

无 卤 阻 燃 聚 丙 烯 的 生 产

吴宏安 徐锡丽 潘忠林
(余姚市中发工程塑料有限公司, 余姚 315400)

摘要 采用膨胀型无卤阻燃剂对聚丙烯进行改性, 探讨了无卤阻燃聚丙烯规模化生产的基本配方、预混处理及挤出造粒工艺参数, 检测了无卤阻燃聚丙烯的性能, 介绍了无卤阻燃聚丙烯在电气、电子、通讯等领域中的应用。
关键词 聚丙烯 无卤 阻燃 生产 应用

聚丙烯(PP)是一种市场需求容量很大的通用塑料,具有密度小、强度较高、耐挠曲、刚性好、耐化学腐蚀、加工能耗低、易于成型等特点。但PP也存在诸多不足,如易燃,氧指数仅为18.5%,燃烧速度很快、发热量较大、极易熔融滴落,很容易引起火灾,这就使得PP在电子电工、通讯器材、家用电器、汽车电器、建筑材料等行业应用时受到限制,为符合阻燃特性要求,就必须对PP进行阻燃改性。

PP阻燃改性的传统方法是添加含卤阻燃剂(如十溴联苯醚、六溴环十二烷、八溴醚等),但这类含卤阻燃剂制成的阻燃PP,通常在燃烧发挥阻燃效能的同时,会放出污染环境且对人体有害的腐蚀性气体,这种阻燃改性方法在日益强调安全和环保的今天已越来越不符合人们的要求,因此使得无卤阻燃改性PP成为近年来研究和开发的“热点”。

可用于无卤阻燃PP的无卤阻燃剂主要有无机阻燃剂(如氢氧化镁、氢氧化铝)和含有磷氮复合的膨胀型阻燃剂。无机阻燃剂在PP中添加量较大,使阻燃改性PP的力学性能明显下降,而膨胀型无卤阻燃剂因添加量相对较少,且对PP力学性能及加工性能影响较小而更多地受到关注^[1,2]。

笔者根据PP相关市场的要求,采用市售膨胀型无卤阻燃剂与适当牌号的PP及其它助剂共混,将配方与工艺优化组合后先在57 mm双螺杆挤出机上进行试生产,取得了良好的效果,进而从实验室研制转向规模化生产,将无卤阻燃PP推向了市场应用。

1 原材料及设备

无卤阻燃PP作为工业化产品首先必须确保原料及助剂可方便地从市场购入,以便于连续稳定地进行生产。考虑到PP阻燃改性后应仍可保持良好的力学性能和加工性能,故应选择熔体流动速率(MFR)适当的PP作为基本原料。无卤阻燃剂及其

它助剂则选择市场较成熟的工业产品。表1给出了无卤阻燃PP生产的主要原材料。

表 1 无卤阻燃 PP 生产所需原材料

原材料	规格或型号	生产厂家
PP(均聚物)	MFR 3 ~6 g/10 min	扬子石化公司、燕山石化公司
无卤阻燃剂(膨胀型)	Deflam EM82	珠海德科化工有限公司
处理剂、抗氧剂、稳定剂、着色剂等	工业级	市售

生产无卤阻燃PP,采用长径比为32的双螺杆挤出机塑化混炼效果较好。此外,预混宜采用高速搅拌机,为了对无卤阻燃PP的性能进行质量监控,还需配套一定的检测设备。表2列出无卤阻燃PP生产与检测所需设备。

表 2 无卤阻燃 PP 生产与检测所需设备

设 备	规格或型号	生产厂家
双螺杆挤出机	SHJ-57	上海化工机械四厂
高速搅拌机	SJ-700	常州东方塑料机械厂
注塑机	SE100/80NB	宁波塑料机械厂
垂直燃烧测定仪	CEF-2	江宁分析仪器厂
热变形温度测定仪	XWB-300	承德试验机厂
冲击试验机	UJ-40	承德试验机厂
拉力试验机	LJ-250	广州试验机厂
熔体流动速率测定仪	XR-400	吉林大学科教仪器厂

2 生产工艺

2.1 基本配方

生产无卤阻燃PP的基本配方为:PP 66%,膨胀型无卤阻燃剂 29%,处理剂 3%,抗氧剂、稳定剂、着色剂等共 2%。

2.2 预混处理

生产无卤阻燃PP需将无卤阻燃剂作适当处理,这种处理可以降低由于吸湿引起的团聚现象,有利于膨松的粉体在PP基体中的均匀分散和在PP界面上的包覆粘附。处理后无卤阻燃剂体积明显缩

小、密度稍有增大,这对于挤出加工时的喂料有利,可明显减少因架桥而引起的不顺畅现象。

预混处理采用了一种具有良好浸润作用的处理剂——BHY-1环烷矿物油,选用这种处理剂是考虑到它不影响最终制品的阻燃效果,同时也不会对制品力学性能及外观产生负面影响,且大部分可在双螺杆挤出过程中通过排气和抽真空而被除掉。

预混处理过程是先将无卤阻燃剂与处理剂混合,在80~85℃下高速搅拌6~8 min,然后加入PP及其它助剂再混合5 min左右即可放出备用。

2.3 挤出造粒

无卤阻燃PP用双螺杆挤出机挤出造粒,其工艺参数有料筒温度和螺杆转速两部分。这两者的调控关系到无卤阻燃PP的生产工艺是否处于稳定状态,其可靠程度对产品质量有重大影响。表3给出料筒温度对工艺性能的影响。

表3 料筒温度对无卤阻燃PP工艺性能的影响¹⁾

编号	料筒温度/℃						挤出塑化状况
	I区	II区	III区	IV区	V区	机头	
1 [#]	180	185	195	200	195	190	发泡、粗糙、难牵条
2 [#]	180	180	190	195	190	185	较粗糙、牵条易断
3 [#]	175	180	185	190	185	180	较光滑、牵条较好
4 [#]	175	180	180	185	180	175	光滑、牵条顺利

注:1) 螺杆转速为定值。

从表3看出,料筒温度较高时不利于连续生产。由于1[#]、2[#]所设置的温度较高,既无法得到理想的产品外观,也无法顺利牵条进行切粒、装袋,其工艺性能因劣化而无法操作。3[#]、4[#]逐步降低温度后工艺性能则明显改善,可满足连续稳态正常生产的基本要求。究其原因是,温度升高虽有利于提高PP的流动性,但体系压力减小,剪切捏合效果降低,使无卤阻燃剂与PP的相容性变差,两者相互作用减弱,不利于无卤阻燃剂与PP的熔融共混。

表4为螺杆转速对工艺性能的影响。由表4看出,提高螺杆转速也不利于无卤阻燃PP的生产。虽然提高螺杆转速有增大体系压力的作用,但物料在双螺杆中停留时间毕竟过短,某些低分子挥发物

表4 双螺杆挤出转速对无卤阻燃PP工艺性能的影响¹⁾

编号	螺杆转速/(r·min ⁻¹)	挤出塑化状况
6 [#]	240	粗糙、有毛刺、牵条易断
7 [#]	220	粗糙、毛刺减少、牵条易断
8 [#]	200	较粗糙、牵条较好
9 [#]	180	光滑、牵条顺利

注:1) 料筒温度设置按表3中的4[#]进行。

来不及排除,其塑化共混效果自然就差。

综合表3和表4,生产无卤阻燃PP的料筒温度选定在175~185℃、螺杆转速控制在180 r/min时较为有利,可满足无卤阻燃PP连续规模化生产。按上述工艺参数生产无卤阻燃PP时生产效率可达150~170 kg/h,日产量最高可达4 t。

2.4 产品检测

将生产的无卤阻燃PP粒料于85~90℃鼓风干燥2 h,用注塑机按表5所设定的工艺条件注射成型为各种待测试样。状态调节48 h后按有关标准检测性能,见表6。

表5 无卤阻燃PP注射成型工艺条件

料筒温度/℃			注塑压力/ MPa	注射时间/ s	保压时间/ s
前段	中段	后段			
190~195	185~190	180~185	6~8	5~7	12~15

表6 无卤阻燃PP性能

项 目	数 据	检测标准
MFR/g·(10 min) ⁻¹	6.5	GB/T 3682-2000
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	5.5	GB/T 1043-1993
拉伸强度/MPa	24.6	GB/T 1040-1992
垂直燃烧性	FV-0	GB/T 2408-1996
热变形温度/℃	130	GB/T 1634-1979

3 产品应用

无卤阻燃PP由于其具有良好的综合性能而拥有较广的应用领域。

在电器行业可以用来生产节能灯电子镇流器外罩、日光灯电子镇流器外壳、遥控调光器壳体、节日装饰彩灯灯头、多功能配线器、接插连接件。

在电子行业可制作彩电偏转线圈骨架、显象管插座、电视机后盖。

在通讯器材上可用于生产移动电话便携式充电器、联接线头。

在建筑行业用于娱乐或体育场馆的坐椅。

4 结语

在无卤阻燃PP的规模化生产中解决了阻燃剂工艺操作较难、生产稳定性较差两大技术难题。

无卤阻燃PP以商品化的形式提供给市场,将促进无卤阻燃新技术的发展,它既可取得安全环保的社会效益,又可提高通用塑料工程化后的附加值。

参 考 文 献

1 刘芳,帅丹蓉,吴小华,等.原位反应增容法制备非卤阻燃聚丙烯微观结构的研究.中国塑料,2001,15(10):31
2 李富生,胡星琪,段明.阻燃高分子材料及其阻燃剂研究进展.工程塑料应用,2002,30(9):57

PRODUCTION OF NON-HALONGEN FLAME-RETARDANT PP

Wu Hongan, Xu Xili, Pan Zhonglin

(Yuyao Zhongfa Engineering Plastics Co. Ltd., Yuyao 315400, China)

ABSTRACT PP was modified with expansion non-halongen flame retardant. The basic formulation, the premixing treatment and the technical parameters of pellelizing by extrusion for the production of non-halongen flame-retardant PP were discussed. The property of non-halongen flame-retardant PP was detected and its application in the fields of electrical engineering, electrons, communication and so on was introduced.

KEYWORDS polypropylene, non-halongen, flame retardance, production, application

两段拉伸吹塑工艺异军突起

目前,包装材料生产工艺上实现了一个新的突破,即通过两段拉伸吹塑成型工艺制备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)饮料杯。与热成型和注射成型的 PET 饮料杯相比,由于拉伸吹塑工艺特有的定向作用,拉伸吹塑成型的 PET 饮料杯具有强度高、阻隔性好、透明度高、没有碎屑产生等优势。因此,总体上,拉伸吹塑工艺的生产成本比热成型或者注射成型低 30%。并且与热成型工艺生产的饮料杯相比,拉伸吹塑的饮料杯阻隔性能提高了 17%。

两段拉伸吹塑工艺的关键是在 FRC-12 旋转再热型拉伸吹塑机上 10 个加热区进行运转设计和优化加热。FRC-12 有 12 个吹塑模槽,这些吹塑模槽的数量取决于机器运转状况以及所吹塑饮料杯的形状。可以根据实际需要增加吹塑模槽,最多可以达到 240 个。目前,第一套 FRC-12 装置已经在日本包装材料生产商西友公司投入商业化生产,所生产的 PET 杯已在日本的咖啡店和商店使用和出售。

由于饮料灌装很满,因此饮料包装材料的力学强度尤为重要。在饮料杯相同件重的条件下,用两段拉伸吹塑工艺生产的饮料杯要比用一段拉伸工艺或者热成型工艺生产饮料杯多承受 40% 的顶端压力。除此之外,由两段拉伸吹塑工艺制备的饮料杯的取向度为 64% 左右,而一段拉伸吹塑工艺制备的饮料杯的取向度相对较低,为 53%。

由于一段拉伸吹塑机铸模冷却不稳定,生产饮料杯废品率通常为 20%~30%,而两段拉伸吹塑机的废品率仅为 1% 左右。一段拉伸吹塑工艺所生产的杯壁厚,且产品在出口处易破裂,杯身、杯壁的厚度不均,而两段拉伸吹塑工艺能够保证生产的饮料杯杯壁厚度变化不超过 0.06 mm,杯口直径变化在 0.01 mm 左右。

降低饮料杯杯壁厚度波动幅度对于在杯身上进行印刷有着重要的影响。越来越多的饮料生产商和经销商希望通过标签吸引广大消费者的注意,以增强自身产品的竞争力。饮料杯标签要求在经过粘贴、消毒、冷冻等步骤后仍然保持完好的外观。而两段拉伸吹塑工艺生产的饮料杯具有良好的印刷性能,兼顾了对标签美观和牢固粘贴的双重要求。

FRC-12 旋转再热型拉伸吹塑机还可用于生产水果、乳汁基饮料、酸奶的包装物,也可拉伸吹塑多层容器。FRC-12 的发展领域还有拉伸吹塑单层聚丙烯饮料杯。用该工艺生产的聚丙烯饮料杯改善了透明性,其透明度接近 PET 饮

料杯。两段拉伸吹塑工艺生产的饮料杯的尺寸也在不断发展。由于两段拉伸工艺可以生产热成型和注射塑模工艺所能生产的大部分尺寸的产品,并且性能优异,因此今后有可能成为塑料容器主要的生产工艺。(宋玉春)

医用塑料市场极具发展潜力

塑料作为一种十分重要的材料,在医学领域得到了广泛的应用。从药品、药剂的包装,到一次性医疗器械(如点滴瓶、注射器等)、非一次性医疗设备(如计量器、外科仪器等)的应用,都有塑料的踪影。据预测,今后的 10 年中,医用塑料领域将成为塑料工业最具发展潜力的市场之一。

不同种类的塑料在医用塑料市场上的消费比例是不同的。聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯(PE)用量最大,各占 28% 和 24%;聚苯乙烯(PS)占 18%;聚丙烯(PP)占 16%,工程塑料占 14%。在这 14% 的工程塑料中,聚对苯二甲酸乙二酯(PET)占 23%;其次是 ABS/SAN 占 16%;聚碳酸酯(PC)占 12%;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)占 10%。医用塑料可以制成一定剂量的药品或药粉的吸入器,用于人体器官移植;在显微技术中也发挥着十分重要的作用,因为采用这种显微技术可使病人接受最小的癌症手术。通过缩小塑料导管使外科仪器、心脏起搏器等的体积进一步缩小。当然,医用塑料应具备热稳定性、化学稳定性及可杀菌消毒的特征。热稳定性使其可以在高压釜中用伽玛射线或其它方法消毒;化学稳定性使其抗氧化并且耐腐蚀。除此之外,它还要具备与皮肤、组织或血液等接触的生物协调性。

目前,在世界医用塑料应用市场中,美国的份额最大,为 51%;德国医用塑料占全球市场的份额为 15%,占欧洲市场的 41%,其一半以上产品出口到亚洲地区。整个欧洲医用塑料占全球市场的 24%,亚洲和太平洋地区为 20%。而随着亚太地区的经济发展、医疗水平的提高,医用塑料市场在亚太地区具有相当广阔的发展空间。(陶明星)

时代塑业 PE 管通过鉴定

由安徽蚌埠华光集团时代塑业公司引进、开发、生产的 16~630 mm 高密度聚乙烯(HDPE)管材系列产品顺利通过了由省经贸委主持的省级鉴定。另外,5 种色彩、16~630 mm 的 25 种规格的燃气用聚乙烯(PE)管和给水用 PE 管也一次性通过国家化学建材检测中心鉴定,各项性能指标已达国际先进水平。其中,给水用 PE 管也顺利通过国家卫生部指定机构的检测,达到国家标准的要求。(苏文)