

环保型无卤阻燃聚丙烯的研制

周 健

(江苏技术师范学院应用材料研究所,常州 213001)

摘要 采用几种不同类型的无卤阻燃剂研制环保型阻燃聚丙烯(PP),讨论各阻燃剂的阻燃机理,对研制的阻燃 PP 进行了阻燃性能测试和燃烧热的测试。结果表明, $Mg(OH)_2$ 复合阻燃体系和氮磷复合阻燃体系对 PP 均有良好的阻燃效果;研制的 $Mg(OH)_2$ 复合阻燃 PP 具有良好的阻燃性能和力学性能,并具有实际应用价值。

关键词 聚丙烯 膨胀阻燃剂 氧指数 燃烧热

聚丙烯(PP)是一种产量大、性能较为优异的通用塑料,经过改性的 PP 目前被广泛应用于汽车、建筑材料、电子电气部件、纺织配件、各种管材管件等。但由于 PP 属于易燃高分子材料,在要求阻燃的场合使用受到限制。为了达到阻燃要求,目前国内市场上主要采用含卤素有机物和三氧化二锑复配的阻燃剂生产阻燃 PP。含卤素阻燃剂的塑料制品在燃烧时会生成大量的烟及有毒、有腐蚀性的气体,这些烟气可以对人体的呼吸道及其它器官造成危害,甚至引起窒息而威胁生命。目前一些发达国家已开始禁止使用含各种卤素阻燃剂的塑料制品。随着我国环保标准的提高,减少使用或不使用卤素阻燃剂必将成为塑料行业的趋势,因此研制无卤、低烟的环保型阻燃 PP 有着十分重要的现实意义。笔者研制的无卤阻燃 PP 阻燃效果好,低烟无毒,符合市场对塑料阻燃的要求,有一定的生产价值和使用价值。

1 实验部分

1.1 基本原料

PP: 075, 粉料, 南京红叶实业总公司;

$Mg(OH)_2$: 山东海化股份有限公司氢氧化镁厂;

硼酸锌: 山东泰星精细化工有限公司;

高聚磷酸铵: 镇江星星阻燃剂厂;

三聚氰胺: 江苏新亚化工集团公司;

季戊四醇: 市售;

分散剂: TS-2A, 苏州吴县市国光化学助剂有限公司;

(乙烯/辛烯)共聚物(POE): 2001, 美国 Dow 化学公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市亿利机械有限公司;

双辊塑炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: QLB 型, 上海第一橡胶机械厂;

挤出机: SJ-45B 型, 上海挤出机厂;

注塑机: BOLE125/80A-I 型, 宁波双马机械厂;

氧指数测定仪: JF-3 型, 江宁县分析仪器厂;

有机物燃烧热测定仪: 上海检测所检测仪器厂;

电子万能试验机: WDT-20D 型, 长春第二试验机有限责任公司。

1.3 试样制备

(1) 燃烧试样

将 PP 与阻燃剂及其它助剂按配方称量, 在高速混合机中混合 5~6 min, 出料冷却后, 将混合料置于双辊塑炼机上于 185~200℃混炼、塑化、拉片, 将片材定量放在模具中, 再将模具置于平板硫化机中, 在 200℃、7 MPa 下模压成型, 冷却后裁剪制得燃烧标准试样。

(2) 力学性能试样

按配方分别称量 PP、阻燃剂, 然后从加料口倒入高速混合机, 高速搅拌约 15~20 min。这时, 高速混合机内壁温度约 100℃。再从加料口加入分散剂, 搅拌 3~5 min, 出料冷却。物料冷却后用单螺杆挤出机挤出, 挤出机 I 区~IV 区温度分别为 85~100、160~180、180~200、190~200℃, 螺杆转速为 40~60 r/min。

将挤出粒料于 80~90℃干燥 4~5 h, 然后用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;

燃烧热采用有机物燃烧热测定仪测定;

密度按 GB/T 1033-1986 测定;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂及其它助剂的选择

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合阻燃剂

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有阻燃、消烟、防流滴、热稳定性好、不产生腐蚀性气体、不挥发、效果持久、无毒、不污染环境、价格低廉等特点。但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 属无机填料, 与有机高分子材料相容性差, 而且要达到阻燃效果需较多用量, 因此对阻燃材料的力学性能影响较大。为了减少不利因素, 笔者采用了经硅烷处理、粒径小于 $3\ \mu\text{m}$ 的轻质 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。经硅烷处理的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 PP 的共混体系具有良好的加工性, 硅烷本身具有一定的阻燃性, 小粒径的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 有助于提高阻燃效果和改善材料的力学性能。

硼酸锌具有阻燃、抑烟、成炭、抑制阴燃和防熔滴等多种功能, 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并用, 有良好的协同作用。

(2) 高聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇复合阻燃剂

高聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇阻燃剂组成了混合膨胀型阻燃剂。这类阻燃剂由酸源(磷酸盐)、碳源(多元醇)及气源(含氮化合物)组成^[1]。该复合阻燃剂在 PP 中阻燃效果好, 但成型加工较为困难。

(3) 增韧剂 POE

POE 是一种热塑性弹性体, 其结构中结晶的乙烯链节作为物理交联点承受载荷, 非晶态的乙烯和辛烯长链贡献弹性, 而且原位聚合可对 POE 实行结构和性能的控制^[2]。使用 POE 作增韧剂可改善 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性 PP 体系的力学性能。

(4) 分散剂

分散剂 TS-2A 是一类改性 *N,N*-亚乙基双硬脂酰胺(EBS) 润滑剂, 具有润滑作用, 又能降低体系的熔体粘度。在高填充 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃 PP 制造和阻燃 PP 成型加工过程中, 可提高体系的分散性, 改善加工流动性^[3]。

2.2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对 PP 阻燃性能、燃烧热的影响

在硼酸锌用量为 6%、POE 用量为 8% 的条件下, 考察不同用量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 PP 氧指数和燃烧热的影响, 结果如图 1、图 2 所示。

由图 1、图 2 可知, 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加, 阻燃 PP 的氧指数明显提高, 对应的燃烧热明显降低。产生该结果的主要机理: 一是填充 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 使可燃性聚合物的浓度下降; 二是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸热分解

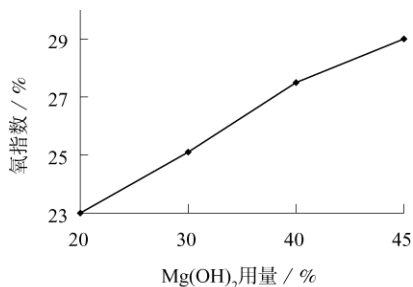


图 1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对阻燃 PP 氧指数的影响

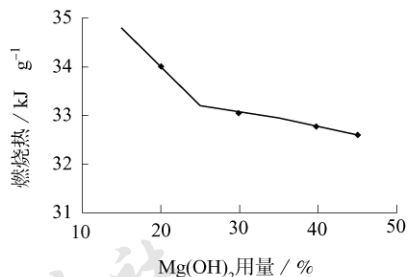


图 2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对阻燃 PP 燃烧热的影响

产生水, 水汽化为蒸汽吸收聚合物所放出的热量, 抑制聚合物的温度升高, 稀释可燃性气体和氧的浓度; 三是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水后在可燃物表面生成 MgO 隔热层, 阻止聚合物与氧接触, 起到阻燃作用。硼酸锌也起到阻燃作用, 硼酸锌在温度 300°C 陆续释放出结晶水, 同时形成固相覆盖层, 隔绝燃烧表面的空气, 阻止火焰继续燃烧并发挥消烟作用。

2.3 高聚磷酸铵用量对 PP 氧指数、燃烧热的影响

在三聚氰胺用量为 1%、季戊四醇用量为 7% 的条件下, 通过改变高聚磷酸铵的用量, 考察该复合膨胀型阻燃剂对阻燃 PP 氧指数和燃烧热的影响, 结果见图 3 和图 4。

由图 3、图 4 可知, 随着高聚磷酸铵用量的增加, 阻燃 PP 氧指数明显提高, 而对应的燃烧热明显降低。该膨胀型阻燃剂的阻燃机理是在 PP 燃烧过程中, 高聚磷酸铵脱水生成磷酸并与季戊四醇酯化, 体系中的三聚氰胺起到酯化催化作用, 反应产生的水蒸气和由气源三聚氰胺产生的不燃性气体使熔融体系膨胀发泡, 同时多元醇和酯脱水炭化, 形成无机

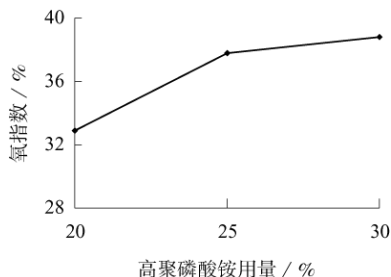


图 3 高聚磷酸铵用量对阻燃 PP 氧指数的影响

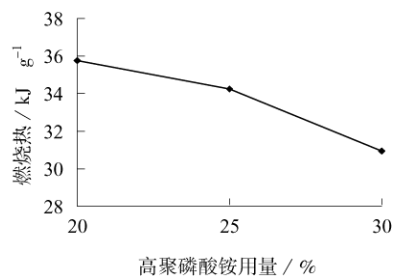


图 4 高聚磷酸铵用量对 PP 燃烧热的影响

物及炭残余物,且体系进一步膨胀发泡,当反应接近完成时,体系胶化和固化,最后形成难燃、隔热、隔氧、能阻止可燃气体进入的多孔泡沫炭层。该阻燃剂体系在 PP 燃烧过程中可能产生 NO 及 NH₃,它们也能使自由基化合而使燃烧反应终止。自由基也可能碰撞到组成泡沫体的微粒而互相化合成稳定的分子,使自由基链反应中断。

2.4 Mg(OH)₂复合阻燃剂和高聚磷酸铵复合阻燃剂对 PP 阻燃效果比较

由图 1 ~图 4 可知,高聚磷酸铵复合阻燃剂与 Mg(OH)₂复合阻燃剂相比,总体用量少,而且其阻燃 PP 的氧指数高,燃烧热低。但由于高聚磷酸铵复合阻燃剂的热稳定性较差,在 130℃时有氨释出,在 160 ~200℃释出大量氨,所以在阻燃 PP 生产中不如 Mg(OH)₂复合阻燃剂稳定,而且有一定析出现象。因此采用 Mg(OH)₂复合阻燃剂,加入增韧剂 POE 来生产无卤阻燃 PP 比较符合生产实际。

2.5 Mg(OH)₂复合阻燃 PP 材料的性能

根据阻燃 PP 的实际应用情况,笔者设计了两个配方,见表 1。表 2 为 Mg(OH)₂复合阻燃 PP 的性能。从表 2 可见,1[#]配方阻燃 PP 的阻燃效果好,其主要原因是其中加入了 4% 的硼酸锌。硼酸锌的存在使燃烧物成炭,起到阻隔氧的作用,因此硼酸锌与 Mg(OH)₂配合有一定的协同效应。由于在该阻燃配方体系中 Mg(OH)₂加入量较大,材料力学性能较差。POE 是一种性能优异的热塑性弹性体,加入

表 1 Mg(OH)₂复合阻燃 PP 配方

编号	质量分数 / %				
	PP	Mg(OH) ₂	硼酸锌	POE	分散剂
1 [#]	46	45	4	3	2
2 [#]	50	45	0	3	2

表 2 阻燃 PP 材料的性能

项目	1 [#]	2 [#]
氧指数 / %	26.9	25.8
燃烧热 / kJ · g ⁻¹	35.3	36.2
断裂伸长率 / %	6	9
拉伸强度 / MPa	22.34	24.21
弯曲强度 / MPa	39.0	35.0
密度 / g · cm ⁻³	1.26	1.22

它可改善阻燃 PP 的韧性,使阻燃 PP 具有较好的实用价值。

3 结论

(1) 随着 Mg(OH)₂用量的增加,阻燃 PP 的氧指数明显提高,对应的燃烧热明显降低。

(2) 在高聚磷酸铵与季戊四醇、三聚氰胺组成的复合膨胀型阻燃体系中,随着高聚磷酸铵用量的增加,阻燃 PP 的氧指数明显提高,对应的燃烧热明显降低。

(3) Mg(OH)₂复合阻燃体系的阻燃效果虽比高聚磷酸铵与季戊四醇、三聚氰胺组成的复合膨胀型阻燃体系差些,但加工稳定性好,具有生产使用价值。

(4) POE 的加入,改善了 Mg(OH)₂复合阻燃 PP 的加工性和力学性能,提高了该无卤阻燃 PP 的应用价值。

参考文献

1 欧育湘,陈宇,王筱梅.阻燃高分子材料.北京:国防工业出版社,2001.84
2 王文广,田雁晨,吕通建.塑料材料的选用.北京:化学工业出版社,2001.256
3 周健.改性 EBS 类润滑剂在塑料母粒制造中的应用研究.现代塑料加工应用.1999,11(6):35

DEVELOPMENT OF NON-HALOGEN FLAME-RETARDANT PP FOR ENVIRONMENT

Zhou Jian

(Institute of Application Materials, Jiangsu Teachers College of Technology, Changzhou 213001, China)

ABSTRACT Several non-halogen flame retardants of different types were used to develop flame-retardant PP for environment and the flame-retardant mechanism was discussed. The flame retardance and combustion heat of the developed flame-retardant PP were tested. The results showed that Mg(OH)₂ compound flame-retardant system and nitrogen-phosphorus compound flame-retardant system had good flame-retardant effectiveness on PP. The flame-retardant PP containing Mg(OH)₂ system had good flame retardance and mechanical property, and it had practical application value.

KEYWORDS polypropylene, expansion flame retardant, oxygen index, combustion heat