

超微细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合阻燃改性 PP-R 的研究

李良波 孟平蕊 解竹柏 秦怀侠

(济南大学化工学院, 济南 250022)

摘要 研制了超微细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和少量的十溴联苯醚复配阻燃剂与无规共聚聚丙烯 (PP-R) 的填充共混复合材料, 研究了复配阻燃剂的用量和硅烷偶联剂对复合材料力学性能和阻燃性能的影响。结果表明, 复配阻燃剂用量的增加对材料拉伸强度有较明显的影响, 用量在 10 份左右时缺口冲击强度达到最大; 用硅烷偶联剂处理的填料可改善复合材料的各项性能。复配阻燃剂显著提高了复合材料的阻燃性能, 在用量为 15 份时, 氧指数达到 27%; 用量超过 20 份, 垂直燃烧性为 $\text{FV}-1$ 级, 微量发烟。

关键词 阻燃 无规共聚聚丙烯 氢氧化镁 十溴联苯醚 复合阻燃剂

无规共聚聚丙烯 (PP-R) 在保持聚丙烯 (PP) 耐热性能好、拉伸强度高等特点的同时, 也提高了材料的韧性和抗环境应力开裂、耐低温冲击等性能。PP-R 制品质轻、节能、连接可靠性高、安装方便, 在建筑供热水、暖通管道等方面获得广泛应用, 但是作为建筑室内装修材料, PP-R 的易燃问题并没有得到足够的重视。由于 PP 易燃, 燃烧时发热量大, 不完全燃烧产生烟和有毒气体, 对消防安全有严重影响, 而国内的建筑管道仍以明铺为主, 对用于建筑物的 PP-R 进行阻燃改性, 有利于提高建筑物的使用安全性, 也有利于化学建材的进一步推广。

由于聚合物材料的使用场合不同, 对聚合物材料阻燃体系要求也不同。建筑物的防火安全与人们的生命安全息息相关, 要求逐步向着无毒 (低毒)、低烟、安全无公害方向发展, 通常使用的无毒消烟阻燃剂有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 由于 PP-R 的加工温度较高, 超过了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的分解温度, 所以只能使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂。笔者为研发建筑管道用 PP-R, 选用纤维状的超微细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 与少量的含卤复合阻燃剂相配合, 尽量降低有害成分的含量, 使材料在满足一定阻燃性能, 即建筑防火规范基本要求的基础上^[1], 也保持应有的、符合使用要求的力学性能。笔者研究了在各种改性助剂的作用下, 阻燃成分含量不同的材料的阻燃性能和力学性能, 得到了具有良好阻燃性能和一定物理力学性能的改性 PP-R。

1 实验部分

1.1 原材料

PP-R: 管道料, 大韩油化公司;

超微细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: Kisuma 5A, 纯度 98%, 粒度分布 $0.6 \sim 3.0 \mu\text{m}$, 比表面积 $4 \sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$, 日本协和

化学工业公司;

硅烷偶联剂: A-172, 上海威科公司;

抗氧剂: 168, 1010, 瑞士汽巴公司;

十溴联苯醚: 工业级, 山东海化阻燃剂厂。

1.2 仪器与设备

双辊混炼机: SK-160 型, 上海橡塑机械厂;

密炼塑化仪: XSM-1/20 型, 上海轻机模具厂;

压力成型机: 45 t, 青岛橡胶机械厂;

电子式万能材料试验机: WD-10E 型, 美国 ATLASBPI 公司;

冲击试验机: XCG-4 型, 承德试验机厂;

熔体流动速率 (MFR) 仪: $\mu\text{PXRZ}-400\text{C}$ 型, 吉林大学科教仪器厂;

制样机: ZHY-W 型, 承德试验机厂;

氧指数测定仪: HC-2 型, 南京江宁实验仪器厂。

1.3 试样制备

把混合均匀的各组分加入到密炼塑化仪的加料室内, 在较低的控制温度下, 经过初步捏合塑化后放料。把经过密炼的物料直接放进双辊开炼机中进行反复压延塑化后, 在平板加热压力成型机上压制成规定厚度的板材。使用制样机把板材制成试样, 用于各项性能测试。

1.4 性能测试

拉伸强度按照 GB/T 1040-1992 测试;

冲击强度按照 GB/T 1043-1993 测试;

氧指数按照 GB/T 2406-1993 测试;

其它燃烧性能按照 GB/T 2408-1996 和 GB/T 4609-1984 测定。

2 结果与讨论

2.1 材料的力学性能

综合考虑各种阻燃剂的特性和使用效果,以及所要研发制品的使用要求与技术经济因素,采用的复合阻燃剂基本配比分别为 B 型[$\text{Mg}(\text{OH})_2$:十溴联苯醚 = 10 :2] 和 C 型[$\text{Mg}(\text{OH})_2$:十溴联苯醚 :硅烷偶联剂 = 20 :4 :1]。

图 1 为复合阻燃剂用量对材料拉伸强度的影响。由图 1 可见,材料的拉伸强度随复合阻燃剂用量的增加而降低,但添加 B 型复合阻燃剂时,材料的拉伸强度降低幅度比 C 型大,说明含有硅烷偶联剂的 C 型复合阻燃剂有利于保持一定的拉伸强度。

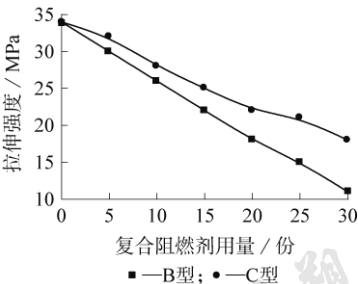


图 1 复合阻燃剂用量对材料拉伸强度的影响

图 2 为复合阻燃剂用量对材料缺口冲击强度的影响。由图 2 可见,材料的冲击强度随着复合阻燃剂用量的增加先提高后降低,出现了一个最大点,最大点对应的阻燃剂用量约为 10 份,说明添加一定用量粒度分布为 0.6 ~3 μm 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能够对 PP 起到明显的增韧作用。并且硅烷偶联剂能够提高复合阻燃 PP 的冲击性能。

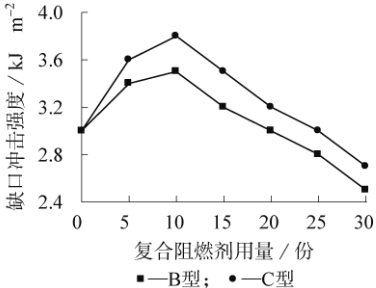


图 2 复合阻燃剂用量对材料缺口冲击强度的影响

一般认为, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在聚烯烃类树脂中的分散缺少化学极性匹配的推动力,难以均匀分散。硅烷偶联剂能够提高 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和聚烯烃分子之间的作用力,从而改善分散效果^[2]。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 均匀分散于聚合物中,分子之间的作用力又相对提高,在外部载荷或外力作用时,材料内部的各个界面在力场作用下发生应力集中的几率相对减少;再者,可能由于使用的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为超微细粒度,并且颗粒呈纤维状,

长度方向不超过 3 μm ,使用的 PP-R 的分子量相对较大,链长度与填料的粒径差别减小,因此材料内部存在某种缺陷及其在外力作用下扩展的可能性也降低,所以材料的力学性能得到了改善。

2.2 材料的阻燃性能

前期研究表明^[3],单独使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效果不够理想,要达到相应的要求需要较大的填充量。考虑到建筑热水管道的强度要求,笔者使用了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和十溴联苯醚,以及硅烷偶联剂复配成为复合阻燃体系以发挥各个成分之间的协同作用。

图 3 为复合阻燃剂用量对材料氧指数的影响。从图 3 可见,氧指数随复合阻燃剂用量的增加而提高。复合阻燃剂用量在 5 ~20 份时对材料阻燃性能的影响最明显。含有硅烷偶联剂的复合阻燃剂阻燃效果显著提高,用量在 15 份时,材料氧指数即可达到 27%。

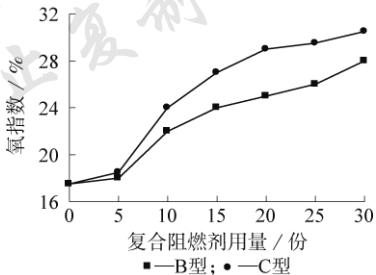


图 3 复合阻燃剂用量对材料氧指数的影响

表 1 是燃烧试验结果。从表 1 可见,当复合阻燃剂的用量超过 20 份后,材料的垂直燃烧性能可达到 FV - 1 级。由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的抑烟作用,随复合阻燃剂用量的增加,燃烧时的生烟量也随之减小。

表 1 燃烧试验结果

项目	复合阻燃剂用量 / 份		
	0 ~10	11 ~20	21 ~30
燃烧等级	FV - 2	FV - 2	FV - 1
发烟状况	较少	少	少

2.3 材料的流动性

为了评价材料的工艺性能,测定了材料的加工流动性能,结果列于表 2。从表 2 可见,材料的流动性能随着复合阻燃剂用量的增加而降低,当复合阻燃剂用量达到 20 份时,熔体流动速率为 0.28 g / 10 min,符合挤出工艺对流动性能的要求。

表 2 复合改性材料的流动性

项目	复合阻燃剂用量 / 份				
	0	5	10	15	20
MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ (230℃, 2.16 kg)	0.4	0.45	0.35	0.30	0.28

3 结论

(1) 使用超微细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和少量十溴联苯醚对 PP-R 进行阻燃改性, 可以使 PP-R 在保持一定力学性能的前提下, 达到建筑装饰材料的基本阻燃要求。

(2) 粒径分布在 $0.6 \sim 3 \mu\text{m}$ 的超微细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体在一定用量以内, 能够对 PP-R 材料起到增韧作用, 但 PP-R 的拉伸强度随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量增加而

降低。

(3) 在复合阻燃剂中使用适量的硅烷偶联剂, 材料的力学性能和阻燃性能均有改善。

参考文献

- 1 GB 50222 - 1995 建筑内部装修设计防火规范
- 2 Walter E. Driver Plastics Chemistry and Technology. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- 3 李良波. 聚丙烯塑料阻燃改性研究. 化学建材, 1997(增刊): 85

STUDY ON PP-R MODIFIED BY SUPER-MICRONIZED $\text{Mg}(\text{OH})_2$ COMPOUND FLAME RETARDANT

Li Liangbo, Meng Pingrui, Xie Zhubai, Qin Huaixia

(School of Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

ABSTRACT The PP-R blending composites filled with compound flame retardant of super-micronized $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and a little decabromo diphenyl oxide were developed. The effect of compound flame retardant dosage and silicon hydride couple agents on the mechanical properties and flame retardance were studied. The results showed that the compound flame retardant dosage had obvious effect on the tensile strength of the composites, and the notch impact strength reached the maxium when the dosage was about 10 phr. The fillers treated by silicon hydride couple agents could improve all properties of the composites. The flame retardance was increased obviously by using compund flame retardant, with oxygen index reaching 27% at 15 phr filler, and vertical burn test reaching FV - 1 and smoke being faint when the filler concent was over 20 phr.

KEYWORDS flame retardance, PP-R, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, decabromo diphenyl oxide, compound flame retardant

安徽矿用塑管取得专利

日前, 安徽省宿州市皖北煤电集团公司祁东煤矿金桥新型塑料制品厂生产的 500 mm 三层共挤矿用管材获得国家专利, 填补了国内该种管材的空白。

据悉, 高强度、高耐磨、高耐腐聚氯乙烯管材是国家推广的以塑代钢、以塑代木的产品。该厂生产的矿用管材已经获得了国家实用新型专利证书和矿用 NA 安全标志。其中 500 mm 管材采用三层共挤生产工艺, 在技术指标、产品性能和质量上均处于国内领先水平, 受到煤矿企业用户欢迎。该厂引进先进的生产线, 生产各种口径的塑料管材, 可替代金属管材用于煤矿通风、瓦斯抽排、供排水、喷浆和民用建筑等方面。

(中化)

国产光盘注塑生产线研发成功

广州市蓝光精密机械公司自主研发的光盘用注塑设备、辅助设备等产品近日获得成功, 受到国内外业界的高度关注。

我国虽然是全球光盘业第一大国, 但由于光盘产业起步较晚, 并且在信息资源方面较为闭塞, 所以很多人认为注塑机是一种非常高精尖的设备, 光盘生产设备国产化一直进展缓慢。而此次蓝光精机不仅带来了后段生产线, 也带来了自主研发的注塑设备和包括干燥设备在内的辅助设备, 这标志着蓝光公司将成为我国非常全面的全系列光盘生产设备制造商。此次蓝光研发的生产线在结构规划上采用了独特的设计, 其中液压注塑机已达到或接近了电动注塑机的节能水

平。下一步蓝光精机在生产方面将逐渐完善注塑机系列产品, 并加快整条生产线推出速度, 计划在今年 6 月推出 CD-R 生产设备, 9 月推出 DVD-R 生产设备。

(王雄伟)

塑料异型材新国家标准颁布

门窗用未增塑聚氯乙烯型材国家标准(GB/T 8814 - 2004), 5 月 18 日已由国家质检总局颁布, 10 月 1 日全面实施。据了解, 由于 1998 年制定的国家标准已不能适应新形势的需要, 为使该标准更具系统性、科学性和完善性, 指导生产厂家生产出高质量的产品, 促进行业的健康发展, 2003 年初由全国制品标准化技术委员会塑料制品分会将修订稿上报国家审批。与原标准相比, 新版标准的国际标准化率大幅度提升, 不仅加强了塑料门窗的安全性, 还将其耐老化时间从原来的 1000 h 提高到 3000 h, 延长了塑料门窗的使用寿命。

(梁东河)

国风木塑新项目开工

安徽国风集团 30 万 t/a 木塑新材料项目装置不久前在合肥市包河工业区国风新技术产业园举行了开工奠基仪式。项目一期工程将于今年 7 月 1 日建成投产, 届时将大量“吃”进农作物秸秆。

据了解, 合肥市环城肥东、肥西、长丰三县的大量农作物秸秆由于无法得到有效利用, 只能通过焚烧进行处理, 对当地的环境造成了不良影响。而安徽国风 30 万 t/a 木塑新材料项目建成后要以大量的农作物秸秆为原料, 将对当地的环境保护起到积极作用。

(徐家山)