

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.025

溴系协效阻燃体系对 PP 阻燃和生烟性能的影响^{*}

颜龙^{1,2}, 徐志胜¹

(1. 中南大学防灾科学与技术研究所, 长沙 410075; 2. 湖南浩盛消防科技有限公司, 长沙 410004)

摘要: 利用极限氧指数、锥形量热仪和热重分析等方法对比研究了溴-锑和溴-铋协效阻燃体系对聚丙烯 (PP) 阻燃性能和生烟性能的影响。结果表明, 八溴醚-氧化锑和八溴醚-三氧化二锑阻燃体系能明显提高 PP 的阻燃性能; 当溴-锑和溴-铋阻燃剂的质量比为 3:1 时, 协同阻燃效果最佳, 其中八溴醚-三氧化二锑和八溴醚-氧化铋的协同效率值分别为 3.96 和 4.32。与纯 PP 相比, 八溴醚的加入明显增大了 PP 的生烟速率 (SPR) 和总生烟量 (TSR), 但溴-铋阻燃 PP 的 SPR 峰值和 TSR 相比于溴-锑阻燃 PP 却分别下降了 14.94% 和 14.32%。热重分析表明, 溴-铋阻燃体系相比于溴-锑阻燃体系能较早地释放出 HBr, 并更大程度地降低 PP 的热裂解速率, 从而更有效地提高溴系阻燃 PP 的协同阻燃效率并降低生烟量。

关键词: 聚丙烯; 阻燃剂; 阻燃性能; 生烟性能; 热解特性

中图分类号: TQ325.1+ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0114-04

Effect of TBAB-Sb₂O₃ and TBAB-Bi₂O₃ on Flame Retardancy and Smoke Properties of Polypropylene

Yan Long^{1,2}, Xu Zhisheng¹

(1. Institute of Disaster Prevention Science and Safety Technology, Central South University, Changsha 410075, China; 2. Hunan Hysun-Fire Science and Technology Co. Ltd., Changsha 410004, China)

Abstract: The influences of bromine-antimony and bromine-bismuth flame retardant systems on the flame retardancy and smoke properties of polypropylene (PP) were studied by limited oxygen index, cone calorimeter and thermo-gravimetric analyzer. The results show that the flame retardant systems of tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropyl ether)(TBAB)-antimony trioxide (Sb₂O₃) and TBAB-bismuth oxide (Bi₂O₃) obviously improve the flame retardancy of PP. When both the mass ratio of TBAB-Sb₂O₃ and TBAB-Bi₂O₃ are 3:1, the synergistic effects are the best, while the values of synergistic efficiency for TBAB-Sb₂O₃ and TBAB-Bi₂O₃ are 3.96 and 4.32 respectively. In addition, the peak SPR and TSR of bromine-bismuth system decrease by 14.94% and 14.32% respectively in comparison with bromine-antimony system treated PP, while both bromine-antimony and bromine-bismuth systems increase the SPR and TSR compared to pure PP. Thermal gravimetric analysis indicates that the higher synergistic effectiveness of bismuth oxide compared to antimony trioxide in the PP/TBAB mixture is contribute to bismuth oxide can catalyze the decomposition of TBAB at lower temperature and reduce the rate of volatilization of polypropylene.

Keywords: polypropylene; flame retardant; flame retardancy; smoke property; pyrolysis characteristic

聚丙烯 (PP) 由于具有优异的物理和化学性能, 被广泛应用于日常用品、电子电器、汽车、包装及建筑材料等领域。但 PP 极易燃烧, 极限氧指数 (LOI) 只有 18.3% 左右, 且着火后不易熄灭, 限制了它的应用, 常需要对其进行阻燃处理^[1]。溴系阻燃剂与三氧化二锑并用是比较高效的协效阻燃体系^[2-3], 对 PP 也有较好的阻燃效果^[4]。但三氧化二锑有毒性, 发烟量大, 限制了其在高档产品或特定环境的应用^[5-6]。而氧化铋是一种环境友好金属化合物, 着火时不会产生大量有毒烟气, 且具有阻燃和消烟双重作用^[7-8]。目前, 虽然关于溴-锑阻燃体系的应用研究比较多, 但溴-铋阻燃体系的相关研究还较少。因

此, 笔者以 PP 为研究对象, 利用极限氧指数 (LOI)、热重 (TG) 分析和锥形量热仪对比研究溴-锑和溴-铋协效阻燃体系对 PP 阻燃性能和生烟性能的影响, 并对其作用机理进行分析。

1 试验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯 (PP): 1102K, 神华化工有限公司;

八溴醚 (TBAB)、三氧化二锑 (Sb₂O₃): 济南晨

^{*} 湖南省研究生科研创新项目资助项目 (CX2014B071), 湖南省科技厅重点资助项目 (2013SK2004)

联系人: 颜龙, 博士研究生, 主要研究方向为高分子阻燃材料

收稿日期: 2015-04-15

旭化工有限公司;

氧化铋 (Bi_2O_3): 分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

锥形量热仪: 2000 标准型,英国 FTT 公司;

密炼机: ZG-107 型,东莞正工机电设备科技有限公司;

平板硫化机: SU-70B 型,常州苏研科技有限公司;

LOI 测试仪: HC-2 型,江宁县分析仪器厂;

TG- 差热分析仪: Labsys Evo STA 型,法国塞塔拉姆仪器公司。

1.3 试样制备

按照拟定的配方,将阻燃剂与 PP 按一定比例加入密炼机,在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下密炼 20 min,使其混合均匀,然后在平板硫化机上于此温度热压 10 min,再于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下冷压 5 min,制取 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 试样。所制备的试样中阻燃剂为 TBAB 分别与 Sb_2O_3 和 Bi_2O_3 的混合物,总质量分数为 7%,其中 TBAB- Sb_2O_3 和 TBAB- Bi_2O_3 的质量比分别选取 1 : 0, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 0 : 1。

1.4 性能测试

LOI 按照 GB/T 2406-2009 测试,试样尺寸 $100\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

热释放速率 (HRR)、总释放热 (THR)、生烟速率 (SPR) 和总生烟量 (TSR) 按 ISO 5660-2002 测试,热辐射强度为 50 kW/m^2 ,试样尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

TG 分析: 在空气气氛下,流量 20 mL/min ,取大约 5 ~ 10 mg 试样放置在坩埚中,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率从室温加热到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 协效阻燃体系对 PP 阻燃性能的影响

图 1 为质量分数为 7% 的不同溴-锑和溴-铋比例下阻燃 PP 的 LOI 值。由图 1 可以看出,在阻燃剂的总质量分数为 7% 时,PP 的 LOI 随 TBAB 与 Sb_2O_3 质量比和 TBAB 与 Bi_2O_3 质量比的降低呈先增加后下降的趋势,其中当 TBAB 与 Sb_2O_3 质量比及 TBAB 与 Bi_2O_3 质量比均为 3 : 1 时,PP 的 LOI 值达到最大值,分别为 28.2% 和 29.1%。在相同条件下,溴-铋协效阻燃 PP 的协同效果优于溴-锑协效阻燃 PP,其中 TBAB/ Bi_2O_3 的协同效率

(SE) 值为 4.32,而 TBAB/ Sb_2O_3 的 SE 值为 3.96,以下就以 TBAB 与 Sb_2O_3 质量比以及 TBAB 与 Bi_2O_3 质量比均为 3 : 1 的比例阻燃 PP 研究阻燃性能。

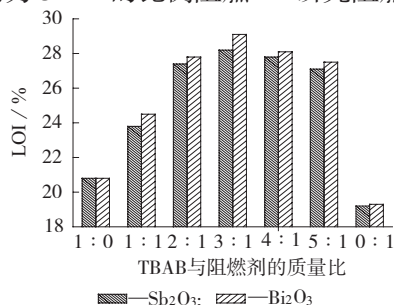


图 1 质量分数为 7% 的不同溴-锑和溴-铋比例下阻燃 PP 的 LOI 值

选取质量分数为 7% 的溴-锑和溴-铋 (TBAB 与 Sb_2O_3 以及 TBAB 与 Bi_2O_3 质量比均为 3 : 1) 阻燃 PP 进行锥形量热仪分析,HRR 和 THR 曲线分别见图 2 和图 3。

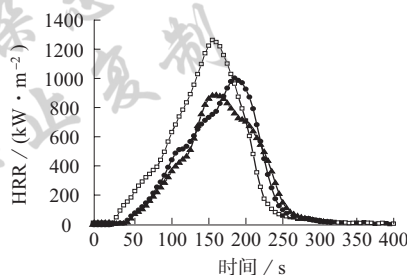


图 2 质量分数为 7% 的溴-锑和溴-铋阻燃 PP 的 HRR 曲线

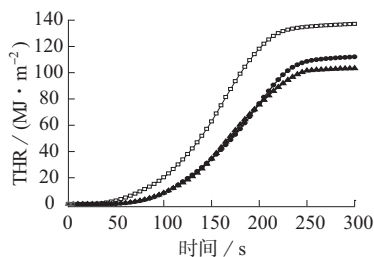


图 3 质量分数为 7% 的溴-锑和溴-铋阻燃 PP 的 THR 曲线

由图 2 和图 3 可以看出,试样点燃后,HRR 急剧上升,在 150 s 左右达到峰值,之后迅速下降,THR 则先急速升高,在 250 s 左右趋于稳定。添加阻燃剂后,PP 复合材料的 HRR 及其峰值、THR 均明显下降,其中纯 PP 的 HRR 峰值为 1263.3 kW/m^2 ,THR 为 137.1 MJ/m^2 ,而溴-锑阻燃 PP 的 HRR 峰值和 THR 分别为 1002.0 kW/m^2 和 112.1 MJ/m^2 ,溴-铋阻燃 PP 的 HRR 峰值和 THR 分别为 883.9 kW/m^2 和 103.4 MJ/m^2 。与纯 PP 相比,溴-锑阻燃 PP 的 HRR 峰值和 THR 分别下降了

20.68%和18.23%,而溴-铋阻燃PP的HRR峰值和THR分别下降了30.03%和24.58%。另外,阻燃剂的加入可以抑制材料的点燃,使PP的点燃时间增加,从而不同程度地提高材料的LOI。综上所述可以看出,溴-铋阻燃体系比溴-铈阻燃体系能更有效地降低材料的HRR峰值和THR并提高材料的LOI。

2.2 协效阻燃体系对PP生烟性能的影响

质量分数为7%的溴-铈和溴-铋阻燃PP的SPR曲线和TSR曲线分别见图4和图5。

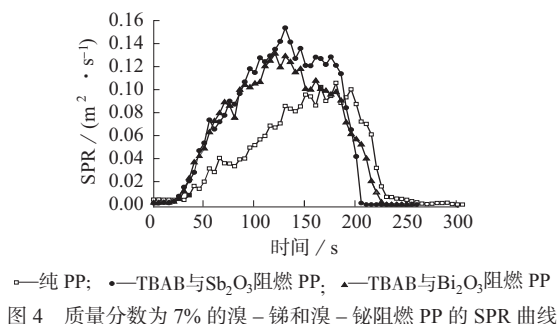


图4 质量分数为7%的溴-铈和溴-铋阻燃PP的SPR曲线

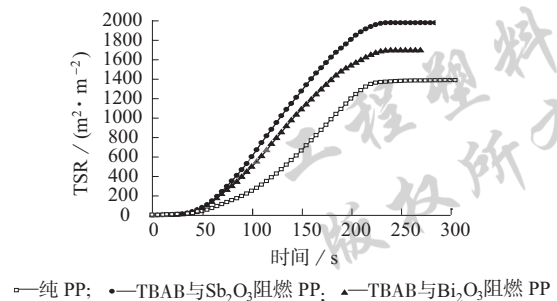


图5 质量分数为7%的溴-铈和溴-铋阻燃PP的TSR曲线

由图4和图5可以看出,试样的SPR曲线在点燃后便迅速上升达到峰值,随后急剧下降,TSR则先急速升高,在200 s左右趋于稳定,其中纯PP的SPR峰值为0.106 m²/s,TSR为1390.14 m²/m²,而溴-铈和溴-铋阻燃PP的SPR峰值分别为0.154 m²/s和0.131 m²/s,TSR分别为1980.35 m²/m²和1696.71 m²/m²。与纯PP相比,溴-铈和溴-铋阻燃PP的SPR峰值分别增加了45.28%和23.58%,TSR分别增加了42.46%和22.05%,其中溴-铋阻燃体系的SPR峰值和TSR相比于溴-铈阻燃体系分别下降了14.94%和14.32%,表明溴-铋阻燃体系相比于溴-铈阻燃体系具有较小的生烟量。此外,纯PP的SPR达到峰值的时间还明显低于溴-铈和溴-铋阻燃PP,这与溴-铈和溴-铋阻燃体系主要通过气相阻燃产生HBr来抑制PP分解产物的燃烧有关,溴-铈和溴-

铋阻燃体系使PP在分解初期的裂解产物不完全燃烧从而导致材料生烟量增加^[9],这点由阻燃PP的TTI明显增加便可以看出。值得注意的是,溴-铋阻燃体系可能类似于氯-铋阻燃体系存在凝聚相阻燃作用,在燃烧过程中释放出BiBr₃类似于BiCl₃能催化TBAB与PP的缩合,从而降低PP的热裂解速率,使材料的生烟量低于溴-铈阻燃PP^[10]。

2.3 协效阻燃体系对PP热稳定性的影响

图6为质量分数为7%的溴-铈和溴-铋阻燃PP的TG和DTG曲线。

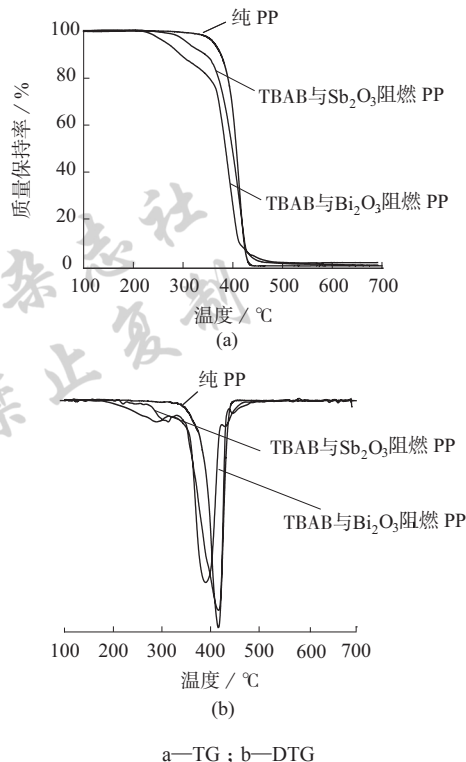


图6 质量分数为7%的溴-铈和溴-铋阻燃PP的TG和DTG曲线

由图6可以看出,纯PP和阻燃PP均分解完全,最终残余物的质量分数为0%。纯PP分解温度区间为360~450℃,初始分解温度为362.02℃,峰值分解温度为416℃,峰值质量损失速率(PMLR)为19.62%/min。而阻燃PP有两个主要失重阶段:第一阶段在280~360℃之间,主要为溴系阻燃剂的分解温度区间,其中溴-铈和溴-铋阻燃PP在该阶段的初始分解温度分别为286.69℃和247.61℃;第二阶段在360~450℃之间,主要为PP的分解温度区间,其中溴-铈和溴-铋阻燃PP在该阶段的初始分解温度分别为378.49℃和367.53℃,峰值分解温度分别为416.64℃和388.52℃,PMLR分别为18.13%/min和15.72%/min。由此可以看出,阻燃

剂的加入主要降低了PP的热裂解速率,这主要与溴系阻燃剂分解出的HBr能捕捉燃烧反应中的活性自由基并抑制气相链式反应,从而减缓PP的热分解和氧化分解有关。此外,溴-铋阻燃体系能使TBAB在较低温度下分解出HBr,即较早地挥发出HBr,从而可以更有效地抑制PP的燃烧,因此相比于溴-锑阻燃体系能更大程度的降低材料的HRR和THR并提高材料的LOI。从材料的分解特征看,溴-铋阻燃体系的阻燃和抑烟作用与PP热裂解速率明显降低有关。

3 结论

(1) TBAB-Sb₂O₃和TBAB-Bi₂O₃协效阻燃剂能明显地提高PP的阻燃性能,其中TBAB-Sb₂O₃和TBAB-Bi₂O₃的质量比为3:1时,协同阻燃效果最佳。溴-铋阻燃体系比溴-锑阻燃体系具有较高的协同效率,其中二者的SE值分别为4.32和3.96。与此相反,八溴醚的加入却增大了PP的SPR和TSR,其中溴-铋阻燃体系的SPR低于溴-锑阻燃体系。

(2) TBAB-Bi₂O₃在燃烧过程中相比于TBAB-Sb₂O₃能较早地释放出HBr,并更大程度地降低PP的热裂解速率,从而有效地抑制PP的裂解和燃烧,因此能更有效地提高溴系阻燃PP的LOI及降低HRR,THR,SPR和TSR。

参考文献

- [1] 张军,纪奎江,夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:120-126.
Zhang Jun, Ji Kuijiang, Xia Yanzhi. Polymer combustion and fire-retardant technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2005:120-126.
- [2] 颜龙,张军,徐志胜. 矿用PE-LD阻燃性及其阻燃评价方法相关性研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(11):78-81.
Yan Long, Zhang Jun, Xu Zhisheng. The flame retardancy and

correlations between the alcohol blow lamp test and other three fire tests of PE-LD used in mine[J]. Engineering Plastics Application, 2013,41(11):78-81.

- [3] 徐志胜,颜龙. 阻燃HDPE诸典型聚合物燃烧试验评价结果间相关性研究[J]. 中国安全科学学报,2014,24(11):66-71.
Xu Zhisheng, Yan Long. Study on correlations between measurements of typical fire tests for flame retarded high density polyethylene[J]. China Safety Science Journal, 2014, 24(11):66-71.
- [4] 颜龙,徐志胜. 无机填料对阻燃聚丙烯土工格栅阻燃性能的影响[J]. 工程塑料应用,2014,42(7):90-95.
Yan Long, Xu Zhisheng. Influence of fillers on flame retardancy of flame retarded polypropylene used for geo-grid[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7):90-95.
- [5] Bregoli L, Chiarini F, Gambarelli A, et al. Toxicity of antimony trioxide nanoparticles on human hematopoietic progenitor cells and comparison to cell lines[J]. Toxicology, 2009, 262(2):121-129.
- [6] Laoutid F, Bonnaud L I L, Alexandre M E L, et al. New prospects in flame retardant polymer materials:From fundamentals to nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering:R:Reports, 2009, 63(3):100-125.
- [7] 吴娜,刘国胜,苗贤,等. 氧化铋在膨胀阻燃聚丙烯体系中的催化协效作用[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(6):63-66.
Wu Na, Liu Guosheng, Miao Xian, et al. Effect of Bi₂O₃ on flame retardancy and properties of PP[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(6):63-66.
- [8] 夏纪勇,唐漠堂. 纳米超细氧化铋的制备及其在阻燃剂方面的应用前景[J]. 现代化工,2008(6):89-91.
Xia Jiyong, Tang Motang. Preparation of nano-sized or ultra-fine bismuth oxide and its future application in flame retardant[J]. Modern Chemical Industry, 2008(6):89-91.
- [9] 颜龙,徐志胜,张军. 滑石粉在聚丙烯阻燃土工格栅中的应用研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(1):107-111.
Yan Long, Xu Zhisheng, Zhang Jun. Research on the application of talc in flame retarded polypropylene used for geo-grid[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):107-111.
- [10] Charles A W, Alexander B. Fire retardancy of polymeric materials[M]. Boca Raton: CRC Press, 2009:86-87.

中印塑机“相亲大会”,中国企业将对印度市场发动攻势

由印度全印塑胶行业协会、中国塑料机械工业协会和西麦克国际展览有限责任公司三方联合主办,西麦克国际展览有限责任公司承办的中印塑料工业产能合作企业家对接会在广州召开。

我国塑料工业销售产值从2006年的216亿元增长到2014年的520亿元,年均增速为11.7%;利润总额从2006年的17.35亿元增长到2014年48亿元,年均增速为16.3%。截止至2014年,我国塑料机械工业的生产产量已经实现连

续14年位居世界第一,是名副其实的世界塑料机械生产大国、消费大国和出口大国,在全球塑机市场具有举足轻重的地位。

近几年,印度塑料行业发展迅速,市场体量巨大。2015年2月份,印度塑料展基金委员会发布的“2013~2017印度塑料行业报告”称,至2018年,印度对主要聚合物的需求量预计将升至1650万t;至2020年,印度的塑料年消费量将超过2000万t,成为全球第三大塑料市场。同时,印度塑胶机械的生产能力严重不足,无法满足本地市场的需求,因而印度市场对塑料机械的需求量十分巨大。(工程塑料网)