

氨基硅油对氢氧化镁及有机蒙脱土阻燃LLDPE的影响

Effect of Amino Silicone Oil on LLDPE Flame Retarded by Magnesium Hydroxide and Organic Montmorillonite

向丽, 赖学军, 陈尊, 曾幸荣⁽¹⁾ Xiang Li, Lai Xuejun, Chen Zun, Zeng Xingrong⁽¹⁾

- 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640

- College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

● 摘要: 用氢氧化镁(MH)和有机蒙脱土(OMMT)作为阻燃剂制备了阻燃线型低密度聚乙烯(LLDPE), 研究了氨基硅油(ASO)对阻燃LLDPE力学性能及阻燃性能的影响。通过锥形量热仪(CONE)和热失重分析(TGA)对材料进行了表征。结果表明: ASO提高了阻燃性能和抑烟效果。当ASO用量为2%时, 阻燃LLDPE的热释放速率峰值(pHRR)和平均热释放速率(mHRR)分别降低到169.6 kW/m²和86.7 kW/m², 比加入ASO前下降了20.5%和9.7%; 烟产生速率峰值(pSPR)和总生烟量(TSP)分别降低到0.017 m²/s和0.4 m²。此外, ASO提高了材料的断裂伸长率和冲击强度。

● Abstract: The non-halogen flame-retarded LLDPE was prepared by taking magnesium hydroxide (MH) and organic montmorillonite (OMMT) as flame retardants. The effects of amino silicone oil (ASO) on the mechanical properties and flame retardancy of LLDPE were studied. The flame-retarded composite were characterized by CONE and TGA. The results show that ASO could improve the flame retardancy and the performance of smoke suppression of LLDPE. The peak heat release rate (pHRR) and mean heat release rate (mHRR) of flame-retarded LLDPE are 169.6 kW/m² and 86.7 kW/m² respectively, which decrease by 20.5% and 9.7%, when ASO content is 2%. The peak smoke production rate (pSPR) and total smoke production (TSP) are 0.017 m²/s and 0.4 m² respectively. ASO also could improve the elongation at break and impact strength of the flame-retarded composite.

● 关键词: 氨基硅油; 氢氧化镁; 蒙脱土; 线型低密度聚乙烯; 阻燃

● 中图分类号: TQ325.12 ● 文献标识码: A

● Key words: Amino silicone oil; Magnesium hydroxide; Montmorillonite; LLDPE; Flame retardant

线型低密度聚乙烯(LLDPE)具有优良的力学、电学及加工性能,但氧指数仅为17.5%,属于易燃材料。随着LLDPE的广泛应用,发生火灾的隐患也日益增加。含卤阻燃剂具有明显的阻燃效果,但燃烧时易造成“二次灾害”,因此,对LLDPE进行无卤阻燃改性十分必要^[1]。国内外对氢氧化镁(MH)和有机蒙脱土(OMMT)复配阻燃聚丙烯(PP)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)等做了大量研究^[2-3],但对MH和OMMT复配阻燃LLDPE的研究较少。马思远^[4]等采用氨基硅油(ASO)、MH及OMMT制备了阻燃尼龙6,发现三者之间具有很好的协同阻燃作用,当ASO、MH及OMMT用量分别为1.2%、40%和3%时,阻燃尼龙6的氧指数可达60%,且力学性能下降不大。有关ASO、MH及OMMT三者阻燃LLDPE的研究尚未见报道。本实验以MH和OMMT为阻燃剂制备了阻燃LLDPE,研究了ASO对

体系力学性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

LLDPE, DFDA-7042, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

EVA, EVA14-2, 醋酸乙烯含量14%, 北京东方石油化工有限公司;

OMMT, DK-5, 浙江丰虹粘土化工有限公司;

氢氧化镁, FM-70A, 粒径1.3~2.0 μm, 佛山市金戈消防材料有限公司;

硅烷偶联剂, Z-6011, 美国道康宁公司;

氨基硅油, 2-8209A, 美国道康宁公司;

抗氧剂, B215, 市售。

1.2 仪器与设备

高速混合机, JYHG-100W, 深圳市嘉源科创塑料机械有限公司;

开放式热炼机, XKR-160A, 广东省湛江机械厂;

平板硫化机, 25t, XQLB-3508350, 上海第一机械厂;

万能制样机, HY-W, 河北承德市试验机厂;

冲击试验机, Zwick-5113, 德国Zwick Roell公司;

万能材料试验机, Z010, 德国Zwick Roell公司;

氧指数测定仪, HC-2, 南京市江宁区分析仪器厂;

锥形量热仪, Cone Calorimeter ISO 5660, 英国FTT公司;

热失重分析仪, TG-209, 德国NETZSCH公司。

1.3 试样制备

氢氧化镁使用前, 采用硅烷偶联剂在高速混合机中对其表面进行改性处理。

在双辊温度为130℃的开放式热炼机上加入LLDPE, 待其熔融包辊后, 依次加入抗氧剂、EVA、OMMT、ASO和改性的MH等, 其中LLDPE与EVA的质量比固定为7:3, OMMT用量为3%。混炼均匀后出片, 在平板硫化机上于150℃下热压、室温冷压、出片, 再用万能制样机制备用于测试阻燃性能和力学性能的试样。

1.4 测试与表征

拉伸强度按GB/T 1040—1992测试, 拉伸速率50 mm/min;

Izod缺口冲击强度按GB/T 1043—1993测试;

氧指数(OI)按GB/T 2406—1993测试;

锥形量热仪(CONE)测定: 按ASTM 1354标准测定材料的热释放速率(HRR), 试样尺寸为100 mm × 100 mm × 4 mm, 辐射热流为35 kW/m²;

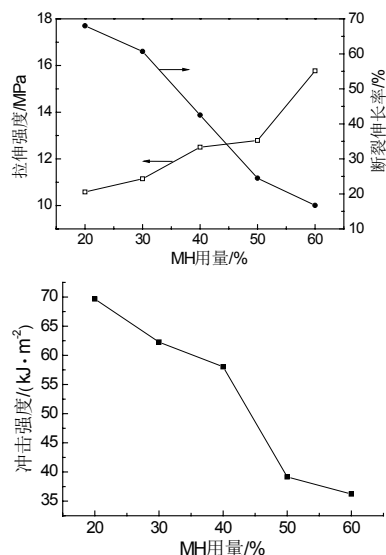
TGA分析: 在空气气氛下, 以20℃/min的升温速率, 在30℃至800℃范围内测试。

2 结果与讨论

2.1 MH/OMMT阻燃LLDPE的力学性能及氧指数

2.1.1 力学性能

图1为MH用量对LLDPE力学性能的影响。从图1可以看出, 随着MH用量的增加, 拉伸强度逐渐增大, 在60%用量时达到15.8 MPa, 较未加入MH时提高了31%。同时, MH的加入降低了材料的断裂伸长率和冲击强度, 在MH用量为40%~50%时, 冲击强度下降明显, 从58.0 kJ/m²下降到39.2 kJ/m², 降幅高达32.4%。这是因为MH粒子起到了刚性增强的作用^[5-6]。经过改性处理的MH粒子具有较强的表面活性, 粒子表面与若干聚合物分子链段结合形成一种交联结构, 降低了分子链段的活动性, 造成拉伸强度提高, 断裂伸长率和冲击强度降低。



▲ 图1 MH用量对LLDPE力学性能的影响
Fig.1 Effect of MH content on mechanical properties of LLDPE

2.1.2 氧指数

表1是MH用量对LLDPE氧指数(OI)的影响。从表1可以看出, 随着MH用量的增加, OI大幅度提高, 当MH用量为60%时, OI由未加入MH时的23.5%提高到46.0%。主要原因可能是MH高温下释放出大量水蒸气可稀释可燃气体的浓度, 并且分解产生的金属氧化物分布在燃烧聚合物的表面, 阻隔、延缓热及氧气的进入。Macro等^[7]的研究表明, PE/OMMT纳米复合材料在燃烧过程中, 其中的OMMT片层可明显阻隔树脂基体与环境的可燃气体、氧气及热的交换。因而, 对于MH/OMMT阻燃LLDPE体系而言, 可能是因为MH和OMMT在燃烧过程中会

生成炭层,增强其固相阻隔作用而导致氧指数大幅度提高。

表1 MH用量对LLDPE氧指数的影响
Tab.1 Effect of MH content on OI of LLDPE

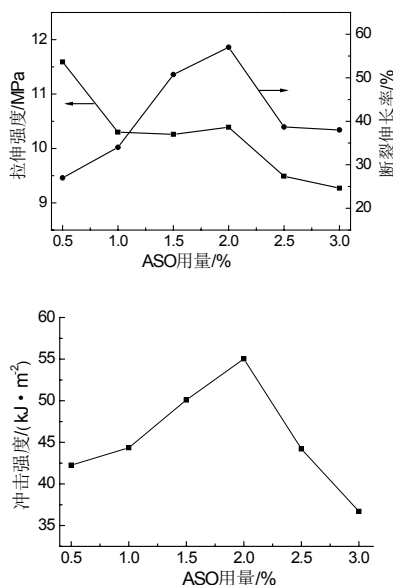
MH用量/%	0	20	30	40	50	60
OI/%	23.5	25.5	27.5	30.0	35.0	46.0

注:LLDPE/EVA基体树脂的OI为18.5%,OMMT用量为3%

2.2 氨基硅油对阻燃LLDPE力学性能及氧指数的影响

2.2.1 力学性能

图2是MH及OMMT用量分别为40%和3%时,ASO用量对阻燃LLDPE力学性能的影响。从图2可以看出,随着ASO用量的增加,拉伸强度逐渐降低,冲击强度和断裂伸长率出现先上升后下降的趋势,当ASO用量为2%时,断裂伸长率与冲击强度都达到最大值,分别由加入ASO前的24.5%和40.3 kJ/m²提高到57.0%和55.0 kJ/m²。其原因可能是液态的ASO起到了增塑剂的作用,导致拉伸强度下降,冲击强度和断裂伸长率增加。



▲ 图2 氨基硅油用量对阻燃LLDPE力学性能的影响
Fig.2 Effect of ASO content on mechanical properties of flame-retarded LLDPE

2.2.2 氧指数

表2是ASO用量对阻燃LLDPE氧指数的影响。从表2可以看出,随着ASO用量的增加,阻燃LLDPE的OI缓慢提高,但提高的幅度不大,由加入ASO前的30.0%提高到32.5%。可能是少量ASO具有柔顺

剂的作用,可提高阻燃剂在基体中的分散效果,且ASO加入后,阻燃LLDPE的燃烧表面会产生比较密实的炭层,从而提高了氧指数。

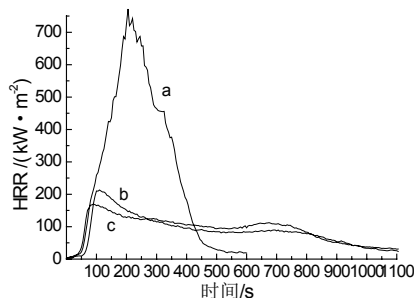
表2 ASO用量对阻燃LLDPE氧指数的影响
Tab.2 Effect of ASO content on OI of flame-retarded LLDPE

ASO用量/%	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
OI/%	30.0	30.0	30.5	31.5	32.0	32.5	32.5

注:LLDPE/EVA基体树脂的OI为18.5%,OMMT用量为3%,MH用量为40%

2.3 阻燃LLDPE的锥形量热分析

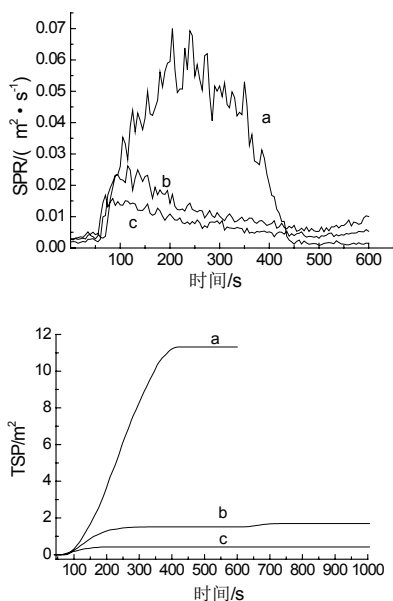
图3为阻燃LLDPE的热释放速率曲线。从图3可以看出,LLDPE/EVA基体树脂引燃之后(曲线a),其HRR迅速上升,热释放速率峰值(pHRR)及平均热释放速率(mHRR)分别达到771.9 kW/m²和290.2 kW/m²。当加入MH、OMMT后,阻燃LLDPE(曲线b)的pHRR和mHRR分别降为213.2 kW/m²和96.0 kW/m²。在此基础上再加入2%的ASO后(曲线c),pHRR和mHRR进一步降低至169.6 kW/m²和86.7 kW/m²,较ASO加入前下降了20.5%和9.7%,说明ASO能有效提高材料的阻燃性能。



a—LLDPE/EVA;b—MH/OMMT阻燃LLDPE;c—ASO改性阻燃LLDPE

▲ 图3 阻燃LLDPE的热释放速率曲线
Fig.3 HRR curves of flame-retarded LLDPE

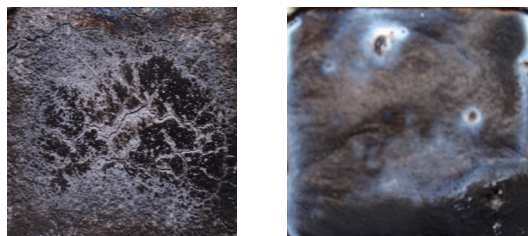
图4是阻燃LLDPE的烟产生速率(PSR)和总生烟量(TSP)曲线。从图4可以看出,基体树脂(曲线a)的pSPR和TSP分别为0.070 m²/s和11.3 m²。加入40%的MH与3%的OMMT(曲线b)后,pSPR和TSP分别下降到0.026 m²/s和1.7 m²。在此基础上再加入2%的ASO,pSPR和TSP进一步降低至0.017 m²/s和0.4 m²,较MH/OMMT阻燃LLDPE下降了34.6%和76.5%。说明MH、OMMT及ASO三者复合使用具有优异的抑烟效果。原因可能是阻燃LLDPE在燃烧过程中形成较为密实的阻隔层,从而阻止烟的逸出。



a—LLDPE/EVA ;b—MH/OMMT阻燃LLDPE ;c—ASO改性阻燃LLDPE

▲ 图4 阻燃LLDPE的SPR和TSP曲线
Fig.4 SPR and TSP curves of flame-retarded LLDPE

图5是加入ASO前后,阻燃LLDPE锥形量热测试后燃烧残余物的数码照片。从图5可以看出,MH/OMMT阻燃LLDPE燃烧后生成的炭层较疏松(图5a),炭层多处破裂。而加入ASO后(图5b),形成了较为密实的炭层。炭层作为热传质的屏障,首先可以阻挡外部氧气和热量向内扩散,从而延缓内层高聚物的热裂解;其次可以阻止内部高聚物裂解产生的可燃性挥发物进入火焰区,从而减少反馈至高聚物表面的热量,抑制聚合物的热裂解或燃烧,保护了内层聚合物,最终起到阻燃抑烟的作用^[2]。因此阻燃LLDPE降低了热释放速率和烟产生速率,减少了总生烟量。



a—未加ASO

b—添加2%ASO

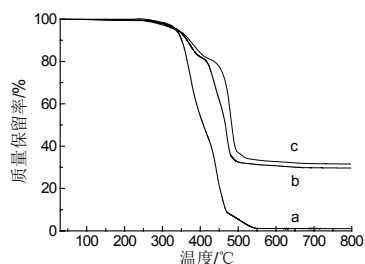
▲ 图5 阻燃LLDPE锥形量热测试后燃烧残余物照片

Fig.5 Photos of residual chars of flame-retarded LLDPE after CONE test

2.4 阻燃LLDPE的TGA分析

图6为阻燃LLDPE的热失重曲线。从图6可以看出,基体树脂(曲线a)只有一个失重台阶,其外推起始分解温度为343.8℃,最大失重速率温度为

393.8℃,在463.1℃时外推失重结束,800℃时质量残留率几乎为0。b、c曲线都显示出两个失重台阶,第一个失重台阶是MH的分解,第二个台阶是基体树脂的分解。MH/OMMT阻燃LLDPE(曲线b)的第二台阶外推起始分解温度、最大失重速率温度及外推失重结束温度分别为451.5℃、467.8℃和479.5℃。加入2%的ASO后(曲线c),外推起始分解温度、最大失重速率温度及外推失重结束温度分别提高到463.3℃、474.6℃和495.2℃,且800℃时质量保留率由29.7%提高到31.6%。可见ASO加入不仅提高了阻燃LLDPE的热稳定性,还增加了阻燃LLDPE的质量保留率。可能是因为ASO在高温下原位生成SiO₂,与OMMT共同形成比较密实的阻隔层,延缓热量的传递和氧气的入侵,抑制聚合物的分解和可燃性挥发产物的逸出^[8]。



a—基体树脂;b—MH/OMMT阻燃LLDPE ;c—ASO改性阻燃LLDPE

▲ 图6 阻燃LLDPE的TGA曲线

Fig.6 TGA curves of flame-retarded LLDPE

3 结论

采用MH、OMMT及ASO可制备阻燃性能和力学性能良好的阻燃LLDPE。ASO提高了材料的阻燃性能和抑烟效果。当MH、OMMT及ASO用量分别为40%、3%和2%时,阻燃LLDPE的pHRR和mHRR降低到169.6 kW/m²和86.7 kW/m²;烟产生速率峰值和总生烟量为0.017 m²/s和0.4 m²。此外,ASO能在一定程度上提高材料的断裂伸长率和冲击强度。

参考文献:

- [1] Poortere M D, Schonbach C, Simonson M. The fire safety of TV set enclosure materials, a survey of European statistics[J]. Fire Mater, 2002, 24(1): 53-60.
- [2] 赖学军,向丽,曾幸荣,等. 新型无卤阻燃聚丙烯的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(12): 30-34.
- [3] Laoutid F, Gandon P, Taulemesse J M, et al. Study of

hydromagnesite and magnesium hydroxidebased fire retardant systems for ethylene-vinyl acetate containing organo-modified montmorillonite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 3 074-3 082.

- [4] 马思远,杨伟,蒋舒,等. 尼龙6/有机蒙脱土阻燃复合材料的结构与性能[J]. 塑料工业, 2007, 35(1): 25-28.
- [5] 郭伟男,陈玉坤,贾志欣,等. 不同转速下制备的疏松型纳米氢氧化镁对LLDPE性能的影响[J]. 弹性体, 2008, 18(2): 16-20.
- [6] 常志宏,郭奋,陈建峰,等. 纳米氢氧化铝填充LDPE/EVA的力学

和阻燃性能[J]. 化工学报, 2005, 56(9): 1 771-1 776.

- [7] Macro Z, Luigi C. Preparation and combustion behavior of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA[J]. Polymer, 2004, 45: 4 367-4 373.
- [8] Wang J, Du J, Zhu J. An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene/clay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2): 249-252.

行业动态

塑料管道在建设领域使用量高达2 000万t

目前,塑料管道在我国建设领域累计使用量高达近2 000万t。2008年,建设行业塑料管道工程使用量达到200多万t,其中:市政工程约用量130万t,建筑工程约70万t,2008年市场占有率达到45%左右。

城市供水塑料管道主要以PVC-U、PE管为主。主要规格: PVC-U管为DN40-710 mm; PE管为DN40-800 mm,最大1 600 mm。目前,累计敷设量: PVC-U管达到近9万千米, PE管达到7万多千米,其他塑料管道达到近2万千米。

城市燃气塑料管道品种有: 高密度聚乙烯管(HDPE)、中密度聚乙烯管(MDPE)。主要规格为DN20-450 mm,最大到630 mm,目前, MDPE和HDPE管在城市中低压燃气管网中累计敷设量达到9万千米左右。

建筑给水(冷、热水)塑料管品种有: 硬质聚氯乙烯管(PVC-U)、氯化聚氯乙烯管(PVC-C)、聚乙烯管(PE)、铝塑复合管(PAP)、交联聚乙烯管(PE-X)、聚丙烯管(PP-R、PP-B)、塑铝稳态管(PP-R)、ABS工程塑料管、钢塑复合管等塑料管道。形成主导产品的有无规共聚聚丙烯管(PP-R)、铝塑复合管(PAP)和交联聚乙烯管(PE-X)等。主要规格为DN16-32 mm,少量使用DN40、DN50、DN63。目前,累计工程使用量达到150多亿米(约合200万t)。

建筑采暖塑料管道的品种有: 耐热聚乙烯管(PE-RT)、交联铝塑复合管(XPAP)、交联聚乙烯管(PE-X)、聚丙烯管(PP-R、PP-B)、聚丁烯(PB)等管道。主要规格为DN16-32 mm,目前,塑料管道在散热器采暖和低温热水地面辐射供暖工程中,累计使用量达到50亿米。

有关专家根据住房和城乡建设行业的发展速度做了分析。未来几年,随着住房和城乡建设领域对塑料管

道的不断需求,预计年需求量大约在300万t左右。

KANEKA开发出新的绝缘导热性树脂“Hyper Lite”技术

KANEKA开发出了兼具电气绝缘性及导热性的新树脂。该树脂基于改质型聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂“Hyper Lite”技术,结合使用聚酯树脂及导热性填料的技术而得以实现。该公司称,欲将其作为个人电脑及家电等的电子部件和发光二极管(LED)照明领域的耐热材料积极应用。目前已获得部分用户的好评,目标是5年后销售额达到20亿日元左右。

该公司介绍,新开发的树脂有如下特点: (1)密度较低,比原来的导热性树脂及铝合金轻; (2)模具及成型机的磨损较小,可利用普通的注塑成型机成型; (3)通过选择原料聚合物的成分,不仅可以注塑成型,还可挤压成型; (4)成品为白色,表面性能出色,因此还可用于外装材料及照明用途,涂装性也较为出色; (5)与玻璃纤维增强聚酯树脂具有同等强度。该公司此前已开发出提高了耐光性的树脂。

聚氨酯泡沫行业研讨含氢氯氟烃淘汰路线图

近日,聚氨酯泡沫行业含氢氯氟烃淘汰计划编制座谈会在北京召开。环保部对外合作中心、中国塑料加工工业协会、中国家用电器协会、北京大学等单位的人士共同探讨了聚氨酯泡沫行业含氢氯氟烃淘汰计划的主要内容。

环保部对外合作中心主任温武瑞介绍了多边基金执委会关于淘汰政策的最新进展,并提出了下一步工作的要求: 明确聚氨酯泡沫行业编制思路和淘汰计划,尤其是要确定聚氨酯泡沫行业2015年第一阶段淘汰目标,充分考虑各子行业淘汰的优先性。在替代技术选择方面,避免选择氢氟烃技术,重点考虑环境友好的替代技术。在行业实施机制方面,要在总结行业计划经验的基础上,不断创新和探索含氢氯氟烃淘汰管理的新机制。