



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106009361 A

(43)申请公布日 2016. 10. 12

(21)申请号 201610310826.7

(22)申请日 2016.05.05

(71)申请人 华北科技学院

地址 065201 河北省廊坊市三河市学院大街806号

(72)发明人 高明 李勇军 宋春光

(51) Int. Cl.

C08L 27/06(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/00(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

C08K 5/12(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

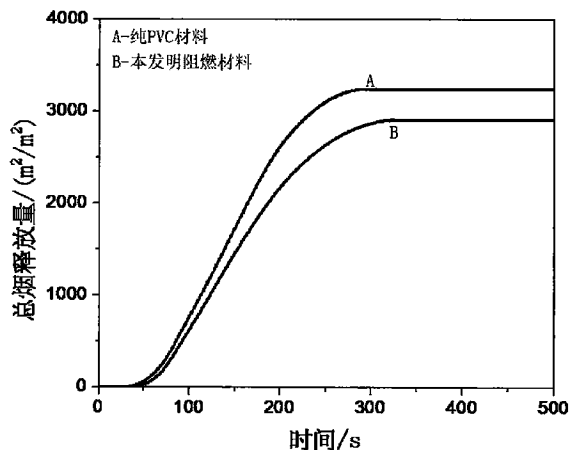
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种粉煤灰复合型PVC阻燃剂、阻燃材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种粉煤灰复合型PVC阻燃剂,是由对粉煤灰经过煅烧活化并研磨后所得的复配剂与三氧化二锑复配而成,经活化处理后的粉煤灰与三氧化二锑的质量比为1:1~3。本发明的粉煤灰复合型PVC阻燃材料,由粉煤灰复合型PVC阻燃剂以及PVC树脂、增塑剂、稳定剂、润滑剂制备而成;所述PVC阻燃材料含有如下质量份数的组分:阻燃剂:6~12份,PVC树脂:100份,增塑剂:30份,稳定剂:4份,润滑剂:0.6份。本发明阻燃剂在应用到阻燃材料中时,燃烧时发烟量、有毒气体较少,属环境友好型产品;本发明阻燃剂、阻燃材料的阻燃效率高,热稳定性高,在应用到阻燃材料中,对材料进行加工时阻燃剂本身不会轻易分解。



1. 一种粉煤灰复合型PVC阻燃剂,其特征在于,所述阻燃剂是由对粉煤灰经过煅烧活化并研磨后所得的复配剂与三氧化二锑复配而成,经活化处理后的粉煤灰与三氧化二锑的质量比为1:1~3。

2. 如权利要求1所述的一种粉煤灰复合型PVC阻燃剂,其特征在于,所述复配剂是将粉煤灰于600~700℃下煅烧2~3h,然后将活化烧结料通过球磨机研磨,再用细孔筛筛出粒度小于200目的粉末。

3. 一种粉煤灰复合型PVC阻燃材料,其特征在于,由权利要求1所述的阻燃剂以及PVC树脂、增塑剂、稳定剂、润滑剂制备而成;所述PVC阻燃材料含有如下质量份数的组分:阻燃剂:6~12份,PVC树脂:100份,增塑剂:30份,稳定剂:4份,润滑剂:0.6份。

4. 如权利要求3所述的一种粉煤灰复合型PVC阻燃材料,其特征在于,所述增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯,所述润滑剂为硬脂酸钙,所述稳定剂为三盐基硫酸铅和二盐基亚磷酸铅按质量比1:1所得的混合物。

5. 如权利要求3或4所述的粉煤灰复合型PVC阻燃材料的制备方法,其特征在于,按照PVC阻燃材料的组分配比准备原料,然后将PVC树脂与增塑剂、稳定剂、润滑剂、阻燃剂共混,混合均匀后,用混炼机在160℃~165℃下混炼10~20min,后移入平板硫化机上在165℃~170℃,10MPa~12MPa压力下热压5~8min,取出后自然冷却,即得。

一种粉煤灰复合型PVC阻燃剂、阻燃材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃剂技术领域,更具体的涉及一种粉煤灰复合型PVC阻燃剂、阻燃材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前应用于PVC的阻燃剂主要有卤-锑协同阻燃剂、磷酸酯类阻燃剂、无机阻燃剂等。其中,卤-锑协同阻燃剂中的锑化合物主要是三氧化二锑,单独使用三氧化二锑在增强阻燃效果的同时也增加了生烟量,且价格较高。

[0003] 有人利用硼酸锌部分替代三氧化二锑,取得到较好的阻燃消烟效果。石西昌、Lattimer,R.P.、涂洪斌、林安良等人发现,无机物中过渡金属氧化物和其它一些金属氧化物如氧化锌、氧化铜、氧化亚铜、氧化铁、五氧化二钒、二氧化钛、氧化钴、氧化钼、二氧化锰等都对PVC具有阻燃和消烟作用,主要作用表现为使PVC降解时较早脱离HCl,从而与过渡金属元素反应生成较强的路易斯酸,催化PVC的交联成碳,减少可燃性气体和芳香族产物的挥发,降低可燃性达到阻燃消烟的目的。但是在实际生产中这些金属氧化物的成本较高。因此,找到一种既廉价又与Sb₂O₃、氧化锌等成分相似、具有阻燃消烟性能的新型添加剂意义重大。

[0004] 另一方面,自然资源短缺和固体废物污染环境的双重压力,威胁着人类的生存和生活。对固体废物的综合利用,是节约资源、防止污染的有效途径和最佳办法。现在,许多国家正致力于固体废物资源化的实践与研究。我国固体废物资源化程度低,一般不到20%,而其余的80%作为废物排放造成环境污染。因此,综合利用固体废物,实现资源化和无害化,越来越引起人们的重视。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种粉煤灰复合型PVC阻燃剂,旨在解决现有技术中单独使用三氧化二锑作为PVC的阻燃剂价格较高且阻燃处理后的PVC发烟量较大的问题。

[0006] 本发明的另一目的是提供一种粉煤灰复合型PVC阻燃材料及其制备方法。

[0007] 本发明是这样来实现的,一种粉煤灰复合型PVC阻燃剂,所述阻燃剂是由对粉煤灰经过煅烧活化并研磨后所得的复配剂与三氧化二锑复配而成,经活化处理后的粉煤灰与三氧化二锑的质量比为1:1~3。

[0008] 本发明的特点还在于,所述复配剂是将粉煤灰于600~700℃下煅烧2~3h时间,然后将活化烧料通过球磨机研磨,再用细孔筛筛出粒度小于200目的粉末。

[0009] 本发明采用的另一技术方案是,一种粉煤灰复合型PVC阻燃材料,由权上述的粉煤灰复合型PVC阻燃剂以及PVC树脂、增塑剂、稳定剂、润滑剂制备而成;所述PVC阻燃材料含有如下质量份数的组分:阻燃剂:6~12份,PVC树脂:100份,增塑剂:30份,稳定剂:4份,润滑剂:0.6份。

[0010] 本发明的特点还在于,所述增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯,所述润滑剂为硬脂酸钙,

所述稳定剂为三盐基硫酸铅和二盐基亚磷酸铅按质量比1:1所得的混合物。

[0011] 上述粉煤灰复合型PVC阻燃材料的制备方法,按照PVC阻燃材料的组分配比准备原料,然后将PVC树脂与增塑剂、稳定剂、润滑剂、阻燃剂共混,混合均匀后,用混炼机在160℃~165℃下混炼10~20min,后移入平板硫化机上在165℃~170℃,10MPa~12MPa压力下热压5~8min,取出后自然冷却,即得。

[0012] 相对于现有技术,本发明具有如下有益效果:

[0013] 1、本发明提供的阻燃剂在应用到阻燃材料中时,燃烧时候的发烟量、产生的有毒气体或腐蚀性气体较少,属于环境友好型产品;

[0014] 2、本发明的阻燃剂、阻燃材料的阻燃效率高,热稳定性高,在应用到阻燃材料中,对材料进行加工时阻燃剂本身不会轻易分解;

[0015] 3、原料来源充足、价格低廉、制造工艺简单;

[0016] 4、本发明对粉煤灰进行了合理利用,减轻了环境污染。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0018] 图1为纯PVC材料与粉煤灰复合型PVC阻燃材料总烟释放量图;

[0019] 图2为纯PVC材料与粉煤灰复合型PVC阻燃材料产烟速率图;

[0020] 图3为纯PVC材料与粉煤灰复合型PVC阻燃材料质量损失图。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0022] 首先说明的是,本发明实施例所用到的部分原料如下:

[0023]

PVC 树脂	工业级	北京化工二厂
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	工业级	上海东方化工厂
三盐基硫酸铅	工业级	北京益利精细化学品有限公司
二盐基亚磷酸铅	工业级	北京益利精细化学品有限公司
[0024]		
硬脂酸钙	工业级	北京益利精细化学品有限公司
三氧化二锑	工业级	北京益利精细化学品有限公司

[0025] 本发明实施例所用的试验仪器如下：

[0026]

仪器名称	仪器型号	生产厂家
球磨机	ND7-2L	南京南大天尊电子有限公司
开放式炼塑机	SK-160	江苏明珠试验机械有限公司
平板硫化机	XLB	青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司
万能制样机	ZHY-W	承德建德检测仪器有限公司
氧指数仪	JF-3	南京江宁仪器分析厂
烟密度仪	JQSYM-2	南京江宁仪器分析厂
万能试验机	CMT4204	美特斯工业系统
锥形量热仪	PX-07-007	苏州菲尼克斯质检仪器有限公司

[0027] 实施例

[0028] <粉煤灰复合型PVC阻燃材料的制造>

[0029] 实施例1

[0030] 选取工业固废-粉煤灰,于600℃下煅烧3h进行活化处理,得活化烧结料,然后将所得活化烧结料通过球磨机研磨,再用细孔筛筛出粒度小于200目的粉末,将所得粉末与三氧化二锑按照质量比1:2混合均匀,即得本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料。

[0031] 实施例2

[0032] 选取工业固废-粉煤灰,于700℃下煅烧2h进行活化处理,得活化烧结料,然后将所得活化烧结料通过球磨机研磨,再用细孔筛筛出粒度小于200目的粉末,将所得粉末与三氧化二锑按照质量比1:1混合均匀,即得本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料。

[0033] 实施例3

[0034] 选取工业固废-粉煤灰,于650℃下煅烧2.5h进行活化处理,得活化烧结料,然后将所得活化烧结料通过球磨机研磨,再用细孔筛筛出粒度小于200目的粉末,将所得粉末与三氧化二锑按照质量比1:3混合均匀,即得本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料。

[0035] 实施例4

[0036] 选取工业固废-粉煤灰,于680℃下煅烧2h进行活化处理,得活化烧结料,然后将所得活化烧结料通过球磨机研磨,再用细孔筛筛出粒度小于200目的粉末,将所得粉末与三氧化二锑按照质量比1:2.5混合均匀,即得本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料。

[0037] <粉煤灰复合型PVC阻燃材料的制造>

[0038] 实施例5

[0039] 一种粉煤灰复合型PVC阻燃材料,由实施例1所得阻燃剂以及PVC树脂、增塑剂、稳定剂、润滑剂制备而成;其中的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯,润滑剂为硬脂酸钙,稳定剂为三盐基硫酸铅和二盐基亚磷酸铅按质量比1:1所得的混合物。

[0040] 制备方法:按照PVC阻燃材料的组分称取如下质量份数的组分:阻燃剂:12份,PVC树脂:100份,增塑剂:30份,稳定剂:4份,润滑剂:0.6份,然后将PVC树脂与增塑剂、稳定剂、润滑剂、阻燃剂共混,混合均匀后,用混炼机在160℃下混炼20min,然后移入平板硫化机上在165℃,12MPa压力下热压6min,取出后自然冷却,即得。所用混炼机为开放式炼塑机,型号SK-160,由江苏明珠试验机械有限公司生产。

[0041] 实施例6

[0042] 一种粉煤灰复合型PVC阻燃材料,由实施例2所得阻燃剂以及PVC树脂、增塑剂、稳定剂、润滑剂制备而成;其中的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯,润滑剂为硬脂酸钙,稳定剂为三盐基硫酸铅和二盐基亚磷酸铅按质量比1:1所得的混合物。

[0043] 制备方法:按照PVC阻燃材料的组分称取如下质量份数的组分:阻燃剂:6份,PVC树脂:100份,增塑剂:30份,稳定剂:4份,润滑剂:0.6份,然后将PVC树脂与增塑剂、稳定剂、润滑剂、阻燃剂共混,混合均匀后,用混炼机在165℃下混炼15min,然后移入平板硫化机上在170℃,10MPa压力下热压5min,取出后自然冷却,即得。所用混炼机为开放式炼塑机,型号SK-160,由江苏明珠试验机械有限公司生产。

[0044] 实施例7

[0045] 一种粉煤灰复合型PVC阻燃材料,由实施例3所得阻燃剂以及PVC树脂、增塑剂、稳定剂、润滑剂制备而成;其中的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯,润滑剂为硬脂酸钙,稳定剂为三盐基硫酸铅和二盐基亚磷酸铅按质量比1:1所得的混合物。

[0046] 制备方法:按照PVC阻燃材料的组分称取如下质量份数的组分:阻燃剂:8份,PVC树脂:100份,增塑剂:30份,稳定剂:4份,润滑剂:0.6份,然后将PVC树脂与增塑剂、稳定剂、润滑剂、阻燃剂共混,混合均匀后,用混炼机在165℃下混炼10min,然后移入平板硫化机上在168℃,11MPa压力下热压7min,取出后自然冷却,即得。所用混炼机为开放式炼塑机,型号SK-160,由江苏明珠试验机械有限公司生产。

[0047] 实施例8

[0048] 一种粉煤灰复合型PVC阻燃材料,由实施例4所得阻燃剂以及PVC树脂、增塑剂、稳定剂、润滑剂制备而成;其中的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯,润滑剂为硬脂酸钙,稳定剂为三盐基硫酸铅和二盐基亚磷酸铅按质量比1:1所得的混合物。

[0049] 制备方法:按照PVC阻燃材料的组分称取如下质量份数的组分:阻燃剂:10份,PVC树脂:100份,增塑剂:30份,稳定剂:4份,润滑剂:0.6份,然后将PVC树脂与增塑剂、稳定剂、润滑剂、阻燃剂共170℃,10MPa压力下热压8min,取出后自然冷却,即得。所用混炼机为开放式炼塑机,型号SK-160,由江苏明珠试验机械有限公司生产。

[0050] 为了对本发明制备的粉煤灰复合型PVC阻燃材料进行性能测试,可利用万能制样机制成尺寸为100mm×10mm×3mm及25mm×25mm×3mm的样品。分别进行氧指数、烟密度、力学性能进行考察。

[0051] 氧指数是指在氮气和氧气混合气体中,维持样品燃烧所需的最小氧气百分数,其数值越大,阻燃性能越好。它是评价各种材料相对燃烧性的一种方法,这一方法操作简单,重现性好,是各个国家普遍采用的一种方法。目前较新的标准是美国材料实验学会2000年制定的ASTMD2863-2000标准。本实验按照这一标准进行。测试样品尺寸为100mm×10mm×3mm。

[0052] 烟密度是指将实验样品在规定的试验条件下发烟量的量度,它是用透过烟的光强度衰减量来描述的。烟密度越大的材料,对火灾时疏散人员和灭火越为不利。仪器由密闭试验箱、光度计测量系统、燃烧系统、点火器、试验盒、支架、测温仪表以及烟密度测试软件组成;电路采用单片机开发,技术含量高、性能稳定。此仪器适合于所有的塑料,也可适用于其他材料的评估(如橡胶、纺织品覆盖物、涂漆面、木材和其他材料),被塑料行业、固体材料行业之生产工厂以及科研试验单位广泛使用。测试样品尺寸为25mm×25mm×3mm。

[0053] 力学性能测试中,拉伸强度按GB1040-79标准制成标准样条,在微机控制电子万能试验机上进行拉伸实验,拉伸速度为10mm/min。

[0054] 对本发明制备的粉煤灰复合型PVC阻燃材料进行氧指数、烟密度、力学性能的测定,同时与纯PVC材料进行对比,测定结果如表1所示:

[0055] 表1 纯PVC与粉煤灰复合型PVC阻燃材料力学性能及阻燃消烟性能对比

[0056]

样品	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	氧指数 (%)	最大烟密度 MSD	烟密度等级 SDR
----	---------------	--------------	------------	--------------	--------------

[0057]

纯 PVC	13.08	361.66	27.6	100.00	82.68
阻燃 PVC	13.37	377.54	33.9	823.33	69.86

[0058] 以上结果表明,本发明的粉煤灰复合型PVC阻燃材料的阻燃性能良好,其氧指数较纯PVC得到了显著提高,而且能够起到很好的抑烟作用,从其拉伸性能数据表明,本发明的粉煤灰复合型PVC阻燃材料不仅没有因为三氧化二锑的加入降低拉伸强度和断裂伸长率,反而使材料的力学性能得到一定程度的提高。由此可见,本发明的粉煤灰复合型PVC阻燃材料在保证材料具有良好力学性能的同时,获得了较好的阻燃性能。

[0059] 锥形量热仪CONE可模拟多种火情强度,提供多种燃烧参数,参数测定值受外界影响小,与大型实验结果相关性好,近年来更是广泛使用。目前,已被广泛用于电线电缆、塑料、建材、航空材料及木材等领域中材料的燃烧性能测试评估,以及各种阻燃材料燃烧性能与阻燃机理的研究。为了更好的评价本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料的燃烧性和阻燃性,本发明利用锥形量热仪(Cone Calorimeter,简称CONE)来研究材料燃烧过程中的性能。具体的从本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料在燃烧过程的总烟释放量TSP、产烟速率SPR、质量损失百分比(%)来评价。

[0060] 总烟释放量TSP(m^2/m^2):是烟产生速率SPR(m^2/s)对时间(s)的积分值。

[0061] 产烟速率SPR(m^2/s):比消光面积SEA与质量损失速率MLR的乘积:SPR(m^2/s)=SEA(m^2/Kg)×MLR(g^{-1})×0.001。

[0062] 质量损失百分比(%):质量损失百分比是试样在燃烧过程中损失的质量占原始质量失百分比,它反映了材料的热裂解速度。

[0063] 本发明利用锥形量热仪CONE来从不同角度研究本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料

及纯PVC材料材料燃烧过程中的燃烧性和阻燃性。具体的,对本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料及纯PVC材料在燃烧过程的总烟释放量TSP、产烟速率SPR、质量损失百分比(%)进行测定,本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料及纯PVC材料的总烟释放量TSP实验结果如图1所示,本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料及纯PVC材料的产烟速率SPR实验结果如图2所示,本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料及纯PVC材料的质量损失百分比(%)如图3所示。

[0064] 从图1可以看出,本发明的粉煤灰复合型PVC阻燃材料相对于纯PVC材料,材料的总烟释放量低于纯PVC材料,说明本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料在燃烧过程中能够降低总烟的释放。从图2可以看出,本发明的粉煤灰复合型PVC阻燃材料相对于纯PVC材料,材料的产烟速率SPR较纯PVC材料大幅降低。从图3可以看出,本发明粉煤灰复合型PVC阻燃材料分解后剩余质量较高,表明该阻燃材料具有良好的阻燃效果。

[0065] 综上所述,本发明不仅能取得良好的阻燃消烟效果,而且降低了阻燃剂的成本,同时也为粉煤灰的综合利用开辟了一个新的领域。

[0066] 尽管已描述了本发明的优选实施例,但本领域内的技术人员一旦得知了基本创造性概念,则可对这些实施例作出另外的变更和修改。所以,所附权利要求意欲解释为包括优选实施例以及落入本发明范围的所有变更和修改。

[0067] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

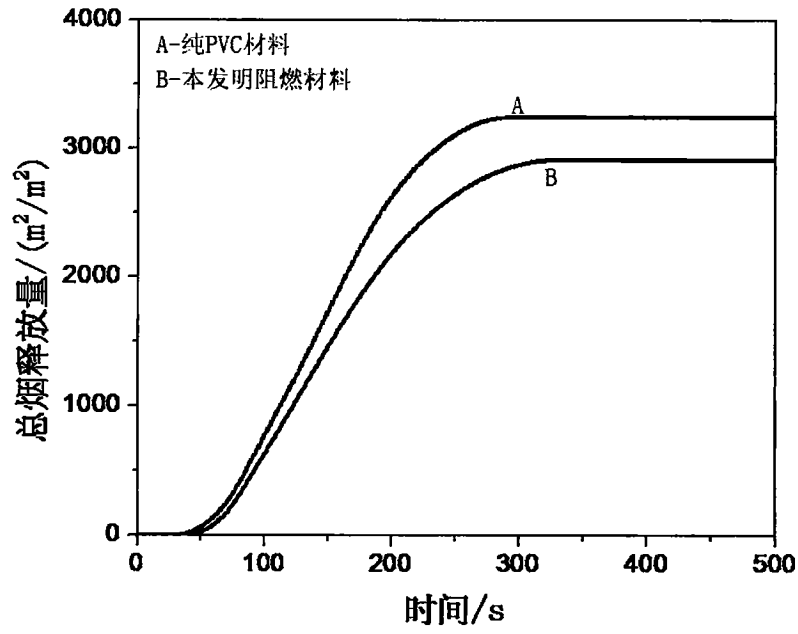


图1

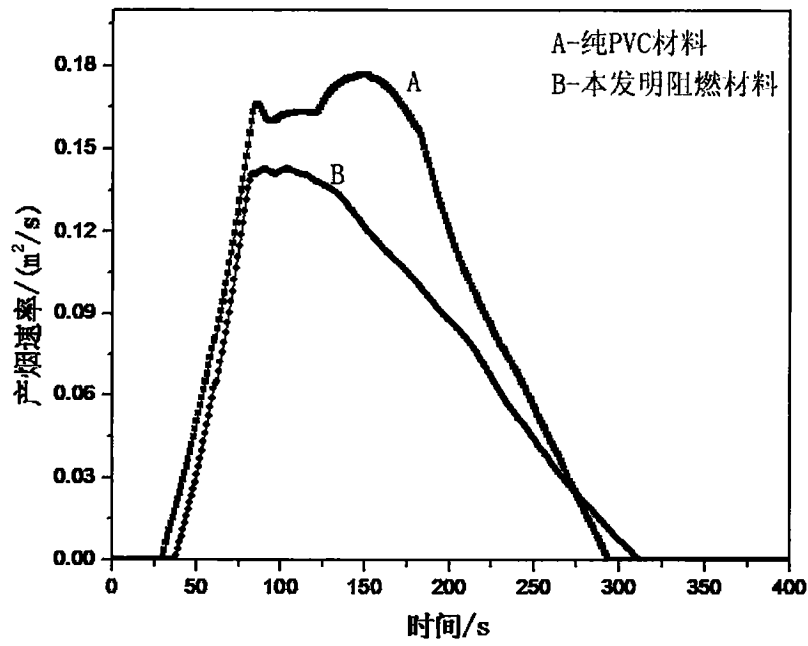


图2

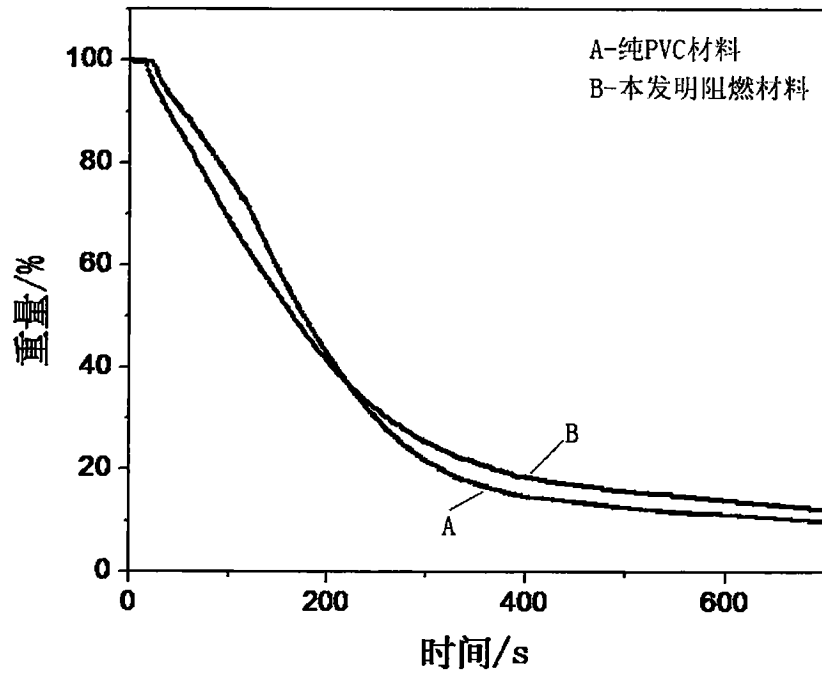


图3