

OMMT 共混改性 HDPE/MH 无卤阻燃体系研究

刘石刚, 肖澄月, 张 静, 邓楚昊, 沈素贞, 陈 一

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 通过纳米有机蒙脱土 (OMMT) 改性高密度聚乙烯 (HDPE) / 纳米氢氧化镁 (MH) 无卤复合阻燃体系。研究了有机蒙脱土的用量对体系阻燃性能、力学性能及流变性能的影响。实验结果表明: OMMT 单独对 HDPE 阻燃改性效果较差, 它和 MH 复配可产生协同阻燃效果, 但 MH 添加质量分数需在 HDPE 的 60% 以上方可有效阻燃。当 $m(\text{HDPE}):m(\text{MH}):m(\text{OMMT})$ 为 100:60:6 时, 复合材料具有较好的阻燃性能和力学性能。HDPE/MH/OMMT 熔体为假塑性流体, OMMT 添加质量分数超过 HDPE 添加质量分数的 6% 时, 会使体系在低剪切速率下的黏度大幅增加, 流动性能降低。同时, OMMT 的增加会导致熔体假塑性程度增加。

关键词: 高密度聚乙烯; 纳米氢氧化镁; 纳米蒙脱土; 阻燃性

中图分类号: TQ325.1*2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)01-0057-05

Study on HDPE/MH Non-Halogen Flame Retardant Composite Modified by OMMT

Liu Shigang, Xiao Chengyue, Zhang Jing, Deng Chuhao, Shen Suzhen, Chen Yi

(Key Laboratory of New Material and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The HDPE/ nano-magnesium hydroxide (MH) non-halogen flame retardant composite is modified by nano-montmorillonit (OMMT), the influences of the mass of OMMT on the flame retardancy, mechanical character and rheology of composite are studied. The results show that the flame retardancy of HDPE modified by OMMT alone is deficient. Adding OMMT into HDPE/MH could bring synergistic effect in improving the flame retardancy, but the mass of MH should be above the 60% of HDPE's mass. When the ratio of HDPE/MH/OMMT is 100/60/6, the flame retardancy and mechanical properties of composite are good. The melt of HDPE/MH/OMMT is pseudoplastic, the mass of OMMT over 6% of HDPE increases the viscosity in low shear rate, the rheology becomes worse. At the same time, the increase of OMMT causes the increase of pseudoplastic character of the melt.

Key words: HDPE; nano-sized MH; nano-montmorillonit; flame retardancy

0 引言

随着人们对环境友好材料重视程度的增加, 含卤素的阻燃剂逐渐被各国所禁用, 无卤阻燃剂被广泛地研究与开发^[1-2]。氢氧化镁 (magnesium hydroxide, 简称

MH) 是无卤阻燃剂中应用最多的一种, 其阻燃机理为凝聚相机理。MH 具有良好的阻燃性能, 且相对环境友好。但是, 为了提高聚合物的阻燃性能, 常需要大量填充 MH, 这会使得聚合物的机械性能因此大幅度下降^[2-4]。虽然表面改性可以在一定程度上提高聚合物

收稿日期: 2010-09-12

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目 (10C0598), 湖南工业大学大学生创新基金资助项目 (湖工大教字[2008]40号)

作者简介: 刘石刚 (1989-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为高分子材料合成与改性,

通信作者: 陈 一 (1982-), 男, 广东广州人, 湖南工业大学教师, 硕士, 主要从事高分子材料合成与改性, 纤维材料合成方面的研究, E-mail: yiyue514@yahoo.com.cn

的相容性以达到提高材料力学性能的作用,但效果相对有限^[5-6]。

聚合物插层层状硅酸盐纳米复合材料是目前研究材料方面的热点之一,其中最具有应用价值的层状硅酸盐是蒙脱土(montmorillonite, MMT),它的基本结构单元是由1片铝氧八面体夹在2片硅氧四面体之间,靠共用氧原子形成层状结构。MMT的片层厚度为纳米级,且片层间通常吸附一些可交换的正离子。用有机正离子化合物将无机正离子交换出来后,就变成了疏水性的有机蒙脱土(organic montmorillonite, OMMT),改性后聚合物分子易于进入层间^[7]。经研究,聚合物/纳米蒙脱土的复配有利于提高聚合物的力学性能和阻燃性能^[8-9]。因此,本文采用纳米有机蒙脱土熔融共混改性HDPE/MH无卤阻燃体系,并对复合材料的性能进行表征。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

HDPE: 6380M, 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司生产; 纳米MH: 粒径为50 nm, 山东凯利隆化工有限公司生产; 硅烷偶联剂: NY型, 辽阳化工厂生产; 纳米OMMT: 浙江丰虹新材料股份有限公司生产。

高速混合机: SJ-GH型, 青岛浩赛特塑料机械有限公司生产; 螺杆挤出机: CTE-35型, 英国Malvern公司生产; 垂直燃烧仪: SH5304型, 广州信禾电子设备有限公司生产; 氧指数仪: SH5706型, 广州信禾电子设备有限公司生产; 万能力学测试仪: 深圳三思纵横科技股份有限公司生产; RH7-D型毛细管流变仪, 英国Malvern公司生产。

1.2 HDPE/MH/OMMT复合材料的制备

称取一定量纳米MH粉体及OMMT, 将其与偶联剂按配方要求添加用量, 并在高速混合机中于100℃条件下处理30 min, 然后放置于真空干燥箱内于80℃条件下干燥8 h。将干燥好的阻燃剂采用一定配比量与经充分干燥的HDPE混合, 并投入高速混合机中混合均匀, 再用双螺杆挤出机挤出造粒, 本操作规程中, 控制温度为230℃, 最后经注塑得到样条。

1.3 复合材料的性能测试

本研究中, 主要对HDPE/MH/OMMT复合材料进行氧指数测量、燃烧性能测试、力学性能测试和流变性能测试。

1) 氧指数测量

氧指数测量时, 所参考的实验标准为ASTMD 2863-77。实验时所用试样样条的尺寸规格为120 mm ×

6.5 mm × 3 mm。

2) 燃烧性能测试

本实验所用的测试方法为垂直燃烧法, 在SH5304型垂直燃烧仪中, 按GB/T 2408—1996进行测试。

3) 力学性能测试

力学性能测试主要包括缺口冲击强度测试、拉伸强度测试和断裂伸长率测试。本实验中, 缺口冲击强度测试根据GB/T 1843—1996进行, 而拉伸强度和断裂伸长率测试按标准GB/T2490—2000进行。

4) 流变性能测试

在高压毛细管流变仪上进行材料的流变性能测试, 并参照ASTMD 3835—90标准进行; 口模L/D=16, 采用不同配比测定材料在200℃时的流变性。所需校正均在仪器中进行。

2 结果与分析

2.1 OMMT添加质量分数对HDPE/OMMT复合材料性能的影响

图1为添加不同质量分数OMMT对HDPE/OMMT复合材料氧指数的影响, 其中OMMT添加质量分数为其添加质量与HDPE质量的比值。

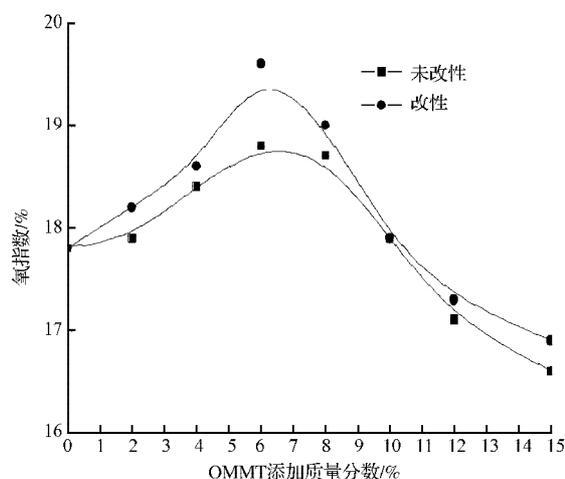


图1 OMMT添加质量分数对复合体系氧指数的影响

Fig. 1 The influence of OMMT content on the LOI

由图1可看出, 随着OMMT添加质量分数的增大, 体系的氧指数有少许增加, 尤其是当其添加质量分数达到HDPE的6%时, 氧指数由18%约增加到20%, 但随后却开始下降, 这可能是由于蒙脱土插层阻隔了热量传递, 使得热量积累在聚合物中, 同时, OMMT中的有机改性物增多也对阻止燃烧不利。体系的垂直燃烧等级一直低于FV-2级, 无法达到阻燃要求。实验过程中, 通过观察HDPE燃烧现象发现, 添加OMMT对HDPE的熔滴现象有一定的改善, 但只是减慢, 并不能

解决熔滴的问题。从图 1 还可看出, 表面活性剂的加入对体系的氧指数只有少许提高, 无法实现根本上的改善。

表 1 为 OMMT 添加质量分数对 HDPE /OMMT 复合材料力学性能的影响。

表 1 OMMT 添加质量分数对复合体系力学性能的影响
Table 1 The influence of OMMT content on mechanical property

| OMMT 添加 质量分数 / % | 力学性能 | | |
|------------------------|---------------|--------------|---------------------------------|
| | 拉伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / % | 冲击强度 / (kJ·m ⁻²) |
| 0 | 25.4 | 763.18 | 30.15 |
| 2 | 26.6 | 754.65 | 30.44 |
| 4 | 28.3 | 739.32 | 29.45 |
| 6 | 27.4 | 725.54 | 27.19 |
| 8 | 27.1 | 687.63 | 26.41 |
| 10 | 25.6 | 646.43 | 26.07 |
| 12 | 24.3 | 603.16 | 25.84 |

由表 1 可见, OMMT 的添加明显对 HDPE 的拉伸强度起到了一定的增强作用, 但对断裂伸长率和冲击性能有一定反向影响; 同时, 过高的 OMMT 添加质量分数对体系的强度同样会产生负面影响, 所以在 HDPE 中添加 OMMT 的质量应为 HDPE 质量的 4%~6% 为宜。

2.2 OMMT 添加质量分数对 HDPE/MH 复合体系阻燃性能的影响

图 2 为添加不同质量分数 OMMT 对 MH 的质量分别为 HDPE 质量的 40% 和 60% 的 2 个混合 HDPE/MH 体系氧指数的影响。其中 OMMT 添加质量分数为其添加质量与 HDPE 质量的比值。

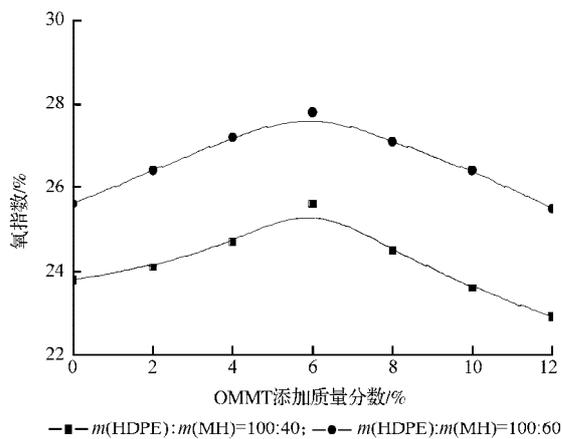


图 2 OMMT 添加质量分数对复合体系氧指数的影响
Fig. 2 The influence of OMMT content on the LOI

由图 2 可见, 对于 MH 的质量分别为 HDPE 质量的 40% 和 60% 的 2 个复合体系, OMMT 的加入均对氧指数的提高起到了一定的作用, 尤其是当 OMMT 的添加质量分数为 4%~6% 时, 这种作用较明显。但总体而

言, 氧指数的提高幅度不大。参照 OMMT 添加质量分数对 HDPE 的阻燃性数据可知, OMMT 的加入对 HDPE/ 纳米 MH 复合体系在氧指数的提升上, 基本只起到了叠加效果, 但对材料垂直燃烧等级有所提高, 这说明加入 OMMT 后, 体系更易自熄。这是因为纳米 MH 对聚合物的阻燃机理为凝聚相机理, 即纳米 MH 会分解成 MgO 覆盖在聚合物表面, 同时散发出水蒸汽降低了气相区可燃物的浓度。而 OMMT 在聚合物中以插层结构存在, 燃烧时硅酸盐片富集在燃烧物表面, 形成多层的大密度炭-硅层状结构, 隔绝了热和氧在聚合物内部的传递, 减缓了聚合物向内燃烧的速率, 所以, 虽然体系开始燃烧时的难易指标——氧指数并未大幅提高, 但提高了其阻止燃烧扩散的能力。

表 2 为添加不同质量分数 OMMT 对 MH 的质量分别为 HDPE 质量的 40% 和 60% 的 2 个混合 HDPE/MH 体系垂直燃烧等级的影响。其中 OMMT 添加质量分数为其添加质量与 HDPE 质量的比值。

表 2 OMMT 添加质量分数对复合体系垂直燃烧性能的影响
Table 2 The influence of OMMT content on the burning behaviour vertical

| OMMT 添加质量分数 / % | 燃烧等级 | |
|-----------------------|------------|-----------|
| | m(MH)= 40% | m(MH)=60% |
| 0 | 低于 FV-2 | FV-2 |
| 2 | 低于 FV-2 | FV-2 |
| 4 | 低于 FV-2 | FV-1 |
| 6 | 低于 FV-2 | FV-2 |
| 8 | 低于 FV-2 | 低于 FV-2 |
| 10 | 低于 FV-2 | 低于 FV-2 |

由表 2 可见, 只有纳米 MH 的添加质量为 HDPE 的 60%, 且 OMMT 的添加质量分数为 4%~6% 时, 可有效提高复合体系的垂直燃烧等级。当 MH 的添加质量为 HDPE 的 40% 时, 复合体系的垂直燃烧等级无法达到 FV-2 级, 即聚合物不会自熄, 因而达不到基本使用要求。

2.3 OMMT 添加质量分数对 HDPE/MH 复合体系力学性能的影响

表 3 为添加不同质量分数 OMMT 对 HDPE/MH 复合体系冲击强度、拉伸强度及断裂伸长率的影响结果。其中 OMMT 添加质量分数为其添加质量与 HDPE 质量的比值, MH 添加质量为 HDPE 使用质量的 60%。

由表 3 可见, 随着 OMMT 添加质量分数的增加, 复合体系的拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率开始均有明显增加, 分别于 OMMT 添加质量分数为 6%, 4% 和 4% 时达到最大, 其后则呈下降趋势。这说明刚性纳米 OMMT 粒子的加入明显起到了增强和增韧复合材料的效果。因为在较少蒙脱土的添加量下, OMMT

成为片层结构,当复合材料受力时,纳米结构单元相当于聚合物之间的“交联点”,作为应力集中点,蒙脱土片层既引发小裂纹,又终止大裂纹,从而提高了材料的韧性;从界面结合的角度考虑,蒙脱土片层和基体树脂之间通过牢固的界面结合作用,产生良好的应力传递,有效促进了基体树脂发生屈服和塑性变形,使体系吸收更多的能量,复合材料的强度得以提高。当蒙脱土含量过大时,纳米粒子在复合材料中出现团聚现象,不能再发挥上述增韧机理,故复合材料的力学性能反而有所下降。所以,蒙脱土的添加质量分数以HDPE的4%~6%为宜。

表3 OMMT添加质量分数对复合体系力学性能的影响
Table 3 The influence of OMMT content on mechanical property

| OMMT添加质量分数 / % | 力学性能 | | |
|----------------|------------|-----------|------------------------------|
| | 拉伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / % | 冲击强度 / (kJ·m ⁻²) |
| 0 | 24.1 | 392.23 | 24.2 |
| 2.0 | 26.2 | 383.87 | 24.5 |
| 4.0 | 28.4 | 414.98 | 26.7 |
| 6.0 | 28.9 | 398.64 | 25.4 |
| 8.5 | 25.4 | 348.76 | 24.3 |
| 10.0 | 24.7 | 292.15 | 23.1 |
| 12.0 | 24.2 | 274.63 | 21.6 |

2.4 OMMT添加质量分数对HDPE/MH复合体系流变性能的影响

纳米粒子的加入会对复合材料的流变性能产生一定的影响,进而影响材料的加工性能。图3和图4分别为添加不同质量分数的OMMT时,体系的表观黏度和剪切应力与剪切速率间的关系,挤出温度为200℃,其中MH和OMMT添加质量分数均为其添加质量与HDPE的添加质量比。图3和图4中A表示体系质量组成为100份HDPE+60份MH。

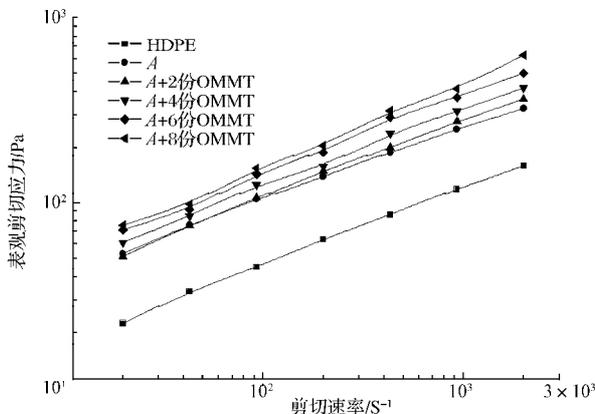


图3 HDPE/MH/OMMT复合体系剪切速率表观剪切应力曲线

Fig. 3 The curve of shear rates- shear stress of HDPE/MH/OMMT composites

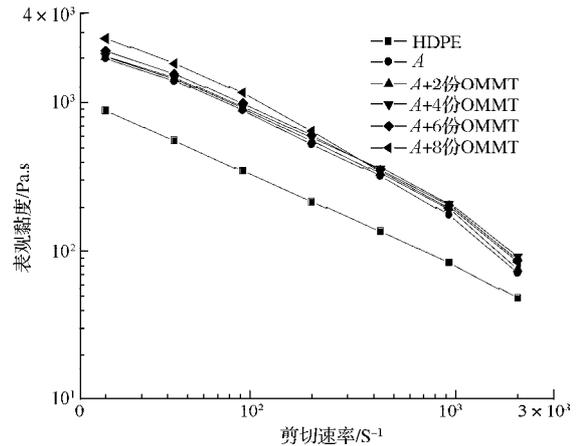


图4 HDPE/MH/OMMT复合体系剪切速率-表观黏度曲线
Fig. 4 The curve of shear rates-apparent viscosity of HDPE/MH/OMMT composites

由图3和图4可见,HDPE/MH,HDPE/ME/OMMT复合材料的表观黏度均随剪切速率的增加而降低,剪切应力则随剪切速率的增加而增大,两者基本上呈线性关系,这说明HDPE/MH,HDPE/ME/OMMT复合材料属于非牛顿型假塑性流体。MH的加入,使得HDPE体系的表观黏度急剧增大,这是由于MH为刚性粒子,加入复合材料中后限制了聚合物的流动。而OMMT加入体系中,量小时对体系黏度影响较小,但添加量较大时同样增大了体系的黏度,这是由于在用量较大时,OMMT在聚合物中的层状结构阻止了聚合物的自由运动。当OMMT的添加质量分数大于HDPE质量的6%时,体系的黏度在低剪切速率下有较大的增加。同时可见,在剪切速率较大时,高OMMT用量的体系黏度在高剪切速率下降低较快,这说明OMMT的增加使得复合材料的假塑性增加。

综上所述,OMMT的添加质量分数太大,会对聚合物加工流变性产生不利影响,而以HDPE质量的4%~6%为宜。

3 结论

1) 在HDPE中单独加入OMMT时,OMMT对HDPE起到了一定的增强和阻燃作用,但无法实现有效阻燃,复合材料阻燃性能仍较差,且添加过多反会造成体系阻燃性能的下降。

2) 在HDPE/MH/OMMT复合阻燃体系中,MH使用质量少于HDPE质量的60%时,加入OMMT无法实现有效阻燃性能。当 $m(\text{HDPE}):m(\text{MH}):m(\text{OMMT})$ 为100:60:6时,复合材料拥有较好的阻燃性能和力学性能。

3) HDPE/MH/OMMT熔体为假塑性流体,OMMT

用量较大时会使体系在低剪切速率下的黏度大幅度增加, 体系的流动性能降低; 同时, OMMT 的增加导致体系的假塑性增加。所以 OMMT 添加量不宜过多, 以 HDPE 质量的 4%~6% 为宜。

参考文献:

- [1] 杨云峰, 张现军, 胡国胜. 无卤阻燃剂的研究现状[J]. 山西化工, 2010, 30(1): 50-53.
Yang Yunfeng, Zhang Xianjun, Hu Guosheng. Current Study on Halogen-Free Flame Retardants[J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(1): 50-53.
- [2] 葛世成. 塑料实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 24-34.
Ge Shicheng. Applied Flame-Retardant Technic in Plastic[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 2004: 24-34.
- [3] 杨华明, 周灿伟, 李云龙, 等. 氢氧化镁阻燃剂的现状和发展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(5): 81-84.
Yang Huaming, Zhou Chanwei, Li Yunlong, et al. The Actuality and Development of Magnesium Hydroxide Flame Retardant[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2004(5): 81-84.
- [4] 陈一, 赵芳, 杨军红. 纳米氢氧化镁及其复合体系阻燃改性 HDPE 研究[J]. 湖南工业大学学报, 2009, 23(4): 33-36.
Chen Yi, Zhao Fang, Yang Junhong. Study on the Flame-Retardancy of Nano $Mg(OH)_2$ and Its Composite in HDPE [J]. Journal of Hnnan University of Technology, 2009, 23(4): 33-36.
- [5] 王正洲, 瞿保均, 范维澄, 等. 表面处理剂在氢氧化镁阻燃聚乙烯体系中的应用[J]. 功能高分子材料, 2001, 14(1): 45-48.
Wang Zhengzhou, Qu Baojun, Fan Weicheng, et al. Studies on Surface Modifiers in $Mg(OH)_2$ Flame Retarded Polyethylene [J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(1): 45-48.
- [6] Sangcheol Kim. Flame Retardancy and Smoke Suppression of Magnesium Hydroxide Filled Polyethylene[J]. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2003, 41: 936-944.
- [7] 蔡洪光, 张春雨, 李海东, 等. 聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料结构与力学性能的研究[J]. 塑料科技, 2006, 34(1): 9-11.
Cai Hongguang, Zhang Chunyu, Li Haidong, et al. Structure and Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nano-Composite[J]. Plastics Science & Technology, 2006, 34(1): 9-11.
- [8] 谷慧敏, 张军, 黄林琳. 蒙脱土/尼龙6复合材料的阻燃性能和力学性能[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2009, 30(4), 345-348.
Gu Huimin, Zhang Jun, Huang Linlin. Flame Retardancy and Mechanical Properties of PA6/ Montmorillonite Composites [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2009, 30(4): 345-348.
- [9] 刘玲, 赖学军. PP/EVA/OMMT 纳米复合材料及其阻燃材料的动态燃烧行为[J]. 高分子通报, 2010(5): 44-48.
Liu Lin, Lai Xuejun. Dynamic Combustion Behaviors of PP/EVA/OMMT and Its Flame Retarded Nano-Composites [J]. Polymer Bulletin, 2010(5): 44-48.

(责任编辑: 廖友媛)