

有机蒙脱土协同氢氧化镁阻燃聚丙烯绝缘料的制备与性能研究

Study on Preparation and Properties of Organic Montmorillonite and Magnesium Hydroxide Flame Retardant Polypropylene Insulating Material

张建耀, 陈敏

Zhang Jianyao, Chen Min

- 常熟理工学院化学与材料工程学院, 江苏 常熟 215500

- School of chemistry and material engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China

● 摘要: 以聚丙烯(PP)和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVM)为基础树脂, 制备了有机改性蒙脱土(O-MMT)协同氢氧化镁(MH)阻燃PP绝缘料。研究了O-MMT对MH阻燃PP绝缘料主要性能的影响, 得出了性能合格的无卤阻燃PP绝缘料的配方: PP为62 phr, EVM为20 phr, 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)为18 phr, MH为130 phr, O-MMT为3 phr, 抗氧剂1010为0.3 phr, 抗氧剂168为0.3 phr, 金属钝化剂为0.1 phr。

● Abstract: Based on polypropylene (PP) and ethylene vinyl acetate copolymer (EVM) as the base resin, organic modified montmorillonite (O-MMT) synergistic magnesium hydroxide (MH) flame retardant PP insulating material was prepared. The influence of O-MMT on the main properties of MH flame retardant PP insulating material was studied, and the formula of halogen free flame retardant PP insulating material with good performance was obtained: PP 62 phr, EVM 20 phr, ethylene-octane copolymer grafting maleic anhydride (POE-g-MAH) 18 phr, MH 130 phr, O-MMT 3 phr, Irganox1010 0.3 phr, Irganox168 0.3 phr, and metallic deactivator 0.1 phr.

● 关键词: 阻燃聚丙烯; 氢氧化镁; 有机蒙脱土; 绝缘料

● 中图分类号: TQ325.14

● 文献标识码: A

● Key words: Flame retardant polypropylene; Magnesium hydroxide; Organo-modified montmorillonite; Insulating material

聚丙烯(PP)具有无毒、易成型加工、耐化学腐蚀性好、综合力学性能优良及性价比高等优点, 被广泛应用于化工、建筑、家电、包装、汽车等领域。但由于纯PP树脂极限氧指数(LOI)低, 只有17%左右, 本身易燃, 燃烧时发热量大, 燃烧速度快, 并易产生熔滴, 从而限制了其应用, 因此对其阻燃化研究就显得尤为重要^[1-3]。

随着人们安全和环保意识的增强, 在塑料阻燃领域越来越重视绿色环保的无卤阻燃体系。常用的工业化绿色环保无卤阻燃剂主要为氢氧化镁(MH)和氢氧化铝(ATH)等金属水合物。但是该类金属水合物表面极性很强, 亲水疏油, 与非极性材料亲和性差, 直接添加到高聚物中分散性及相容性差, 在聚合物基体中难以均匀分散, 容易团聚, 界面难以形成良好的黏结, 并且需要添加到质量分

数50%以上才能达到良好的阻燃效果, 这就极大地劣化了阻燃PP的力学性能^[4-6]。解决该问题的主要方法是对金属水合物进行表面改性, 并尽量细化阻燃剂粒径, 添加界面相容剂等^[7]。经过表面改性的MH和ATH在PP基体中分散均匀, 颗粒大都以原级颗粒形式分散于材料中^[8]。另一个行之有效的方法是, 在体系中添加蒙脱土(MMT)等阻燃协效剂, 以降低金属水合物的添加量。MMT是一种纳米级层状硅酸盐, 添加到聚合物中, 能降低燃烧时的热释放速率, 增加炭层连贯性。聚合物材料中直接添加无机MMT时, 由于其与聚合物基体相容性较差, 制备的复合材料性能往往难以达到实际应用要求, 因此需对其进行改性。MMT本身具有无机物的刚性、热稳定性、尺寸稳定性等优点, 有机改性的MMT(O-MMT)则能同时改善材料的阻燃性能、

力学性能及热稳定性能,且材料的阻隔性能及耐候性、耐油性均有所提高^[9-13]。将常规阻燃剂与纳米有机蒙脱土(O-MMT)和聚合物组成三元纳米复合材料,发现仅将少量纳米层状MMT加入到聚合物中即可降低聚合物的可燃性^[14]。研究还表明,使用了界面相容剂的O-MMT协同MH阻燃PP体系,其力学性能、阻燃性和耐热性都有了显著提高^[15]。

本实验制备了小线径用O-MMT协同MH阻燃PP绝缘料,并对其性能进行了研究,确定了合适的制备配方和工艺。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP), EPS30R, 熔体流动速率为1.8 g/10min(2.16 kg), 中国石化齐鲁分公司;

马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH), CMG9805, 南通日之升高分子新材料科技有限公司;

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVM), 500HV, VA含量50%, 德国拜耳公司;

抗氧剂1010, 抗氧剂168, 上海汽巴高桥化学有限公司;

有机蒙脱土(O-MMT), Charex.44PSS, 双氢化牛脂二甲胺及硅氧烷改性, 美国Nanocor公司;

氢氧化镁(MH), H5IV, d_{50} : 1.6~2.0 μm , 氨基硅烷改性, 美国雅宝化工公司;

聚乙烯蜡, AC-6A, 美国Honeywell公司;

金属钝化剂, MD1024, 巴斯夫公司。

1.2 主要仪器与设备

万能拉力试验机, WDW-10G, 济南市恒瑞金试验机有限公司;

氧指数测定仪, HC-2, 江宁分析仪器厂;

高阻计, ZC-90F, 上海太欧电子有限公司;

老化试验箱, XG-E, 南通宏大实验仪器有限公司;

平板硫化机, KXPB-50, 承德市科标检测仪器有限公司;

双螺杆挤出造粒机组, TE-35, $L/D=43$, 南京科亚科倍隆塑料机械有限公司;

双辊开炼机, ZG-160, 东莞市正工机电设备科技有限公司。

1.3 试样制备配方和工艺

阻燃PP的基本组成一般包括PP基础树脂、阻燃剂、增韧剂、相容剂、抗氧化体系、润滑体系, 绝缘料用改性PP由于要包覆接触铜等金属导体, 而铜离子等金属变价离子会对PP热氧老化起催化作用, 所以还需要添加金属钝化剂。试验配方见表1。

▲ 表1 绝缘料试验配方

Tab.1 Experimental formula of composites for electrical insulation phr

组分	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PP (基础树脂)	62	62	62	62	62
POE-g-MAH (相容剂)	18	18	18	18	18
EVM (增韧剂)	20	20	20	20	20
MH (阻燃剂)	130	130	130	130	130
抗氧剂1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗氧剂168	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
MD1024(金属钝化剂)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
AC-6A(润滑剂)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
O-MMT(阻燃协效剂)	0	1	3	5	7

制备工艺:

(1)双螺杆挤出造粒: 将PP、O-MMT、POE-g-MAH、抗氧剂、金属钝化剂及润滑剂按表1配方称量, 于常温下高速搅拌混合3 min, 再用双螺杆挤出机于160~220℃下混炼挤出造粒, 在80℃烘箱中充分干燥2 h后和EVM、MH于常温下高速搅拌混合3 min, 再用双螺杆挤出机于160~220℃下混炼挤出造粒, 在80℃烘箱中充分干燥2 h。

(2)模压法制备测试样片。将干燥好的上述阻燃粒料在温度为195℃的炼塑机上塑化、出片, 再在温度为195℃的平板硫化机中预热8 min, 然后在15 MPa压力下压制5 min, 再加压冷却至室温出模。试片应平整光滑、厚度均匀无气泡。

1.4 性能测试

拉伸强度: 按GB/T 1040.3—2006进行测试, 试样为5型, 拉伸速率为250 mm/min。

空气热老化: 按GB/T 32129—2015中5.4进行测试, 老化条件为135℃×168 h。

脆化温度: 按GB/T 5470—2008进行测试, 试样厚度1.6 mm。

体积电阻率: 按GB/T 1410—2006进行测试, 试

样厚度1.0 mm,测试电压为1 kV。

极限氧指数(LOI):按GB/T 2406—2009进行测试,试样尺寸为120 mm×6.5 mm×3 mm。

塑料吸水性:按GB/T 1034—2008进行测试,试样尺寸为61 mm×61 mm×1 mm。

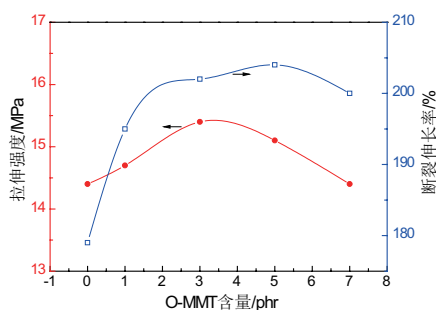
电线成品耐油试验:按JASO D 611—2009进行测试,条件50℃×20 h。

电线成品耐热试验:按JASO D 611—2009进行测试,条件120℃×120 h。

2 结果与讨论

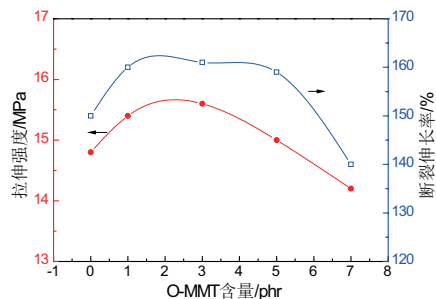
2.1 力学和热老化性能

图1是PP/MH/O-MMT复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随O-MMT含量的变化曲线,图2是其热老化后的拉伸强度和断裂伸长率。由图1和图2可看出,随着O-MMT含量的增加,复合阻燃体系的拉伸强度先升高后降低,强度值在14.4 MPa和15.8 MPa之间, O-MMT含量3 phr时达到最大值15.4 MPa,断裂伸长率变化不大,在180%~205%之间,老化后拉伸强度变化很小,仍然保持在14.2~15.6 MPa之间,断裂伸长率在140%~160%之间,变化率在-16%~30%之间。可以看出, O-MMT含量为3 phr时,绝缘料的综合力学性能最好。



▲ 图1 拉伸强度和断裂伸长率与O-MMT的含量关系

Fig.1 Influence of O-MMT contents on tensile strength and elongation at break

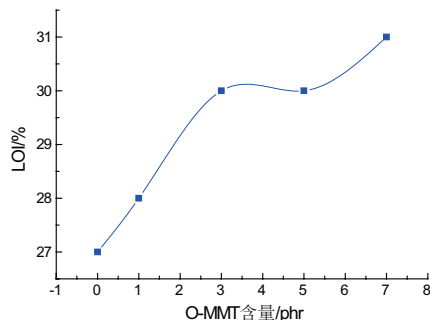


▲ 图2 热老化后的拉伸强度和断裂伸长率

Fig.2 Tensile strength and elongation at break after thermal-oxidative aging test

2.2 极限氧指数(LOI)

图3是LOI与O-MMT含量关系。从图3可以看出,随着O-MMT含量增加,体系LOI提高。这是因为O-MMT除了自身能释放出层间结晶水吸热,其多层结构对阻隔空气能起到一定的作用外,还能增加炭层连贯性,降低热释放速率,和MH具有一定的协效阻燃作用。



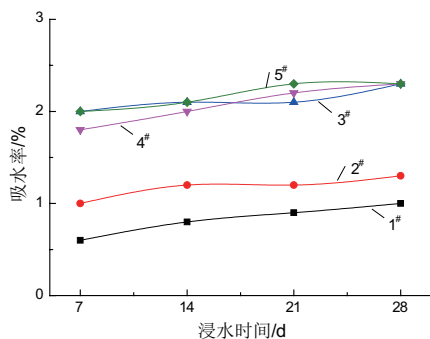
▲ 图3 LOI与O-MMT含量关系

Fig.3 Influence of O-MMT contents on LOI value

2.3 吸水性和介电性能

当复合聚烯烃材料用作绝缘料时,其介电性能是最重要的参数之一,而其吸水性则会影响介电性能及长期使用稳定性。当聚合物的单体是亲水性的极性单体,或带有羧酸盐基团时,吸水性会更强,从而导致材料电阻率降低,绝缘性能变差,甚至绝缘层被击穿导致漏电,并且存在最终引燃电缆材料发生火灾的风险。大多数电缆材料用聚合物可燃,有的在燃烧时会产生大量的有毒气体和浓烟,对环境造成危害并威胁生命财产安全。因此要控制绝缘材料的吸水量。

图4是本体系绝缘料浸水试验吸水性测试结果。从图4可以看出,5个配方的材料在连续浸水4周后吸水率都没有超过3%的聚合物正常吸水量

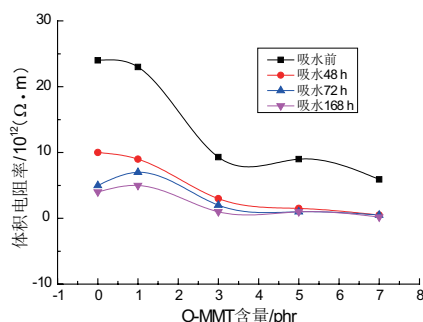


▲ 图4 吸水率与浸水时间及O-MMT含量关系

Fig.4 Influence of O-MMT contents and water soaking time on water absorption

范围,加入了O-MMT的材料吸水率虽然大于未添加O-MMT的材料,但是吸水率增加并不明显,并且O-MMT添加量为3、5和7 phr的样品吸水率并没有明显差别。这是由于,虽然MMT的层间结构松散,水分子或其他有机分子可以进入层间,造成MMT具有吸湿性,但是因为MMT片层表面存在羟基,这些羟基可以和POE-g-MAH、EVM等分子链上的亲水基团通过氢键作用形成物理交联^[16],又降低了体系的总吸水率,而且MMT本身湿容量低,所以材料吸水率并没有随着MMT的增加而明显增加。同时,体系中的MH、MMT都经氨基硅烷包覆处理,大大降低了其本身的吸水性。

图5为绝缘料体积电阻率与O-MMT含量关系曲线。由图5可看出,浸水后体系的体积电阻率皆下降;浸水时间越长,体积电阻率越小,但是降低幅度变小,吸水72 h后,体积电阻率基本稳定下来不再明显变化,可能是由于吸水逐渐趋于饱和。无论浸水前后,随着O-MMT含量增加,体积电阻率皆降低,结合图4结果可以认为, O-MMT部分引入了导电离子,是导致电阻率降低的主要因素,而不是由于其添加量的增加导致吸水率增大。



▲ 图5 体积电阻率与O-MMT含量关系
Fig.5 Influence of O-MMT contents on volume resistivity

2.4 绝缘料性能

综上所述结果,选取3[#]配方制备成绝缘料,按照相关测试标准对其进行测试,结果表明,性能符合相关产品的指标要求,见表2。

▲ 表2 无卤阻燃PP绝缘材料的性能
Tab.2 Performance of halogen-free flame retardant insulated PP composites

项目	检测值	指标
拉伸强度/MPa	15.8	≥10.0
断裂伸长率/%	204	≥160
空气热老化135℃×168h		
20℃体积电阻率/(Ω·m)	1×10 ¹³	≥1.0×10 ¹⁰

拉伸强度变化率/%	+1.3	≤±25
断裂伸长变化率/%	-20.3	≤±25
耐油试验50℃×20h		
缠绕,1kV/1min	通过	不击穿
耐热试验120℃×120h		
弯曲,1kV/1min	通过	不击穿
低温冲击脆化温度/-35℃	6/30	≤15/30
LOI/%	30	≥28
20℃体积电阻率/(Ω·m)	1×10 ¹³	≥1.0×10 ¹⁰

3 结论

(1)随着O-MMT含量的增加,无卤阻燃PP的拉伸强度先升高后降低,断裂伸长率基本保持不变。O-MMT含量为3 phr时,拉伸强度达到15.8 MPa,断裂伸长率达到202%,综合性能良好。

(2)随着O-MMT含量的增加,复合材料的LOI逐渐提高。

(3)无卤阻燃PP浸水4周后吸水率不超过3%,浸水后体积电阻率下降;浸水时间越长,体积电阻率越小,浸水48 h后,体积电阻率趋于稳定。

(4)MH为130 phr、O-MMT为3 phr时,制备的无卤阻燃PP绝缘料综合性能良好。

参考文献:

- [1] 胡志. 无卤阻燃聚丙烯材料的研制[J]. 塑料工业, 2017, 45(2): 137-140.
- [2] Xiaolang Chen, Jie Yu, Shaoyun Guo. Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 4 943-4 951.
- [3] Rafael S Plentz, Maximiliano Miotto, Elisangela E Schneider, et al. Effect of a macromolecular coupling agent on the properties of aluminum hydroxide/PP composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 1 799 -1 805.
- [4] 许莉莉,刘生鹏. PP-g-MA对聚丙烯/纳米氢氧化镁复合材料性能的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(8): 52-55.
- [5] Rouhollah Bagheri, Christopher M Liauw, Norman S Allen. Factors effecting the performance of montmorillonite/magnesium hydroxide/poly(propylene) ternary composites[J]. Flame Retardation and Thermal Stability Macromol Mater Eng, 2008, 293: 114-122.
- [6] 吴惠民,彭超,涂思敏,等. 不同表面处理方法对聚丙烯/水镁石无卤阻燃材料性能影响的研究[J]. 橡塑技术与装备, 2008, 34(11): 28-31.
- [7] 张建耀,李红梅,戴红兵,等. 正交试验法制备热塑性低烟无卤阻

- 燃聚烯烃电缆料[J]. 塑料科技, 2006, 34(6): 46-50.
- [8] 朱新兵. 氢氧化镁阻燃剂的表面改性和形貌控制研究[D]. 青海: 青海大学, 2014.
- [9] F Laoutid, P Gaudon, J-M Taulemesse, et al. Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fireretardant systems for ethylenevinyl acetate containing organo-modified montmorillonite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 3 074-3 082.
- [10] Dehong Chen, Qiukai Zheng, Feiyue Liu, et al. Flame-retardant polypropylene composites based on magnesium hydroxide modified by phosphorous-containing polymers[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2010, 23(3): 175-192.
- [11] 李征征, 李三喜, 张爱玲, 等. 氢氧化镁阻燃剂研究进展[J]. 塑料科技, 2009, 37(4): 83-87.
- [12] 刘盘阁, 官同华, 王月欣, 等. 蒙脱土结构特性及在聚合物基纳米复合材料中的应用[J]. 塑料科技, 2004, 32(6): 40-45.
- [13] 杨科, 王锦成, 郑晓昱. 蒙脱土的结构、性能及其改性研究现状[J]. 上海工程技术大学学报, 2011, 25(1): 65-70.
- [14] Kim Jinhwan, Lee Kyongho, Lee Kunwoo, et al. Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS: Synergistic effect of triphenyl phosphate nanocomposite, epoxy resin, and silane coupling agent mixtures[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79: 201-207.
- [15] 何小芳, 王慧元, 霍国洋. 蒙脱土改性聚丙烯纳米复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(3): 143-146.
- [16] 任强, 史铁钧, 王华林, 等. 丙烯酸-丙烯酸胺原位插层共聚制备高吸水性蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(4): 469-474.

行业动态

热流道专家HRSflow公司 推出创新型浇口技术

模塑商们希望成型工艺窗口可随时打开, 以提供更好的成型条件。总部位于意大利的热流道专家HRSflow公司, 凭借其新的HPgate, 推出了一种创新型、高质量、节约成本的浇口技术, 可用于制造无飞边的高质量部件。与传统产品不同的是, 该热流道系统在由HRSflow生产的硬金属插件上加工浇口, 工作时, 该插件只需拧入模具中, 因此在磨损时很容易替换。

来自HRSflow的新型HPgate概念引进了一种将硬金属嵌件拧入模具中, 并在其中加工锥形圆柱形浇口的新技术。如果磨损, 封闭件很容易修复, 而不需要在模具上进行传统的成本密集型工作。

HPgate使模具制造商摆脱了加工标准圆柱形浇口的耗时和复杂工序。事实上, 由于在插件上加工了浇口几何形状, HPgate消除了与圆柱形配置有关的困难, 包括窄公差, 以及喷嘴和浇口之间大的和可变的深度和同轴度。插入件的硬度对于模具制造者同样是有利的, 这也意味着模具板可以选择材质更软的钢材。

另一个优点来自于喷嘴特殊的几何形状: 锥形接触表面可以更好地控制喷嘴温度, 而精确对准的圆柱形喷嘴封闭形成密封。采用传统的锥形结构时, 当阀门关闭

时, 在浇口处会形成一个塑料层, 开模时, 该层从零件上撕下, 并可能导致飞边形成。为了实现充分的分离和避免飞边, 通常需要对工艺条件进行微调。通过消除这一层, HPgate减少了优化各个工艺参数所需的时间。有针对性地更快获得成型质量, 这基本上相当于扩大了工艺窗口。

通过将HPgate技术与HRSflow公司的FLEXflow技术相结合, 可以获得更好的浇口质量。在此, 可以精确地控制喷嘴的位置, 从而进一步降低工艺条件的影响。该浇口是美观的、高质量的可重复部件。

CP Chem开启新建世界级规模PE装置

据安迅思新闻休斯敦消息, 雪佛龙菲利普斯化工有限公司(CP Chem)周五正式开启了位于美国得克萨斯州Old Ocean工厂内的两套新建聚乙烯(PE)装置。安迅思代表出席了此次开工仪式。

这两套命名为40号PE装置和41号PE装置各自的产能均为50万吨/年。这两套装置是CP Chem投资60亿美元的美国墨西哥湾沿岸石化项目的一部分。该项目包括位于Old Ocean的两套新建PE装置和位于得州Cedar Bayou工厂内的一套新建乙烷裂解装置。

CP Chem董事长兼CEO Mark Lashier表示: “我们是在2011年宣布新建这些世界级规模的装置, 2014年动工建设, 今天我们正在庆祝这些装置成功地开启商业化生产。随着这些新建装置的投产, 我们可以渗透到新的市场接触新的客户, 扩大在全球的业务。”