

烷基次膦酸盐在 PET 材料中的阻燃性能

梁炜浩 (广东金榜塑料包装有限公司, 广东 佛山 528300)

摘要: 以二乙基次膦酸铝 (ADP) 和锌 (ZDP) 为阻燃剂, 制备了 PET 阻燃材料。通过极限氧指数 (LOI) 和垂直燃烧试验 (UL-94) 分析了材料的阻燃性能。采用热重分析 (TGA) 研究了材料的热降解行为和炭化性能。采用锥形量热法 (Cone) 研究了煤焦残渣的燃烧行为和形貌。

关键词: 二乙基次膦酸铝; 二乙基次膦酸锌; PET; 烷基次膦酸盐

0 引言

(PET) 聚对苯二甲酸乙二酯是一种富含饱和脂肪的聚酯, 具有优异的抗蠕变和摩擦性能, 化纤、片材、薄膜等广泛应用。但是 PET 容易燃烧, 燃烧过程中产生大量液滴其应用非常有限。因此, PET 的阻燃改性对于扩大其应用范围特别重要。

1 概况

近年来, 由于无卤阻燃剂燃烧过程中的致癌性及其对环境的重大影响, 对其进行了越来越多的研究。对 PET/ 环三磷腈精 / 有机硅复合材料的燃烧强度和液滴强度进行了研究。其中, 环三磷腈为六 (羟甲基二氧苯基), 环三磷腈 (pn6), 硅树脂为甲基硅氧烷多酚 (2- 苯丙胺)。结果表明 pn6 和 pppms 可促进 PET 燃烧过程中形成碳层, 形成的碳层致密稳定, 能有效抑制液滴的形成。ADP 与纳米 sb2o3 的协同作用能有效提高 PET 的阻燃性能。当阻燃剂用量为 10%, 即 ADP 与纳米 sb2o3 的比例为 8:2 时, PET 复合材料可达到 33.6%LOI 值, UL-94 可达到 V-0 级, 材料在燃烧过程中不产生液滴。

高效、绿色、无卤阻燃剂是烷基次膦酸酯的特性, 不仅高效率阻燃, 烷基化反应是一种高效的绿色无卤阻燃剂, 不仅在点火方面有效, 而且对材料的力学性能影响不大。此外, 金属阳离子 (锌、铝等) 在烷基次膦酸中存在, 可减少阻燃剂造成的挥发损失和环境污染, 并具有良好的抑烟效果。

目前, 对不同类型的金属亚次膦酸阻燃剂的协同阻燃效应的研究较少。先前的实验研究表明, ADP 具有较高的阻燃性能, 当 ADP 的用量大于 8% 时, PET 材料可以达到 UL-94, 为了获得更好的阻燃效果, 采用 ADP 和 ZDP 的复合材料进行阻燃反应, 总用量确定为 12%。以二乙基亚膦酸铝 (ADP) 和二乙基亚膦酸锌 (ZDP) 为阻燃剂对 pet 进行改性。讨论了不同配比的 ADP 和 ZDP 的对 PET 的阻燃性、热稳定性、燃烧性能、炭化性能和力学性能的影响。

2 烷基次膦酸盐的主要合成方法

有多种合成次膦酸烷基酯阻燃剂的方法, 包括格氏试剂、三氯化铝催化、金属络合物催化自由基加成法。每种方法都有其优缺点。格氏试剂广泛应用于化工生产中, 该方法具有操作简单、收率高、纯度高优点, 在生产过程中烷基次膦酸铝催化剂广泛用于工业生产, 但具有很强的腐蚀性, 对生产设备很高的要求。同时, 由于次膦酸烷基酯收率低, 产品收率高; 反应条件温和的金属络合物催化加成法, 高转化率, 方便产品纯化, 高催化剂效率, 可重复使用。

3 实验部分

3.1 PET 制备阻燃材料

在 120℃ 下将 PET 颗粒、ADP 和 ZDP 干燥 12h, 然后按不同比例与 ADP 混合。使用双螺杆挤出机将挤出造粒至 265℃。干燥后, 通过注塑机将颗粒注射到标准条性能测试。

3.2 测试和表征

极限氧指数 (LOI): 按 GB/T2406.2 试验, 辐照强度为 50kW/m²; TG 测试: 在 N₂ 气氛下, 以升温速率 20℃ /min, 材料从 40℃ -650℃ 得到曲线 TG 和 DTG; 燃烧液滴的形态表征: 材料将在垂直燃烧试验中的燃烧液滴收集在培养皿中, 阻燃剂观察对材料影响阻燃性能; 力学性能试验: 按 GB/T1040 标准试样。

4 结果与讨论

4.1 不同材料阻燃 ADP/ZDP 比对性能的影响

PET 燃烧实验的结果来自于 LOI 值和燃烧垂直水平。材料纯 PET 的 LOI 值为 27.4%, 原因是 PET 融合材料的流动性提高。LOI 值测试过程中, 点燃样条后大量的熔滴产生, 从而去除了大部分热量。当氧气浓度不足以使 PET 正确燃烧时, 火焰逐渐熄灭。随着 ADP 和 ZDP 的加入, 由于 ZDP 在 PET 燃烧过程中产生大量碳从而分离氧气和热辐射的能力以及 ADP 有效终止燃烧链反应的能力的综合影响, 材料 LOI 值大大提高。

4.2 材料燃烧 ADP/ZDP 比率对滴落形态的影响

图 1 是用 PET 材料燃烧的 SEM 图, 其比例因 ADP 或 ZDP 而异。如图 1 所示, 当 ZDP 比例较高时, 可以观察到 PET 燃烧液滴表面可见的碳层结构, 其碳含量较高, 主要由非燃料碳层组成, 纯 PET 燃烧避免了产生的高温熔化风险。随着 ZDP 比例下降, 滴面的碳含量下降, 碳含量滴落物下降燃烧 8# 配方 PET 材料时产生含有较固化的熔解材料, 由于溶解材料的粘附, 高温燃烧等危险可能会造成。但是, 如表 1 所示, 随着 ZDP 比例的降低, 材料的阻燃性能也随之提高。

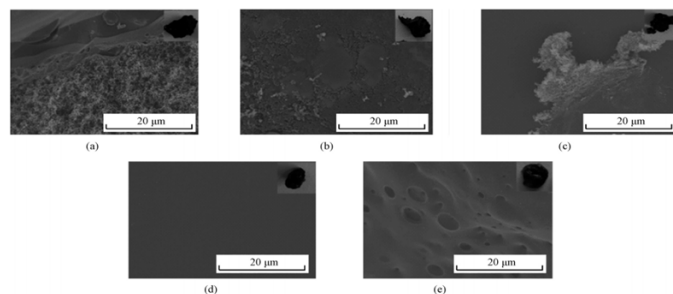


图 1 不同 ADP/ZDP 配比的 PET 材料燃烧滴落物的 SEM 图

4.3 研究了 ADP/ZDP 燃烧性能比的影响

在此基础上,研究了在类似燃烧条件下具有良好阻燃性能的样品 7 和 8 号的燃烧性能。在添加了 ADP 和 ZDP 之后,燃烧速率峰值降低,材料的放热量明显降低,指定添加阻燃剂后材质的燃烧强度显着降低。样品 7 的放热率峰值最小。由于 ZDP 含量高,在燃烧过程中,材料可以迅速形成大量碳,减轻热辐射对 PET 基材的影响,延缓材料的燃烧过程,PET 烟气的排放速率达到最大值,峰值明显,这说明引燃发生后添加 ZDP 和 ADP 后,峰值向左移动,这是因为阻燃剂可以在与燃烧相匹配时促进碳材料的燃烧并形成大量粉煤灰复合烟气。其中,8 号样品的废气排放率最高,原因是 ADP 抑制材料燃烧导致材料燃烧不足,产生大量 CO 气体,使烟气分离气相碳层。

4.4 研究了配比 ADP/ZDP 材料热稳定性的影响

结果表明,材料的初始分解温度随 ADP/ZDP 比的增加而升高,残余碳随 ADP 比的增加而增加;当 ZDP 比较高时,残余碳含量仍低于 pet。普拉原因是材料中的 ADP 与 pet 的降解产物发生反应,形成磷酸铝,ZDP 的热分解过程中,部分 ZDP 的分解方式与 ADP 相同,生成磷酸锌,但部分

(上接第 223 页)

- [2] S. A. Stern,V. M. Shah,B. J. Hardy.Structure-permeability relationships in silicone polymers[J].Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics,1987,25(6):1263-1298.
- [3] W.J. Ward III,W.R. Browall,R.M. Salemme.Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes[J]. Journal of Membrane Science,1976,1(1):99-108.
- [4] Li Tingting,Liu Xiaoqing,Jiang Yanhua,et al.Bio-based shape memory epoxy resin synthesized from rosin acid[J].Iranian polymer journal,2016,25(11).
- [5] Dai Xiyang,Zhang Yinyu,Gao Lina,et al.A Mechanically Strong, Highly Stable, Thermoplastic, and Self-Healable Supramolecular Polymer Hydrogel[J].Advanced Materials,

(上接第 222 页)时,油管将发热,加热油管内的流体;绝缘油管连接上下油管,绝缘抽油杆连接光杆及下部抽油杆,保证地面设备与地下带电油管的绝缘安全;油管扶正器安装于油管上,保证了油管与套管隔离。

3.6 作业时率方面

通过提高作业井的作业时率,也就相应提高油井的采油时率。一是建立好油井维护作业库。将待维护作业油井分为三批,产量 0.4t 以上的非杆卡井或产量 0.8t 以上的杆卡井划分为第一批;产量 0.2-0.3 之间的非杆卡井、产量 0.4-0.8t 之间的杆卡井划分为第二批;产量 0.3 以下的杆卡井、0.1t 的非杆卡井划分为第三批。二是加快运行节奏,协调各部门,确保作业机组高效运行。作业前,利用信息化预警及时发现异常油井并判断,提前做好井场道路,出好油井维护设计。作业后,低压部分改用法兰连接,减少动火连井口工作量,保证油井及时开抽。三是利用小改小革解决大问题。针对炮弹销子锈死,需要移游梁导致的误工,清河经理部设计了炮弹销子液压取出器,摆驴头时间与移游梁相比大幅缩短。

ZDP 直接在相气中挥发。因此,当 ZDP 比例较高时,材料的热失重率会降低或增加。分解速率的峰值移动,结果表明,ADP 和 ZDP 的加入提高了材料的热稳定性,热分解速率随 ADP 比例的增加而降低。

综上所述,当 ADP 和 ZDP 含量分别为 8.4% 时,PET 阻燃材料的 LOI 值为 37.2%,UL94 级可达到 V-0 级。燃烧滴落物具有较高的碳化程度和较高的热释放速率,热稳定性试验表明,ADP 和 ZDP 能有效提高 PET 的初始热分解温度。降低 PET 的热分解速率,提高 PET 的热稳定性。

参考文献:

- [1] 杨鹏利.PET 工程塑料用无卤阻燃剂研究进展[J].上海塑料,2018(1):1-4.
- [2] 刘长振.阻燃增强 PET 工程塑料的研制[J].工程塑料应用,2019,35(4):4-6.
- [3] 李春.环境友好 PET 阻燃技术的研究进展[J].材料导报,2019,28(1):115-118.
- [4] 陈嘉延.苯酰亚胺结构对 PET 阻燃抗熔滴及抑烟的贡献[J].高分子学报,2019(7):1207-1214.

2015,27(23).

- [6] Stricher A. M.,Rinaldi R. G.,Barres C.,et al.How I met your elastomers: from network topology to mechanical behaviours of conventional silicone materials[J].RSC Advances,2015,5(66).
- [7] Kaith B. S.,Jindal Rajeev,Sharma Rachna.Synthesis of a Gum rosin alcohol-poly(acrylamide) based adsorbent and its application in removal of malachite green dye from waste water[J].RSC Advances,2015,5(54).

作者简介:

张涛(1984-),男,汉族,山东枣庄人,硕士研究生,高校讲师,研究方向:化工、材料科学。

4 结论

①引进钨合金抽油杆和 PE 半包覆抽油杆,对短期抽油杆腐蚀失效井进行治理,跟踪应用效果;

②针对内衬油管丝扣腐蚀,加大内衬油管入井作业监督管理和考核,调研新型密封材料,确保丝扣与接箍之间密封更加紧密。普通油管方面,开展小直径油管接箍性能评价试验,并制作 73mm 内衬油管;

③针对砂卡砂埋井,采取合适的防砂方式,不断合理优化油井生产参数;

④针对抽油泵失效,加大刮垢深井泵的应用,同时利用弱酸进行除垢洗井;

⑤针对油稠普通维护作业无法恢复的油井,继续开展自偿式强制加药装置应用,特稠油井引进油管电加热技术。

作者简介:

李亮(1981-),男,大学文化程度,工程师,现就职于中国石油化工股份有限公司江汉油田分公司物资供应中心。