

硼酸锌对膨胀阻燃聚甲醛的协效阻燃分析

张 醒 (唐山中浩化工有限公司, 河北 唐山 063611)

摘要: 硼酸锌 (ZB) 对聚甲醛 (POM) 具有阻燃作用, 可以提高 POM 使用的安全性, 对其进行研究具有重要意义。基于此, 本文将以试验的方式对膨胀阻燃剂 (IFR) 进行分析, 以 ZB-IFR 复合阻燃作为研究对象, 使材料的阻燃能力能够得到进一步增强。在研究内容方面, 包括阻燃性能、热稳定性等, 需要全面地对协助阻燃进行分析, 使 ZB 能够更好地发挥阻燃特性。

关键词: 硼酸锌; 聚甲醛; 膨胀阻燃剂; 协效阻燃

0 引言

聚甲醛具有较强的热塑性, 但阻燃性能却较差, 在很大程度上限制了该材料的使用。为了提高 POM 的阻燃能力, 需要对膨胀阻燃剂进行研发, 以硼酸锌作为主要材料, 使 POM 具有良好的协助阻燃效果, 增强 POM 的应用范围, 使其更加地具有应用价值。ZB-IFR 具有较强的阻燃效果, 可以满足 POM 的阻燃条件, 使其能够正常进行应用。

1 试验准备

1.1 原料和仪器

试验材料包括 POM、APP、MEL、PER、ZB 等。

试验仪器包括密炼机、注射成型机、拉力测试仪、LOI测定仪、水平垂直燃烧测定仪 (UL-94)。热重分析仪。扫描电子显微镜、X 射线衍射、锥形量热仪、热重-红外联用仪等^[1]。

1.2 阻燃 POM 复合材料制备

POM 材料组成: $m_{\text{POM}}:m_{\text{ZB-IFR}}=70:30$, 其中 IFR 比例组成为: $m_{\text{APP}}:m_{\text{MEL}}:m_{\text{PER}}=8:4:3$ 。试验前, 需要严格按照比例进行材料配制, 并且需要将材料在 85℃ 的环境下进行干燥, 对材料中的水分进行控制。干燥后的材料需要在 165℃ 左右的环境下进行塑性, 使试验材料具有良好的状态。

2 结果与分析

2.1 ZB-IFR/POM 复合材料阻燃性能

以 ZB 含量作为变量, 采用递增的方式进行试验, 测试 ZB-IFR 对 POM 的阻燃性能。ZB 含量分别为 0%、0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、1.0%、2.0%、5.0%、10.0%, 测试得到 LOI 结果分别为 43.2%、44.3%、48.6%、51.4%、53.6%、55.7%, 51.2%、40.3%、29.1%。试验起始条件, ZB 的含量为 0, 逐渐增加 ZB 的含量进行测试, LOI 呈现先增加后减小的趋势, 并且变化趋势较为明显。阻燃性能需要通过 ZB 与 IFR 的协效作用进行评定, 为此, 可以通过 UL-94 燃烧等级方式对协效阻燃作用进行衡量, 在上述试验中, 9 组试验对应的燃烧等级分别为 No、No、V-2、V-1、V-1、V-0、V-0、No、No。其中, No 代表无燃烧等级, V-2 至 V-0

表示燃烧等级逐渐递减。通过上述试验, 可以得到以下结论: 第一, ZB-IFR 对 POM 具有阻燃效果, 阻燃效果最高可以达到 V-2 等级。第二, 燃烧等级具有逐渐降低的趋势, 直至无等级的现象出现。引起该现象的原因如下: IFR 具有阻燃作用, 而 ZB 具有协效阻燃作用, 随着 ZB 含量的增加, 相对地 IFR 含量将减少, 进而使阻燃性能降低。

2.2 阻燃体系的分散性测试

为了进一步对 POM 阻燃性能进行探究, 需要对阻燃体系进行分散性测试, 试验方法如下: 选择 ZB 含量为 0%、0.3%、1.0%、5.0% 的 ZB-IFR 进行试验, 将其作为试验的样本, 对其表征状态进行分析。经过测量可以得到对应的表征信息, 形成 SEM 表征图, 对其进行观察便可以对阻燃体系进行判断。对 SEM 表征图进行分析可以得到如下结论: 第一, ZB/IFR 在 POM 中呈现均匀分布状态, 说明阻燃作用较为均衡, 不会造成局部阻燃效果不均衡的现象发生, 进而使阻燃效率能够得到充分地保证。第二, POM 采用密炼法制备, 制备过程中容易产生气泡, 将会对阻燃效果造成一定的影响, 使阻燃效率下降, 进而使 ZB-IFR 的分散性较差。第三, 密炼法需要在高温体系下进行制备, 将会导致 IFR、POM 发生分解现象, 使阻燃性能在一定程度上下降。因此, 保障 ZB-IFR 在 POM 中呈现均匀分布状态非常重要, 并且需要减少气泡的生成, 这样可以充分地保障 ZB-IFR 的阻燃效果^[2]。

2.3 ZB-IFR/POM 复合材料热稳定性

ZB-IFR 可以提高 POM 的热稳定性, 使其可以在高温环境下进行制备, 防止 POM 发生分解。为了对 ZB-IFR/POM 热稳定性进行探析, 需要以温度为变量进行试验, 具体试验方法如下: 选择 ZB 含量为 0%、0.3%、1.0%、5.0% 的 ZB-IFR 进行试验, 试验温度分别在 600℃、800℃。试验结束后对含炭量进行测量, 得到如下试验结果: 600℃ 条件: 14.83%、15.45%、17.18%、18.42%; 800℃ 条件: 7.68%、11.12%、13.38%、14.22%。由上述数据可以得到以下结论: 第一, 在相同温度条件下, 随着 ZB 含量不断增加, POM 的含炭量将会不断增加。第

二, ZB 含量相同时, 温度越高, POM 含炭量将会降低。引起上述现象的原因如下: IFR、POM 在高温状态下将会发生分解, 而 ZB 具有较强的阻燃作用, 并且在高温作用下不会发生分解, 其性质较为稳定, 但其内部的结晶水将会流失, 进而导致含炭量的增加。因此, 适量的 ZB 可以增加 POM 的热稳定性, 可以使 ZB/IFR 充分发挥阻燃效果, 保障 POM 能够顺利地完制备。

2.4 ZB-IFR/POM 复合材料 CONE 分析

2.4.1 燃烧热释放分析

样品燃烧过程中将会进行热释放, 需要对热释放速率进行分析, 对 POM 的燃烧过程进行评价, 使热释放过程更加地明确。试验过程如下: 选择 ZB 含量为 0%、0.3%、1.0%、5.0% 的 ZB-IFR 进行试验, 对热释放速率进行分析, 通过热释放曲线进行辅助分析。通过曲线分析可以得到如下数据: 热释放峰值 (kW/m^2): 87.9、95.9、75.7、83.4; 峰值时间 (s): 132、126、168、131; 点燃时间 (s): 114、116、145、112。对上述数据进行分析可得到以下结论: 第一, 热释放过程为先增加后减少, 且具有峰值, 说明热释放过程受到 ZB 含量的影响。第二, 不同 ZB 含量 POM 需要的点燃时间不同。在 ZB 含量为 0 时, 点燃时间为 114s。随着 ZB 含量的增加, 点燃时间可以达到 145s, 说明 ZB 在 ZB-IFR/POM 中起到了协效阻燃的作用, 使点燃时间得到有效地延长。然而, 当 ZB 含量为 5.0% 时, 对应的点燃时间却发生下降, 说明过量的 ZB 将会导致 ZB-IFR 的阻燃效果降低, 会对 POM 的稳定性造成影响^[3]。

2.4.2 燃烧质量损失分析

ZB-IFR/POM 燃烧过程中, 将会发生质量损失, 需要对质量损失情况进行分析, 具体试验过程如下: 选择 ZB 含量为 0%、0.3%、1.0%、5.0% 的 ZB-IFR 进行试验, 对 ZB-IFR/POM 质量损失情况进行测试。起始条件下, 4 组试验的总质量是相同的, 随着燃烧过程的逐渐进行, 对质量损失情况进行记录。质量未损失时, 记质量损失为 0%。200s 时质量损失如下: 9.2%、9.8%、8.6%、9.4%; 400s 时质量损失如下: 18.6%、19.1%、17.5%、18.8%; 600s 时质量损失如下: 32.5%、33.6%、30.4%、32.9%; 800s 时质量损失如下: 38.5%、40.1%、34.8%、43.6%。通过上述数据可以得到以下结论: 第一, 随着燃烧过程的进行, ZB-IFR/POM 质量损失将逐渐增加。当 ZB 含量为 0 时, 燃烧过程将不会受到阻碍; 当 ZB 含量大于 0 时, 燃烧损失将会受到一定程度的抑制。第二, 当 ZB 含量为 1.0% 时, 燃烧损失抑制效果较为显著, 可以起到良好的阻燃效果。质量损失主要由气体生成引起的, POM 分解将会产生甲醛气体, 进而导致质量损失现象出现。

2.4.3 燃烧烟释放分析

ZB-IFR/POM 燃烧过程中将会伴随着烟释放现象,

需要对烟释放过程进行分析, 具体试验过程如下: 选择 ZB 含量为 0%、0.3%、1.0%、5.0% 的 ZB-IFR 进行试验, 对 ZB-IFR/POM 烟气释放情况进行测试。测试结果如下: 生烟速率 (m^3/s): 0.017、0.0048、0.0022、0.0012; 峰值时间 (s): 694、301、189、95; 总生烟量 (m^3): 0.98、0.065、0.063、0.32; CO/CO_2 质量比: 0.058、0.073、0.45、0.27。通过上述数据可以得到以下结论: 第一, ZB 对生烟速度具有抑制作用, 可以有效地减少烟气的生成, 使烟气量得到控制。第二, 随着 ZB 含量的增加, 峰值时间逐渐降低, 说明 ZB 可以延缓烟气的生成时间。第三, ZB 可以对总烟量进行控制, 防止 POM 发生分解, 进而抑制烟气的生成。第四, CO/CO_2 质量比值越大, 说明阻燃效果越好, 即当 ZB 含量为 1.0% 时, 阻燃效果最好。

2.5 ZB-IFR/POM 复合材料 TG-IR 分析

通过红外联用仪对 ZB-IFR/POM 分解过程中的热吸收状况进行分析, 对化学键之间的稳定性进行探析, 保障 POM 具有良好的稳定性。选择 ZB 含量为 1.0% 的 ZB-IFR/POM 进行试验, 温度控制在 260–280℃ 之间, 对红外吸收峰情况进行测定。通过红外吸收峰可以确定化学键间的稳定性, 并且不同化学键的振动峰值不同。以 C-H、=C-H 键为例, 可以在 $900\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 范围内对振动峰进行测量, 对化学键断裂情况进行了解, 进而对 POM 的热稳定性进行确定。通过这种方式, 可以从键能角度对 POM 热稳定性进行分析, 并且分析过程较为精准。ZB-IFR/POM 在分解后, 将会生成 C-H、C=O、C=N 等, 使 POM 的稳定性下降, 说明 ZB-IFR 的阻燃效果受到了影响。

3 结论

综上所述, ZB 与 IFR 结合可以提高协助阻燃的效率, 阻燃效果可以满足生产的要求, 使 POM 的应用范围更加地广泛。通过协助阻燃可以提高 POM 的热稳定性, 降低其质量损耗, 并且可以对烟气量进行控制, 其作用效果较为明显。另外, 需要合理地对协同阻燃比例进行配制, 当 ZB 含量为 1% 时阻燃效果较为显著, 此时, ZB-IFR 阻燃性能处于较高水平。

参考文献:

- [1] 刘昌伟, 张红霞. 壳聚糖基膨胀阻燃剂 / 硼酸锌对 PE-HD 性能的影响 [J]. 塑料, 2020, 49(06): 9-12.
- [2] 任佳奇, 母军, 储德森, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐 - 双季戊四醇 - 硼酸锌复配改善木塑复合材料的阻燃及抗紫外老化性能 [J]. 东北林业大学学报, 2020, 48(08): 117-122.
- [3] 刘惠平, 刘宇婷, 王晗, 等. 硼酸锌对膨胀阻燃聚甲醛的协效阻燃研究 [J]. 中国安全科学学报, 2020, 30(05): 14-20.

作者简介:

张醒 (1989-), 男, 汉族, 河北秦皇岛人, 本科, 中级化工工程师, 研究方向: 聚甲醛聚合, 聚甲醛改性。