

分子筛在无卤膨胀阻燃体系中的协效催化作用^{*}

郝冬梅 刘彦明 林倬仕 尹 亮 陈 涛 陈崇伟

(上海化工研究院新技术室,上海 200062)

摘要 考察了分子筛在自制膨胀型阻燃体系(IFR)中的协效催化作用。利用添加分子筛的IFR对聚丙烯(PP)进行阻燃。运用扫描电子显微镜、垂直燃烧仪等对膨胀阻燃PP体系的表面形态和性能进行了研究。结果表明,阻燃PP加入不同的分子筛后,燃烧级数达到V-0级,氧指数最高增加17.86%,有明显的成炭效果,可获得良好的阻燃性能。

关键词 聚丙烯 膨胀型阻燃体系 分子筛 协效作用

膨胀型阻燃体系(IFR)^[1-4]主要由酸源、炭源(成炭剂)、气源(发泡源)3部分组成,其阻燃机理是在受热时成炭剂在酸源作用下脱水成炭,并在发泡剂分解的气体作用下,形成蓬松有孔封闭结构的炭层,以减弱聚合物与热源间的热量传递,并阻止气体扩散,主体聚合物由于没有足够的燃料和氧气而终止燃烧,达到阻燃目的。

众所周知,以聚磷酸铵(APP)为基础的磷氮无卤IFR对聚丙烯(PP)有较好的阻燃性能,但APP体系有较强的吸湿性,热稳定性也不能满足聚烯烃塑料的加工要求。因此,研究适用于APP体系的阻燃协效剂就成为当前的一个研究热点。国内外很多专家都曾研究过金属氧化物对于APP体系的催化协效作用^[5-6]。

分子筛是一类由 SiO_4 和 Al_2O_3 四面体通过氧桥连接而成的晶体硅铝酸盐,它们不仅具有均匀的孔结构、大的比表面积,而且表面极性很高,这些性质决定了分子筛不仅具有良好的吸附作用而且具有一定的催化活性。S. Bourbigot等^[7]发现添加少量的分子筛即可显著提高聚烯烃体系的阻燃性能,但有关其在膨胀体系中应用的系统研究报道却很少。笔者以几种分子筛作为自制IFR中的阻燃协效剂,系统地研究了不同的分子筛对阻燃PP的阻燃性能、表面形态和其它性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

APP: II型,聚合度为1000以上,浙江龙游化工厂;

甲醛:工业品,37%水溶液,上海石化总厂;

蜜胺:四川化工厂;

蜜胺-甲醛预聚体:苏州吴县江鸿化工有限公司;

分子筛:3A、4A、5A、13X,上海分子筛厂;

PP:熔体流动速率(MFR)为3.0 g/10 min,中国石化上海石油股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):S-2150型,日本日立公司;

双螺杆挤出机:TSE-20型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机:760K型,宁波市金星塑料机械有限公司;

电子万能试验机:CMT7000型,深圳新三思计量技术有限公司;

冲击试验机:XJ-50型,河北承德试验机总厂;
氧指数测定仪:JF-3型,南京江宁分析仪器厂;

水平/垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京江宁分析仪器厂;

电性能测试仪:ZC36型,上海第六电表厂。

1.3 试样制备

(1) 微胶囊包覆APP^[8]

按配比向反应釜中投入APP及甲醛,搅拌,用碱液调节pH值至8~9,水浴加热升温,一次加入所需蜜胺,继续升温至一定温度,加入固化剂反应20~40 min,再醚化,加甲醛捕捉剂,继续搅拌30 min后出料,粗产品经过滤、干燥后,即得到IFR。

(2) IFR阻燃PP试样制备

将PP、IFR、分子筛和其它添加剂等混合均匀后,加入到双螺杆挤出机中进行混炼、造粒,然后依据测试内容不同制成各种标准试样。

^{*} 上海市科研基金资助项目(06DZ11304)

收稿日期:2008-01-07

1.4 性能测试

SEM 分析: 将氧指数测试后的炭层样品经真空溅射法镀金后用 SEM 观察;

- 氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;
- UL - 94 燃烧等级按 GB/T 2408 - 1996 测试;
- MFR 按 GB/T 3692 - 2000 测试;
- 拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 断裂伸长率按 GB/T 1043 - 1992 测试;
- 冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
- 电性能按 GB/T 1044 - 1970 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同分子筛对 IFR 阻燃 PP 燃烧性能的影响

添加不同分子筛的 IFR 对 PP 燃烧性能的影响见表 1。从表 1 可以看出, 在同样的阻燃剂体系中加入分子筛协效剂, 复配的阻燃 PP 体系的燃烧等级均达到 V - 0 级, 氧指数最高增加 17.86%。而对于不同的分子筛组成的体系, 燃烧性能差别不大。因为分子筛提高阻燃作用的原理是它的加入在阻燃体系中形成一个支架, 其均匀的孔结构和大的比表面积在高温下可改变阻燃剂的膨胀成炭过程, 形成有效的膨胀炭层, 增强体系的阻燃性。

表 1 不同协效剂复配的阻燃剂对 PP 燃烧性能的影响					
项 目	无协效剂	3A	4A	5A	13X
UL - 94 燃烧等级 (1.6 mm)	V - 1	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
氧指数 / %	28.0	30.4	33.0	32.6	31.3
氧指数提高率 / %	0.00	8.57	17.86	16.43	11.78

2.2 不同分子筛对 IFR 阻燃 PP 耐水性能的影响

表 2 示出添加不同分子筛的 IFR 对 PP 耐水性能的影响。将阻燃 PP 试样在 70℃ 水中浸泡两周后进行阻燃性能的测试, 其氧指数可以达到 20% 以上。阻燃 PP 的耐水性有所好转, 表现为阻燃体系阻燃性能稍有提高。但 UL - 94 燃烧等级达不到 V - 0 级, 呈现燃烧现象。所以整个阻燃体系的耐水性还没有达到 V - 0 级要求。

表 2 不同协效剂复配的阻燃剂对 PP 耐水性能的影响					
项 目	无协效剂	3A	4A	5A	13X
UL - 94 (1.6 mm)	燃烧, 滴落	燃烧, 无滴落	燃烧, 无滴落	燃烧, 无滴落	燃烧, 无滴落
氧指数 / %	18.2	22.3	21.7	21.5	22.0

2.3 不同分子筛对 IFR 阻燃 PP 力学性能的影响

表 3 示出添加不同分子筛的 IFR 对 PP 力学性能的影响。由表 3 可知, 分子筛的加入对阻燃 PP 的拉伸强度、拉伸屈服强度影响不大, 而断裂伸长率和

表 3 协效剂复配的阻燃剂对 PP 力学性能的影响					
项 目	无协效剂	3A	4A	5A	13X
拉伸强度 / MPa	25.12	24.86	24.80	25.33	24.97
断裂伸长率 / %	15.32	28.25	22.93	26.63	22.12
断裂强度 / MPa	21.22	17.68	19.73	17.70	19.84
拉伸屈服强度 / MPa	25.11	24.86	24.79	25.32	24.97
冲击强度 / kJ · m ⁻²	3.80	3.15	4.78	4.88	4.47

冲击强度有大幅度度的提高。这说明协效剂分子筛的加入改善了阻燃剂与 PP 体系的相容性, 使阻燃 PP 体系的韧性发生了很大变化。

2.4 不同分子筛对 IFR 阻燃 PP 加工性能的影响

表 4 示出添加不同分子筛的 IFR 对 PP 加工性能的影响。从表 4 可知, 随着分子筛的加入, 阻燃 PP 的 MFR 降低。这是由于分子筛的粘流性与 PP 之间有一定的差异, 改变了 PP 的流动性。但不同的分子筛对阻燃 PP 的 MFR 影响不大。这是由于不同的分子筛其结构相差不大。

表 4 不同协效剂复配的阻燃剂对 PP 加工性能的影响					
项 目	无协效剂	3A	4A	5A	13X
MFR / g · (10 min) ⁻¹	0.920	0.630	0.814	0.612	0.658

2.5 分子筛对 IFR 阻燃 PP 电性能的影响

表 5 示出添加不同分子筛的 IFR 对 PP 电性能的影响。从表 5 可知, 分子筛对 IFR 阻燃 PP 体系的电性能没有大的影响。且相同条件下, 随着时间的推移, 2 个月阻燃体系的表面电阻率 (Rs) 变化也不大。这与没加分子筛协效剂的阻燃体系一样, 整个协效复配的阻燃剂体系也比较稳定。

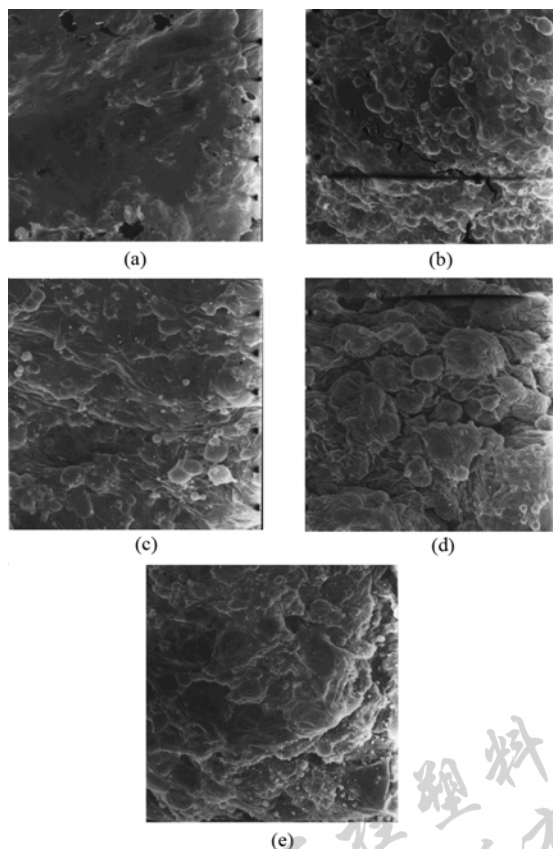
表 5 不同协效剂复配的阻燃剂对 PP 电性能的影响					
项 目	无协效剂	3A	4A	5A	13X
Rs / MΩ	2.50 × 10 ⁸	1.50 × 10 ⁹	1.75 × 10 ⁹	1.50 × 10 ⁹	1.25 × 10 ⁹
1 月后 Rs / MΩ	1.50 × 10 ⁹	1.50 × 10 ⁹	4.50 × 10 ⁸	7.50 × 10 ⁸	7.50 × 10 ⁸
2 月后 Rs / MΩ	6.25 × 10 ⁸	1.25 × 10 ⁹	1.00 × 10 ⁹	7.50 × 10 ⁸	1.00 × 10 ⁹

2.6 SEM 分析

图 1 示出添加不同分子筛的 IFR 阻燃 PP 材料燃烧后的炭层的 SEM 照片。从图 1 可知, 加入分子筛后, 阻燃 PP 体系残余炭层的结构发生了明显的变化, 试样表面残留了更多的炭质, 炭层变厚, 结实致密, 气泡完整、均匀。这样隔热、抑制氧气交流的效果比较好, 阻燃效果也提高, 所以阻燃体系的燃烧性能有所改善。

3 结论

(1) 分子筛在膨胀阻燃体系中显示出良好的阻燃协效作用。IFR 阻燃 PP 中加入分子筛后, 燃烧等



a—无协效剂; b—3A; c—4A; d—5A; e—13X

图1 添加不同分子筛的IFR阻燃PP材料燃烧后炭层的SEM照片($\times 500$ 倍)

级达到V-0级,氧指数最高增加17.86%。但耐水

性能和电性能变化不大,力学性能和加工性能都有所下降。

(2) 分子筛的加入使得阻燃PP材料在受热过程中残余物的量比没加分子筛的阻燃PP增加,也即膨胀炭层的量得到提高,形成了明显的膨胀炭层,改善了材料的阻燃性能。

参考文献

- [1] 欧育湘,陈宇,王筱梅. 阻燃高分子材料[M]. 北京:国防工业出版社,2001:32-40.
- [2] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002:59-86.
- [3] Wu jiang, Qu bao jun. Synergistic effects of silicotungstic acid on intumescent flame-retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 255-261.
- [4] 李伟,李晖,冯开才,等. 聚丙烯膨胀阻燃剂PPN的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(3): 59-62.
- [5] Lewin M, Endo M. Catalysis of intumescent flame retardance of polypropylene by metal compounds[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2000, 83: 38-39.
- [6] Antonov A V, Yablokova Y U, Levchick G F, et al. Metal as synergists for fire retarded polymers[J]. Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, 1999, 10: 241-254.
- [7] Bourbigot S, Delobel R, Bras M L, et al. Zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyetheleneic polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54: 275-287.
- [8] 单渊复, 刘莉莉, 陈崇伟, 等. 微胶囊包覆聚磷酸的制备方法: 中国, ZL03116283.5[P], 2005-08-16.

SYNERGISM OF ZEOLITES IN HALOGEN-FREE INTUMESCENT FLAME RETARDANT POLYPROPYLENE

Hao Dongmei, Liu Yanming, Lin Zhuoshi, Yin Liang, Chen Tao, Chen Chongwei

(Research & Development Department of Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

ABSTRACT The synergism of zeolite in selfmade intumescent flame retardant(IFR) was studied. The IFR containing zeolite was used as the flame retardant of polypropylene(PP). The surface morphology and property of flame retardanted PP were studied by SEM, UL-94 vertical burning test. The results showed that followed with adding zeolite to IFR, the flame retardant PP had obvious charring effect, perfect retardancy with UL-94 rate of V-0 and the OL increasing 17.86%.

KEYWORDS polypropylene, intumescent flame retardant, zeolite, synergism

美国研制出世界最黑材料

美国赖斯大学的科学家制造出了世界上最黑的材料,可吸收99.95%以上的光线。他们用碳纳米管织出了一片毯子,仅反射0.045%的光线,这大约是以前纪录的四分之一。

该材料比漆成黑色的雪佛兰Corvette跑车要黑100倍。此前最黑的材料是伦敦科学家制造的一种镍磷合金,大约反射0.16%的光线。研究者说,该材料已申报吉尼斯世界纪录。这种材料有潜在的多种用途:能高效地吸收光线,可用于制造太阳能面板;因为散射光线最少,所以在制造望远镜

时也相当有用。

(中聚网)

遥测设备用特殊复合材料

为了能制造出一种检测卫星显示器和火箭发射上误码率和数据连接的新型轻便测试设备,美国Apogee Labs公司与美国混配商RTP公司展开了项目合作。项目要求开发一种新型材料,它既能容许测试设备不受电磁和无线电频率干扰(EMI/RFI)的影响,同时也具有静电消散特征。最终RTP公司开发出一种不锈钢纤维增强的聚碳酸酯(PC)产品,同时该产品拥有UL94 V-0阻燃等级。

(中聚网)