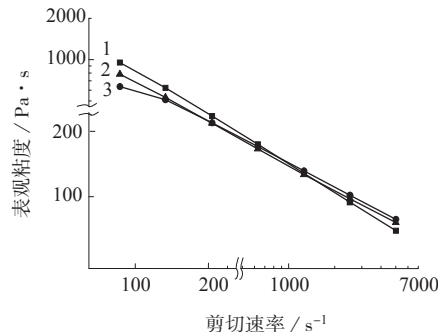
IFR 用量/份	拉伸强度/ MPa	缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	弯曲强度/ MPa
0	27.94	11.05	30.88
30	28.08	13.39	35.10
35	28.49	14.06	35.46
40	28.53	14.51	34.21
45	29.56	12.77	33.18

表 4 MMT 用量对体系力学性能的影响

MMT 用量/份	拉伸强度/ MPa	缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	弯曲强度/ MPa
0	28.49	14.06	35.46
3	27.49	12.05	34.19
5	26.16	10.43	30.84
8	24.80	10.23	28.92

2.3 阻燃 PP 的加工流变性能

图 1 为阻燃 PP 体系的熔体流动曲线。从图 1 可以看出,IFR 阻燃 PP 的熔体呈剪切变稀行为,符合假塑性流体的流动特性,而纯 PP 的非牛顿性略高于阻燃 PP。在低剪切速率区,纯 PP 的表观粘度较高;随着剪切速率的不断增大,阻燃 PP 熔体的表观粘度下降趋势逐渐缓慢,到达高剪切速率区其表



1—纯 PP; 2—PP/IFR/MMT(100/35/3); 3—PP/IFR(100/35)

图 1 阻燃 PP 体系的熔体流动曲线

观粘度已明显高于纯 PP。

2.4 阻燃 PP 的热稳定性能

图 2 为阻燃 PP 体系的 TG 曲线。由图 2 可看出, MMT 的加入使得 PP/IFR 的起始降解温度有所降低, 分解速度有所下降。这是由于 MMT 的插层剂季铵盐分解较早, 释放出 Cl^- 离子, 使得阻燃剂提前分解, 降低了体系的阻燃性能。

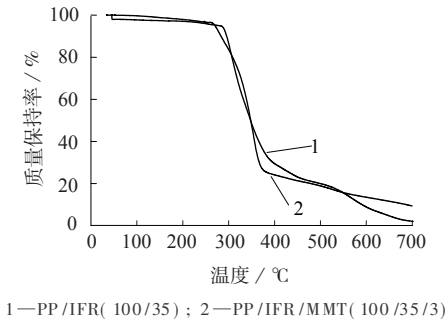
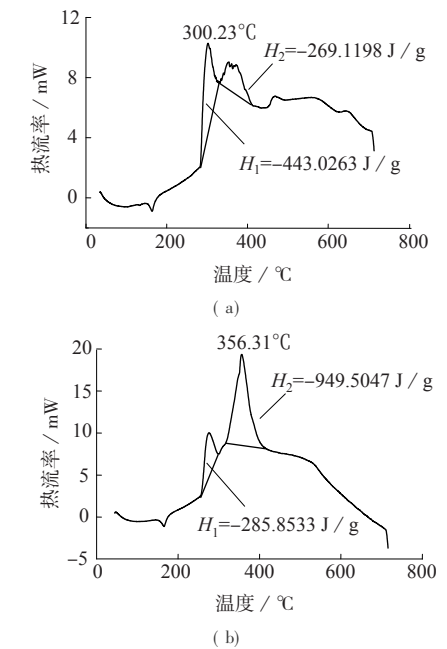


图 2 阻燃 PP 体系的 TG 曲线

图 3 为阻燃 PP 在空气气氛下的 DTA 曲线。表 5 列出了阻燃 PP 体系的主要 DTA 数据。从表 5 可以看出, PP/IFR/MMT 分解释放出的热量较大, 放热峰峰值温度较高。这说明 IFR 与 MMT 之间确实存在着一定的反协效性, 表现为放热量的增大; 同时, 加入 MMT 后体系放热峰峰值温度有所升高, 促使 IFR 在较高的温度下发生热分解, 导致大量的可燃性挥发物的生成, 增加了发热量, 降低了体系的阻燃性能。



a—PP/IFR/MMT(100/35/3); b—PP/IFR(100/35)

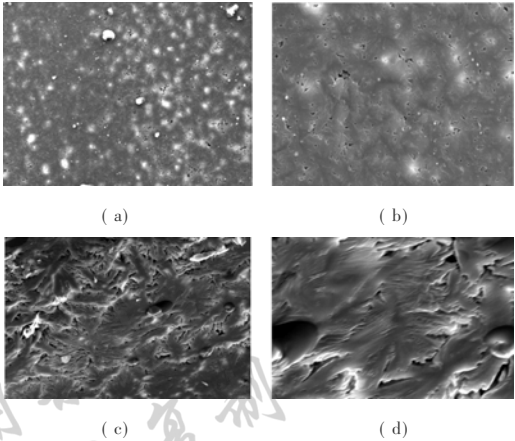
图 3 阻燃 PP 体系在空气气氛下的 DTA 曲线

表 5 IFR 阻燃 PP 体系的 DTA 数据

体系	放热峰峰值温度 / °C	放热量 / J · g ⁻¹
PP/IFR	300.23	712.1461
PP/IFR/MMT	356.31	1 235.358 0

2.5 阻燃 PP 燃烧后的炭层形貌

图 4 为 PP/IFR(100/35) 和 PP/IFR/MMT(100/35/3) 体系燃烧残余物的 SEM 照片。



a—PP/IFR, 放大 600 倍; b—PP/IFR, 放大 2000 倍;

c—PP/IFR/MMT, 放大 600 倍; d—PP/IFR/MMT, 放大 2000 倍

图 4 PP/IFR 和 PP/IFR/MMT 体系燃烧后炭层表面的 SEM 照片

从图 4 可以清楚地看到, PP/IFR 体系燃烧后表面非常平整、均匀, 炭层结实、致密、均一, 表面气孔较少, 这种炭层外壳具有透气性低, 阻隔热量、氧气的效果较好等优点; PP/IFR/MMT 体系则在材料燃烧表面形成一定厚度的炭化层, 但是炭层表面疏松, 且不平整, 导致炭层透气性增加, 屏蔽作用下降, 说明 MMT 对 PP/IFR 体系的阻燃性能具有一定的反协同作用。

3 结论

(1) 随着 IFR 用量的增加, PP/IFR 体系的阻燃性能和力学性能均有所提高, 但浓烟问题依然存在。

(2) 在 PP/IFR 体系中, 添加少量的 MMT 能在一定程度上解决体系燃烧时产生的浓烟现象, 但是削弱了其阻燃性能和力学性能。

(3) 当 IFR 用量为 35 份时, 体系的垂直燃烧性能达到 FV-0 级, 燃烧残余物形成致密的炭层, 且具有良好的力学性能和加工性能。

参考文献

[1] 王保正. PP 用阻燃剂及阻燃 PP[J]. 塑料, 2004, 33 (1): 54 - 59.

[2] 罗居杰, 张青花, 雷自强. 无卤阻燃 PP 的研究进展[J]. 甘肃科学学报, 2005, 17(2): 41 - 44.

[3] Hietaniemi J, Kallonen R, Mikkola E. Burning characteristics of se-

- lected substances: Production of heat, smoke and chemicals species[J]. Fire Mater, 1999, 23 (4) : 171 - 185.
- [4] Poortere M D, Schonbach C, Simonson M. The fire safety of TV set enclosure materials, a survey of European statistics[J]. Fire Mater, 2000, 24 (1) : 53 - 60.
- [5] 马娟, 刘一臣, 曹晓光. 无卤阻燃剂研究进展[J]. 化学工程师, 2005 (8) : 15 - 17.

- [6] 冯建新, 刘敏江, 刘道文. 膨胀型阻燃剂及膨胀阻燃聚丙烯性能的研究[J]. 热固性树脂, 1999 (4) : 37 - 39.
- [7] 夏英, 蹇锡高, 刘俊龙. 聚磷酸铵/季戊四醇复合膨胀型阻燃剂阻燃 ABS 的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19 (5) : 39 - 42.
- [8] Zanetti M, Camino G, Reichert P, et al. Thermal behaviour of poly (propylene) layered silicate nanocomposites[J]. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 176 - 180.

INFLUENCE OF INTUMESCENT FLAME RETARDANT/MMT ON PROPERTIES OF PP

Qu Yingjun¹, Xu Xiangbin¹, Zhao Bo², Wang Xu¹

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Zhejiang Dechuang Environmental Protection Science and Technology Co. Ltd., Shaoxing 312000, China)

ABSTRACT PP were flame retardant by intumescent flame retardant (IFR) and montmorillonite (MMT) with PP-g-MAH as the compastibilizer. The synergistic influence of IFR and MMT on the flammability, mechanical properties and rheological behavior of flame-retardant PP were investigated. The degradation progress of the composites and the obtained charred layers were analyzed by using TGA, DTA and SEM. The results showed that the addition of MMT deteriorated the flammability and mechanical properties of PP/IFR, but decreased the smeech to some extent. The vertical combustion grade of PP came up to FV - 0 and the sample could form compact charred layer after burning, meanwhile the composites had excellent mechanical properties and rheological behavior when the content of IFR was 35 phr.

KEYWORDS PP, intumescent flame retardant, MMT, synergistic agent

泰科纳创新的生态环保聚合物 PPS 新品上市

2009 年 1 月 20 日, 上海泰科纳工程塑料——全球大型的线型聚苯硫醚 (PPS) 供应商, 正式宣布其新型的可满足市场低卤要求的低粘度 Fortron PPS 上市。为设计与制造环境友好的电子电器元件的选材提供了捷径。

Vectra LCP 和 Fortron PPS 市场部经理说: 新一代 Fortron PPS1140LC6 与我们刚刚推出的低氯 Fortron PPS1140A66 十分相似, 但它还具有更低的粘度, 从而适用于在现有模具上直接替换材料, 甚至适于精密制件。Fortron PPS1140LC6 的溴、氯含量低于 9×10^{-8} , 满足了工业建议标准, 这就使得它足以与其它同类 PPS 低卤素产品以及正努力满足新环境要求的 UL 94 V - 0 阻燃尼龙竞争”。

Fortron PPS 树脂满足 UL 94 V - 0 阻燃级别而无需添加阻燃剂。另外, Fortron PPS 是用于生产要求极为苛刻的电子产品的理想材料, 可用于生产连接器、转换器及诸如半导体设备生产与试验的夹具。

Fortron PPS1140LC6 满足 UL 94 V - 0 阻燃要求, 还能承受高达 270℃ 焊接组装, 所以胜过常具有起泡、吸湿、尺寸稳定性等问题的尼龙。

新型的 PPS 是现有的高性能的泰科纳 V - 0 聚合物产品系列的补充, 这些产品已经满足了电子电器产品的环保标准。

泰科纳是塞拉尼斯旗下的致力于提供优化方案的工程塑料业务, 并且在发展环境友好创新业务中扮演着重要角色。对于需求持续增长的电子电器市场, 泰科纳拥有先进的生产线能够符合 RoHS 标准, 包括对于重金属及溴系阻燃

剂——诸如多溴联苯和多溴联苯醚的限制。(慧聪网)

欧洲化学品工业协会建议对 REACH 注册者分类

欧洲化学品工业协会 (CEFIC) 近日称 REACH 预注册者应尽快组织起各自的物质信息交换论坛 (SIEF)。CEFIC 同时提出议案, 要求对 SIEF 成员进行分类, 而不管他们是否有意继续对物质进行注册。

REACH 规定产量大于等于 1000 t/a 的化学品注册截止日期是 2010 年 11 月 30 日, 所需数据交换共享的时间已经十分有限。为此, CEFIC 建议将企业分为 4 种即: 休眠企业——没有进行注册的具体打算; 被动企业——有可能进行注册, 但企业资源有限; 参与企业——打算参与案卷制作过程并进行注册, 但由于资源限制而无法参加所有 SIEF 活动的企业; 主导企业——认为注册具有战略价值, 且拥有资源并愿意做主导注册人的企业。

CEFIC 称, 这一分类可避免不必要的电子邮件和信息的交换。休眠企业已不需进行后续工作; 被动企业只需参与最后的联合提交, 并会收到 SIEF 进度报告和发票; 参与企业将获得 SIEF 进度报告、发票, 并被邀请参加评论程序。欧洲贸易机构建议, 对 2009 年 2 月 1 日前没有作出回应的企业自动分类为休眠企业。SIEF 成员可以在任何时间要求更改其分类代码。

专门从事 REACH 法规咨询服务和代理注册的中欧瑞驰咨询服务 (北京) 有限公司的专家建议, 企业应在掌握足够的信息, 并仔细进行成本考量后, 再决定他们在 REACH 注册中想要承担的角色。该专家表示, 目前还不清楚是否有相关费用。(慧网)