

微胶囊化膨胀阻燃剂及膨胀阻燃聚丙烯性能的研究

郝冬梅 林倬仕 尹 亮 陈 涛 陈崇伟 刘彦明

(上海化工研究院新技术室, 上海 200062)

摘要 通过微胶囊化技术合成了新型磷氮体系无卤膨胀型阻燃剂(IFR), 采用 IFR 提高聚丙烯(PP)的阻燃性能。运用扫描电子显微镜、氧指数仪和垂直燃烧仪等对 IFR 阻燃 PP 体系的表面形态和性能进行分析。结果表明, 聚磷酸铵经包覆后粒度增大; 当 IFR 的质量分数达到 30% 左右时, PP/IFR 体系可以获得良好的阻燃效果, 其氧指数达到 32%, 燃烧等级为 FV-0 级, 抑烟效果较明显; 力学性能下降不大; 断裂面形态良好。

关键词 聚丙烯 聚磷酸铵 微胶囊包覆 膨胀型阻燃剂

传统的高分子材料用阻燃剂可分为含卤阻燃剂和无卤阻燃剂。含卤阻燃剂燃烧时放出卤化氢气体, 发烟量大, 造成二次公害。而无卤阻燃剂有阻燃效果好、低烟、无毒等优点, 所以随着人们环保意识的加强和相应法律法规的健全, 高分子材料阻燃已趋向于无卤化。

聚丙烯(PP)用无卤阻燃剂主要分为无机阻燃剂^[1-2]和有机阻燃剂^[3-4]。无机阻燃剂有金属氢氧化物, 如氢氧化铝、氢氧化镁等。但其存在添加量大、极大地降低 PP 的力学性能等缺点。而有机类磷氮体系无卤膨胀型阻燃剂(IFR)^[5-7]以其添加量少且对 PP 的力学性能和电性能影响较小、综合性能较好等优点而越来越受到重视。IFR 的阻燃机理^[8-9]是在受热时形成蓬松有孔封闭结构的炭层, 此炭层可减弱聚合物与热源间的热量传递, 并阻止气体扩散, 保护聚合物主体, 聚合物因没有足够的燃料和氧气而终止燃烧, 从而达到阻燃的目的。以聚磷酸铵(APP)为基础的 IFR 对 PP 有较好的阻燃效果, 但 APP 有较强的吸湿性, 热稳定性也不能满足 PP 的加工要求。因此, APP 必须经过改性才能作为 IFR 的主要组分使用。为此, 笔者通过独特的微胶囊包覆技术将 APP 复配成 IFR, 研究了该阻燃剂对 PP 阻燃性能、力学性能和表面形态的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

APP: 星星阻燃剂厂;

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;

PP: 熔体流动速率(MFR)为 3.0 g/10 min, 抚顺石油化工公司。

1.2 主要仪器及设备

激光粒度分析仪: Scirocco 2000 型, 英国马尔文公司;

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;

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, 河北承德市试验机总厂;

氧指数测定仪: JF-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

烟密度仪: JCY-1 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。

1.3 试样制备

(1) 微胶囊包覆 APP

按配比向反应釜中投入 APP 和甲醛, 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) PP/IFR 试样制备

将 PP、IFR 阻燃剂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 PP/IFR 质量比为 90/10、80/20、75/25、70/30 和 65/35 等各种标准要求的试样。

1.4 性能测试

粒度分析: 对干燥后的样品进行干粉法测试,

N₂气氛;

SEM 分析:对干燥后的样品经真空溅射法镀金后用 SEM 观察并拍照;

- 氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;
- 燃烧等级按 GB/T 2408 - 1996 测试;
- 烟密度按 GB/T 8627 - 1999 测试;
- 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊包覆反应

(1) 反应温度

图 1 为微胶囊包覆反应温度与反应率(含甲醛反应率和聚合反应率)及游离甲醛含量的关系曲线。从图 1 可以看出,包覆聚合温度以 80℃为宜,此时甲醛反应率及聚合反应率最高,而聚合物中游离甲醛的含量最低。如果温度过低,则反应速度缓慢,温度过高则会引起蜜胺树脂自身缩聚,导致包覆效果差,游离甲醛含量高。

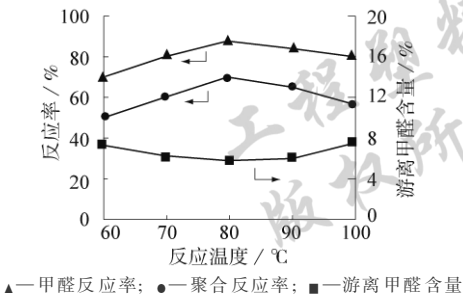


图 1 反应温度与反应率及游离甲醛含量的关系

(2) 反应时间

图 2 为微胶囊包覆反应时间与反应率及游离甲醛含量的关系曲线。从图 2 可以看出,包覆反应时间在 30 min 左右为宜。如果反应时间太短,则会引起反应不完全;而反应时间过长,则会引起副反应的发生。

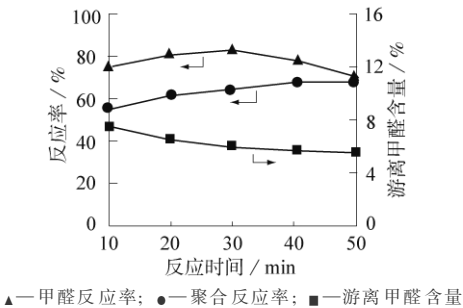


图 2 反应时间与反应率及游离甲醛含量的关系

(3) 微胶囊包覆粒子

图 3、图 4 分别为 APP 包覆前后粒径的分布曲

线。表 1 列出 APP 包覆前后的粒径大小。从表 1 可以看出,APP 经微胶囊包覆后,粒径略有增大,平均粒径从 18.085 μm 增加到 22.309 μm。说明包覆效果比较明显。

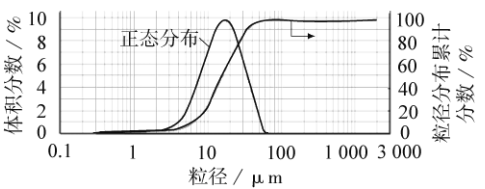


图 3 微胶囊包覆前 APP 的粒径分布

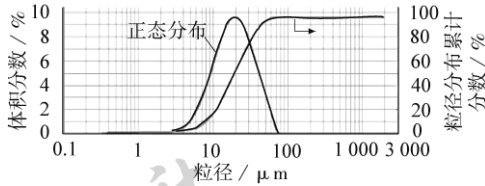


图 4 微胶囊包覆后 APP 的粒径分布

表 1 APP 包覆前后的粒径 μm

项 目	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$	平均粒径
包覆前	6.569	15.891	33.132	18.085
包覆后	8.241	19.275	41.376	22.309

注: $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 、 $d(0.9)$ 分别是分布曲线中累计分布为 10%、50%、90% 时最大颗粒的等效直径。

2.2 IFR 对 PP 阻燃、力学性能及形态结构的影响

(1) IFR 对 PP 阻燃性能的影响

将 PP/IFR 按不同配比进行阻燃实验。不同 IFR 用量对 PP 阻燃性能和烟密度的影响见表 2。

表 2 IFR 用量对 PP 阻燃性能和烟密度的影响

项 目	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
PP 质量分数 / %	100	90	80	75	70	65
IFR 质量分数 / %	0	10	20	25	30	35
燃烧等级 / (1.6 mm)			FV - 2	FV - 1	FV - 0	FV - 0
氧指数 / %	17.5	21.0	25.4	27.7	32.3	34.3
最大烟密度	59.92	63.98	42.99	13.75	12.01	10.38
烟密度等级	36.77	32.40	20.07	6.34	4.35	2.84
燃烧现象	冒烟, 燃烧, 滴落	冒烟, 燃烧, 滴落	冒烟, 燃烧, 发泡	冒烟, 发泡, 形成炭层	膨胀, 形成炭层	膨胀, 形成炭层

从表 2 可见,随着 IFR 用量的增加,阻燃 PP 的燃烧等级逐渐提高,氧指数逐渐变大,当 IFR 质量分数大于 30% 以后,氧指数达到 30% 以上,燃烧等级达到 FV - 0 级,且无滴落现象。这是因为 IFR 的加入使体系在燃烧过程中形成一种更加致密的炭层,它对氧、热等起到阻碍作用。为保持 PP 良好的综合力学、电学性能,在保证达到燃烧性能要求的基础

上, 最好选用 30% 左右的阻燃剂。

从表 2 还可知, 随着 PP 中 IFR 用量的增加, 最大烟密度从纯 PP 的 59.92 逐渐降低到 10.38, 烟密度等级从纯 PP 的 36.77 降低到 2.84。当 PP 中 IFR 用量达到 25% 以上时, 阻燃 PP 的烟密度和烟密度等级的降幅最大。从阻燃现象看, 此时阻燃 PP 体系逐渐膨胀, 形成一种比较致密的炭层, 随着 IFR 用量的增加, 膨胀炭层逐渐变厚、致密, 对氧、热等起到阻碍作用, 从而起到阻燃作用, 而阻燃体系的烟密度和烟密度等级也逐渐降低。

(2) IFR 对 PP 力学性能的影响

图 5 是 IFR 用量对 PP 拉伸强度的影响。从图 5 可以看出, 随着 IFR 用量的增加, 阻燃 PP 体系的拉伸强度逐渐降低, 当 IFR 质量分数为 25% 时, 降低趋势基本平缓, 阻燃 PP 体系的拉伸强度达到 28 MPa 左右。

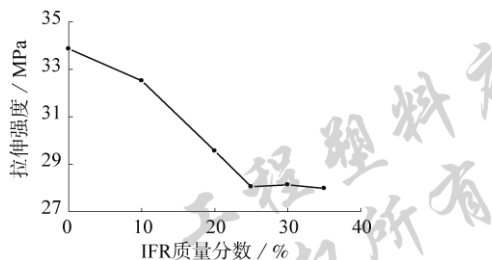


图 5 IFR 用量对 PP 拉伸强度的影响

图 6、图 7 分别是 IFR 用量对 PP 缺口冲击强度及断裂伸长率的影响。由图 6、图 7 可知, PP/IFR 体系的缺口冲击强度和断裂伸长率随着 IFR 用量的增加而逐渐降低。当体系中的 IFR 质量分数从 25% 增加到 30% 时, 变化比较平缓, 但 IFR 用量再

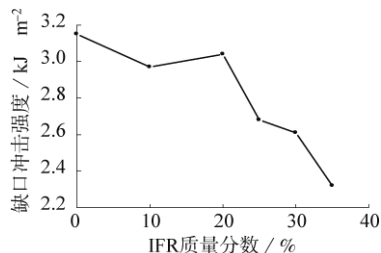


图 6 IFR 用量对 PP 缺口冲击强度的影响

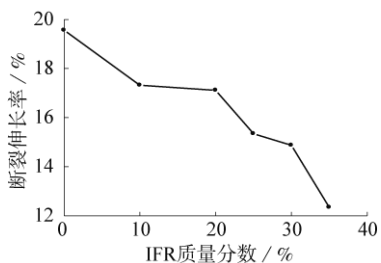


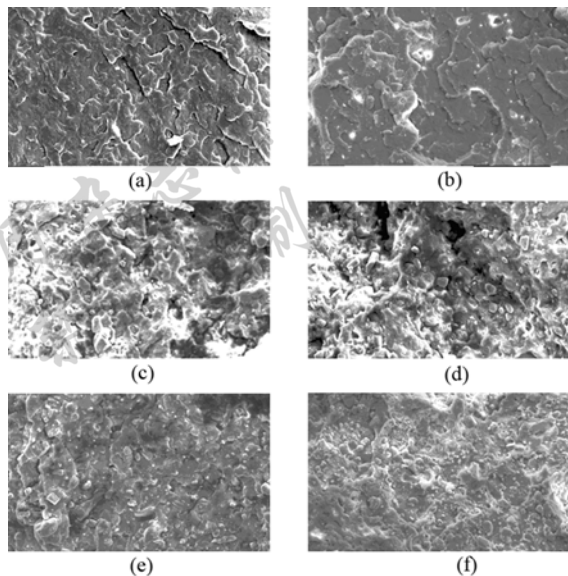
图 7 IFR 用量对 PP 断裂伸长率的影响

增加时, 体系的上述力学性能又明显降低。

综合考虑 PP/IFR 体系的力学性能和阻燃性能, PP 中的 IFR 用量最好为 30% 左右。

(3) IFR 对 PP 形态结构的影响

图 8 是不同配比的 PP/IFR 体系脆断面的 SEM 照片。从图 8 可以看出, 当 IFR 的质量分数为 10% 时, 在 PP 基体上出现了裸露的光滑阻燃剂颗粒, 随着 IFR 用量的增加, 阻燃剂颗粒上附着的 PP 越来越多, 裸露的阻燃剂颗粒越来越少。当 IFR 质量分数增加到 30% 时, 阻燃剂表面几乎全部被 PP 覆盖, 这表明 IFR 与 PP 相容性良好。



a—PP; b—PP/IFR (90/10); c—PP/IFR (80/20);

d—PP/IFR (75/25); e—PP/IFR (70/30); f—PP/IFR (65/35)

图 8 PP/IFR 体系脆断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 通过试验确定了微胶囊包覆 APP 的工艺及最佳工艺条件。微胶囊包覆后 APP 粒子的粒径略有增大。

(2) 随着 IFR 用量的增加, 阻燃 PP 的氧指数逐渐变大, 当 IFR 质量分数大于 30% 以上时, 氧指数变化不大, 燃烧等级达到 FV-0 级, 抑烟效果比较明显。

(3) 随着 IFR 用量的增加, 阻燃 PP 的拉伸强度、缺口冲击强度和断裂伸长率降低。但当 IFR 质量分数在 30% 左右时, 其降幅趋于平缓。

(4) 随着 IFR 用量的增加, 裸露的阻燃剂颗粒越来越少。当 IFR 质量分数增加到 30% 时, 阻燃剂表面几乎全部被 PP 覆盖, 表明 IFR 与 PP 相容性良好。

参考文献

- [1] Titelman G I, Gonen Y. Discolouration of polypropylene-based compounds containing magnesium hydroxide [J]. Polym Degrad Stab, 2002, 77: 345 - 352.
- [2] Tai C M, Li Robert K Y. Studies on the impact fracture behaviour of flame retardant polymeric material [J]. Mater Des, 2001, 22 (1): 15 - 19.
- [3] 杨兴钰,徐平勇,宦双燕. N, N-对苯二胺基(2-羟基)二苄基膦酸四乙酯的合成及结构表征 [J]. 武汉大学学报, 2001, 47(2): 182 - 184.
- [4] Robertson A J, Gallivan J B. Production of hexamethylenediamine muonate salt: US, 4929396 [P]. 1990-05-29.
- [5] 王保正. 聚丙烯用阻燃剂及阻燃聚丙烯 [J]. 塑料, 2004, 33 (1): 54 - 59.
- [6] Zaikov G E, Lomakin S M. Polymer flame retardancy a new approach [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 68(5): 715 - 725.
- [7] 王永强. 阻燃材料及应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 103 - 118.
- [8] 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.
- [9] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 59 - 86.

STUDY ON MICROENCAPSULATED INTUMESCENT FLAME RETARDANT AND PROPERTIES OF INTUMESCENT FLAME RETARDANT POLYPROPYLENE

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

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

ABSTRACT The novel intumescent flame retardant, which was prepared by microencapsulation, was used for the preparation of expansion flame retardant polypropylene (PP). The SEM, oxygen index and UL - 94 vertical burning test were used to investigate the morphology and properties of the flame retardant PP. The results showed that the particle size of the microencapsulated APP was improved. When adding 30 percent of IFR into PP, perfect retardancy was obtained with OI of 32% and UL - 94 rate of FV - 0, and the repression smoke function was obviously; the mechanical properties of flame retardant PP were not decreased too fast and the compatibility of PP and IFR was improved.

KEYWORDS polypropylene, ammonium polyphosphate, microencapsulation, intumescent flame retardant agent

首届“新三思杯”试验机创新设计大赛正在进行

创意无极限,想到就能做到”,首届“新三思杯”试验机创新设计大赛正在全国范围内进行。此次大赛由新三思集团公司主办,旨在为新三思客户建立一个良好的技术交流平台,探讨使用心得,发展和提高我国材料试验机生产、研发水平。此次大赛的宗旨为“促进民族试验机工业发展”,主题为“创新·环保·便捷·安全”。大赛对象面向所有新三思用户,报名者工作性质、性别、年龄不限,可以以个人或团队名义参赛。参赛作品可为图纸、动画、实物、改造理念、设计理念等(需提供详尽的说明书)。参赛作品提交时间为2007年4月1日-7月1日,大赛评审时间为2007年7月1日-8月15日。大赛将设置特别奖1名、一等奖1名、二等奖1名、三等奖2名及参与奖。获奖的参赛单位和个人,将受邀参加“第三届试验机与试验技术论坛”。(曾红霞)

巴斯夫提升聚苯乙烯泡沫塑料产能

巴斯夫公司将增加在欧洲的聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)Neopor产能,并开始在韩国生产这一产品。据悉,巴斯夫将逐步把在德国的部分EPS绝缘产品Styropor切换生产Neopor,并将Neopor年产能从6万t增至19万t,首次扩能计划2008年初完成。另外1套9万t/a Neopor新装置也有可能于2008年底投产。与Styropor相比,Neopor只需要较少的原料就可以达到相同的绝缘效果。另悉,韩国Ulsan已被选为Neopor的全球第二个生产基地,并将服务区域市场,但巴斯夫未透露在Ulsan的产能。(慧聪网)

《第三届试验机与试验技术论坛优秀论文集》征稿

2007年8月,新三思集团将在江西南昌主办第三届试验机与试验技术论坛。本次论坛将向广大用户及各材料试验领域专家学者征集论文,在会议期间推出《第三届试验机与试验技术论坛优秀论文集》。论坛主题/征稿范围为:(1)所有材料与结构的力学性能研究,包括有关的研究成果、实际工作经验和发展方向。(2)实验室建设与管理的实际工作经验和创新成果,包括设备改造、维修、维护技术等。征稿时间为2007年4月1日-2007年6月30日。(李宁)

塑料机械配套业前景广阔

众所周知,我国塑料加工业巨大的发展潜力为注塑机产业的迅猛成长开拓了广阔空间。目前在塑料制品加工中,83%采用了注射成型。近年来由于汽车、建筑、家用电器、医药等产业对注塑制品日益增长的需要,推动了注射成型技术水平的发展和提高。我国塑料机械有70%左右是注塑机。从美国、日本、德国、意大利、加拿大等主要生产国来看,注塑机的产量都在逐年增加,在塑料机械中占的比例最大。

随着注塑机的发展及国际市场的不断扩大,给塑机辅机及周边设备带来了更大的市场和更多的商机。以往,我国客户大多只注重加工设备的投资,而选购相对较为廉价的辅机及周边设备。随着汽车、电子电气、食品饮料包装、塑料建材等市场的迅猛发展,为之配套的塑料制品加工商为了满足终端市场对高品质塑料产品的需求,开始选用高档次的辅助设备配合生产。(慧聪网)