

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.019

海泡石对聚丙烯复合材料的协效阻燃作用研究^{*}

闫永岗, 韦平, 王仕峰, 李志
(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 将海泡石(SEP)添加到膨胀阻燃聚丙烯(PP)复合材料中,考察了SEP对该体系的协效阻燃作用。结果表明,SEP的加入使PP复合材料的极限氧指数明显提高,且通过UL94垂直燃烧V-0级测试;热重分析测试表明,SEP明显提高了PP复合材料的热稳定性;锥形量热仪测试发现,SEP的引入明显降低了复合材料的热释放速率及产烟量。加入少量海泡石能减少膨胀阻燃剂的用量,明显改善阻燃复合材料的吸湿性能。

关键词: 聚丙烯; 阻燃; 海泡石

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0080-04

Study on Synergistic Effect of Sepiolite on Intumescent Flame Retardant Polypropylene System

Yan Yonggang, Wei Ping, Wang Shifeng, Li Zhi

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract : Sepiolite was added to the intumescent flame-retardant polypropylene(PP) and the synergistic effect of sepiolite was studied. The results show that LOI of PP composites is significantly improved and the composites can pass UL94 V-0 by the introduction of sepiolite ; TGA tests show that the system significantly improves the thermal stability of PP composites. Cone calorimeter (CONE) tests show that the introduction of sepiolite significantly reduces the rate of heat release and smoke production of composites. Reducing the amount of APP-PER by adding small amount of sepiolite can significantly improve hygroscopicity of composites.

Keywords : polypropylene ; flame retardant ; sepiolite

聚丙烯(PP)是五大通用塑料之一,广泛应用于电器、建筑、汽车等工业领域。但是,PP极易燃烧,限制了其应用,提高PP的阻燃性能成为一直以来的主要问题之一。常用的阻燃剂主要有卤素阻燃剂、金属氢氧化物、膨胀型阻燃剂。卤素阻燃剂在燃烧过程中产生的气体对环境造成大的影响;而金属氢氧化物,需要的添加量很大(高达50%~60%),往往损害材料的力学性能;膨胀性阻燃剂(IFR)是新发展的一类阻燃剂,在燃烧过程中低烟、低毒,添加量适中,但因其易吸潮而引起了工业界和学术界的高度重视,目前主要采用外加添加剂或改变膨胀阻燃剂成分来改善体系的吸潮问题。

海泡石(SEP)是一种具有层链状结构的含水富镁硅酸盐粘土矿物,收缩率低、可塑性好、比表面积大、吸附性强,还具有隔热、绝缘、抗腐蚀、抗辐射及热稳定等性能。

聚酰胺(PA)6作为一个成炭性较高的聚合物,可与IFR配合使用,提高阻燃材料的成炭率,笔者拟以SEP为阻燃协效剂,PA6为成炭剂,研究海泡

石对膨胀阻燃PP复合材料的协效阻燃作用。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:F401,中国石化扬子石油化工有限公司;

PA6:金发科技股份有限公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH):MAH含量1.0%,上海日之升新技术发展有限公司;

SEP:河南省内乡县兴源海泡石开发有限公司;

聚磷酸铵(APP):中国石油化工集团上海高桥石化分公司;

季戊四醇(PER):中国石油化工集团上海高桥石化分公司;

抗氧剂1010:CAS 6683-19-8,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

氧指数仪:HC-2C型,南京江宁区分析仪器厂;

^{*} 国家自然科学基金项目(51173106)

联系人:韦平,副教授,主要从事阻燃高分子材料研究

收稿日期:2014-02-26

垂直燃烧测试仪: CZF-3 型,南京江宁区分析仪器厂;

哈 克 转 矩 流 变 仪: Rheocord 90 型,德 国 HAAKE 公司;

平板硫化机: XLB-D 型,浙江湖州宏图机械有限公司;

热重分析 (TGA) 仪: TA Q5000IR 型,美国 TA 公司;

锥形量热仪: 英国 PL 公司。

1.3 试样制备

将 PP, APP, PER, SEP 在 80℃鼓风干燥箱中预先干燥 10 h,然后按表 1 配方进行称量,而后在哈克转矩流变仪中进行熔融共混,共混时间为 10 min,温度为 200℃,转速为 60 r/min,最后在平板硫化机上于 200℃压片,制成所需尺寸的样条。

表 1 试样配方

试样	PP	PP-g-MAH	APP-PER ¹⁾	PA6	SEP
PP	100				
PP1	61	10	19	8	2
PP2	61	10	21	8	

注: 1)APP 与 PER 质量比为 3 / 1。

1.4 性能测试及表征

极限氧指数 (LOI) 按 ASTM D2863-2013 测试;

垂直燃烧等级按 ASTM D3801-2010 测试;

TGA : N₂ 氛围,温度范围为室温至 700℃,加热速率为 10℃ / min ;

CONE 按 ISO5660 测试,热通量为 50 kW / m²。

2 结果与讨论

2.1 SEP 对复合材料阻燃性能的影响

表 2 示出不同配方试样的阻燃性能。由表 2 可看出, PP1 试样能过 V-0 级,并且 LOI 达 31%; PP2 试样的 LOI 尽管也不低,但达不到 V-0 级。这表明少量 SEP 的加入可有效改善含 IFR 的 PP 复合材料的阻燃性能。和 PP2 体系相比, PP1 体系的 APP-PER 用量降低,改善了膨胀阻燃 PP 复合材料的吸潮性能。

表 2 复合材料的阻燃性能

试样	UL-94	LOI / %
PP	NR	17
PP1	V-0	31
PP2	NR	30

2.2 SEP 对复合材料热稳定性的影响

表 3 示出 PP 及其复合材料的热稳定性数据。

从表 3 可以看出,与纯 PP 相比,含有阻燃剂的 PP 复合材料的起始分解温度 $T_{initial}$ 降低,这主要是以下原因: ① PER 的热平衡转换 (190℃); ② PER, PA6 的熔融以及 APP 的晶相转变 (253℃); ③ APP 的热分解以及 PER 的酯化反应,并释放出水和氨气 (307℃)^[2-3]。复合材料的最大分解温度 T_{max} 提高,说明其热稳定性提高。PP1 与 PP2 相比,明显地提高了材料的残炭率,且温度不同,残炭率提高的程度不同,500℃时增幅为 12.8%,而 700℃时增幅达 37.4%。可以看出,温度越高,SEP 的效果越明显,说明 SEP 是有助于催化成炭的,这可能与 SEP 较大的比表面积、多孔结构有关。

表 3 PP 及其复合材料的热重数据

试样	$T_{initial}^{1)} / ^\circ\text{C}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	残炭率 / %		
			500℃	600℃	700℃
PP	427	470	2.6	2.6	2.6
PP1	343	486	15.9	12.9	12.5
PP2	330	490	14.1	9.6	9.1

注: 1) $T_{initial}$ 起始分解温度,即失重 5% 时所对应的温度。

为了进一步考察材料的热稳定性,常用积分过程分解温度 (IPDT)^[4] 来表示,它是通过计算实验起始及终止温度之间 TGA 曲线的积累值来描述待测样品的热稳定性性能。计算公式如下:

$$IPDT=A^*K^*(T_f-T_i)+T_i$$

$$A^*=(S_1+S_2)/(S_1+S_2+S_3)$$

$$K^*=(S_1+S_2)/S_1$$

式中: T_f 为结束温度, T_i 为起始温度, S_1, S_2, S_3 为曲线面积,如图 1 所示。

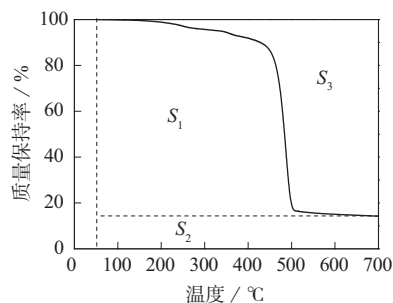


图 1 IPDT 方程中 S_1, S_2, S_3 示意图

图 2 为 PP 及其复合材料的 IPDT 图。与纯 PP 相比, PP 复合材料的 IPDT 有了很大提高,表明阻燃剂的引入对 PP 热稳定性的提高大有裨益。2% 的 SEP 取代部分 APP-PER 后, PP 复合材料的热 IPDT 提高了 36.4℃,说明 SEP 能提高材料的热稳定性。

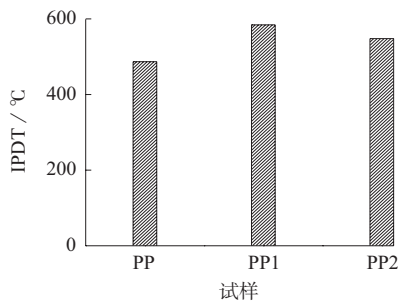


图 2 PP 及其复合材料的 IPDT 图

2.3 SEP 对复合材料燃烧行为的影响

锥形量热仪用来评估燃烧反应及燃烧参数^[5-9],可以用来鉴别 SEP 在 PP 复合材料燃烧成炭过程中所起到的作用。

热释放速率 (HRR) 被认为是用来表征燃烧的最重要的参数^[10],复合材料的 HRR 曲线见图 3。从图 3 可以看出,纯 PP 点燃后很容易燃烧,热释放速率峰值 (PHRR) 为 984.6 kW/m²。而对于复合材料,PHRR 降低幅度非常大。复合材料中 HRR 曲线有 2~3 个峰是由于炭层结构的坍塌而导致气体溢出造成的^[11]。第一个 PHRR 主要发生在膨胀炭层前,形成的炭阻止了传热和传质,因此降低了 HRR。PHRR 的再次出现主要是因为膨胀炭层的破裂。实验结果表明,SEP 可以有效地降低热释放速率,从而提高材料的热稳定性。

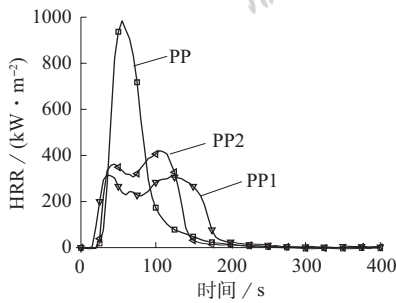


图 3 复合材料的 HRR 曲线

烟是火灾中致死的主要原因之一,所以要尽量减小材料的产烟速率 (SPR)。图 4 示出 PP 及其复合材料的 SPR 数据。由图 4 可看出,复合材料的 SPR 要低于纯 PP,PP1 的 SPR 低于 PP2。相关锥形量热数据如表 4 所示。

3 结论

(1)SEP 与 APP-PER 膨胀阻燃体系有较好的阻燃协效作用,有助于体系的催化成炭。TGA 测试结果表明,少量 SEP 的引入增加了残留物的含量,提高了 PP 复合材料的热稳定性;和传统的膨胀阻燃

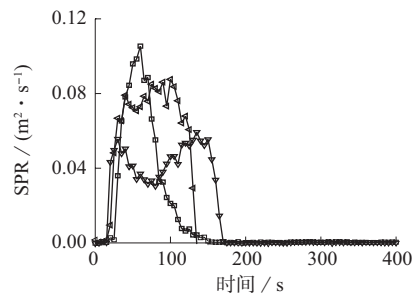


图 4 复合材料的 SPR 随时间的变化

表 4 PP 及其复合材料的锥形量热数据¹⁾

项目	PP	PP1	PP2
PHRR ₁ /(kW·m ⁻²)	984.6	315.6	362.1
TPHRR ₁ /s	55	35	45
PHRR ₂ /(kW·m ⁻²)		308.8	420.9
TPHRR ₂ /s		121	105
HRR 均值/(kW·m ⁻²)	128.8	109.7	105.2
TTI/s	19	14	18
THR/(MJ·m ⁻²)	49.4	42.2	40.0
TSR/(m ² ·m ⁻²)	602.0	744.9	900.8
TSP/(m ²)	5.32	6.58	7.96
PMLR/(g·s ⁻¹)	0.018	0.070	0.107

注: 1)PHRR 为热释放速率峰值; TPHRR 为达到 PHRR 时的时间; TTI 为点燃时间; THR 为总的热释放速率; TSR 为总的产烟速率; TSP 为总的产烟量; PMLR 为质量损失速率峰值。

体系相比,加入少量 SEP 能减少 APP-PER 的用量,使 PP 阻燃复合材料明显改善吸湿性能。

(2)锥形量热测试发现,添加一定膨胀型阻燃剂可以大大降低材料的热释放速率峰值,而添加少量 SEP 后进一步降低热释放速率峰值,并且降低了有毒气体的生成量。

参考文献

- [1] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, et al. Recent advances for intumescent polymers[J]. Macromol Mater Eng, 2004, 289:499-511.
- [2] Chen Y, Wang Q. Reaction of melamine phosphate with pentaerythritol and its products for flame retardation of polypropylene[J]. Polymer for Advanced Technologies, 2007, 18(8):587-600.
- [3] Castrovinci A, Camino G, et al. Ammonium polyphosphate-aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene-styrene block copolymer[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(9):2023-2033.
- [4] Doyle C D. Estimating thermal stability of experimental polymer by empirical thermogravimetric analysis[J]. Analytical Chemistry, 1961, 33(1):77-9.
- [5] Morgan A B, Bundy M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics[J]. Fire Mater, 2007, 31:257-283.

- [6] Siat C, Bras M L, Bourbigot S. Combustion behaviour of ethylene vinyl acetate copolymer-based intumescent formulations using oxygen consumption calorimetry[J]. Fire Mater, 1998, 22:119-128.
- [7] Schartel B, Hull T R. Development of fire-retarded materials interpretation of cone calorimeter data[J]. Fire Mater, 2007, 31:327-354.
- [8] Gallina G, Bravin E, Badalucco C, et al. Application of cone calorimeter for the assessment of class of flame retardants for polypropylene[J]. Fire Mater, 1998, 22:15-18.
- [9] Wang D Y, Liu Y, Wang Y Z, et al. Fire retardancy of a reactively extruded intumescent flame retardant polyethylene system enhanced by metal chelates[J]. Polym Degrad Stab, 2007, 92:1 592-1 598.
- [10] Elliot P J, Whiteley R H. A cone calorimeter test for the measurement of flammability properties of insulated wire[J]. Polym Degrad Stab, 1999, 64:577-584.
- [11] Wang X Y, Li Y, Liao W W, et al. A new intumescent flame-retardant: Preparation, surface modification, and its application in polypropylene[J]. Polym Adv Technol, 2008, 19:1 055-1 051.

低碳经济时代塑料家具将迎来春天

我国对欧盟及美国出口的家具占家具总出口额的 54%。然而,下述绿色壁垒的产生对中国家具生产企业造成了巨大的影响,其一:美国于 2011 年 7 月 1 日起实施《复合木制品甲醛标准法案》,严格限制了在全美销售和批发的木制品甲醛释放量,是目前全球对甲醛释放量最严苛的标准;其二:2013 年 3 月 3 日欧盟强制实施“木材及木制品规例和新环保设计指令”,该指令要求今后出口欧盟的木材生产加工销售链条上的所有厂商,都必须获得 FSC(森林认证)的“身份证”,然而,企业获得 FSC 认证并不容易,目前,全世界获得认证的木材大约只有 10%,而中国市场上能够获得认证的木材还不到 1%,也就是说一旦产品中的某一零部件无法达标,那么整件产品将无法进入欧洲市场。

面对上述壁垒,企业必须投入大量资金和人力进行技术改造,改善环境质量,同时还将增加有关的检验、测试、认证和公关等手续以及其它相关费用,企业出口产品的成本将大幅上升;再加上国内原材料价格上涨、劳动力成本增加、人民币升值等多重压力,中国家具企业正面临着销售寒冬。

对此,检验检疫部门建议相关企业:加快转型升级,优化产业结构,提升产品核心竞争力;多创新,打造自主知识产权品牌;走绿色环保的产业路线;调整部分供应商以及重新选择符合认证要求的原材料。比如发展塑料家具就是比较好的一种选择。

塑料家具比起木材制成的家具,可塑性极强,可以加工成任何形状,同时它色彩丰富,与其它家具巧妙搭配,可以起到美化居室的作用。最重要的是塑料家具可以回收利用,能最大限度地减少对环境的污染,这一点对于重视环境保护与生存质量的现代人来说,无疑是一大优势,因此越来越受到家具、设计者与制造者的重视。塑料家具代表的不仅仅是廉价,还有独特、高雅的品位与崭新的生活情趣,从近几年来米兰国际家具展上可以感觉到塑料家具潮流的回归,塑料家具必将在我国家具市场大放光芒。

在人们大量追求红木、真皮的时候,塑料这种名不见经传的材料被推上舞台,至少说明一个问题,低碳经济的触角已经渗透到各行各业,这是大环境所趋。

家具既是物质产品又是艺术创作,从简单的生活必需品,到兼备美化生活环境的作用,家具渐渐在人们生活中充

当着重要的角色。正如塑料家具,以其多种多样的外观和无比实用的性质而在市场上广泛应用,虽然市场的需求不断变化和提高,但是只要一切从为人们提供便利出发,在保证产品质量的同时不断研发新功能,就能被市场选中,就能拥有温暖灿烂的春天,就能拥有更多的发展机会。(慧聪网)

墨西哥汽车行业继续推动注塑机销售

克劳斯玛菲集团近日称已向墨西哥一家管道制造商出售了一台其最大的 PVC 注塑机。

在墨西哥瓜达拉哈拉举行的 Plásticos 贸易展上,克劳斯玛菲全资子公司 de México S de R L de CV 总经理 Emilio López 及销售总监 Michel Soto 接受了媒体采访。

据其所述,这台机器的锁模力达 1300 t,在 1 月初就已经售出,“我们希望在 5 个月内能够完成交付。”

López 在接受采访时表示,今年第一季度,克劳斯玛菲在墨西哥的销售疯狂增长。

恩格尔集团对墨西哥市场的表现也同样持乐观态度。集团墨西哥运营中心的 Moreno 表示:“今年以及明年墨西哥汽车行业将会大幅推动恩格尔的业绩。”他指出,在墨西哥,恩格尔至少 60% 的业务来自汽车行业。

据 Moreno 称,恩格尔制造的注塑机锁模力最高至 4000 t,“我们有一些机器已经在墨西哥成功出售。”

(塑新网)

新型生物基乙烯生产技术研发成功

道达尔集团日前宣布,公司已携手 IFP Energies 及 Axens 两大战略合作伙伴成功研发出一种新型生物基乙烯生产技术。

这项名为 Atol 的生产技术能够成功从生物乙醇中制取乙烯。研发人员称,该技术的最大亮点在于其高性能催化配方,能够适用于多种不同的生物基原材料,这在很大程度上降低了成本支出。另外,新技术还可与下游现有聚合设备完美结合,在无需改性的情况下生产出 PE, PS, PET, PVC 及 ABS 塑料。

Axens 高级副总裁 Christian Dupraz 表示,Atol 技术的成功问世将会更好地满足塑料市场对可再生原料日益增长的需求,同时将有效提高乙烯行业生产速度。道达尔方面则表示,有了成功的先例,三家公司日后还会继续合作,进一步探索其它烯烃单体生物法制取方案。(慧聪网)