

PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ 阻燃复合材料的流动性能

Study on Flow Properties of PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ Flame-retarding Composite

张英杰, 梁基照⁽¹⁾ Zhang Yingjie, Liang Jizhao⁽¹⁾

- 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640

- School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

● 摘要: 制备了 PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ 阻燃复合材料, 利用熔体流动速率仪测定了复合材料的熔体体积流动速率 (MVR), 并计算出其密度。结果表明: MVR 随着阻燃剂质量分数的增加而减小, 随着阻燃剂粒径的增加先降后升; 复合材料密度随阻燃剂用量的增加呈近似线性增加, 随阻燃剂粒径的增加呈近似线性降低, 随着载荷的增加而提高。

● Abstract: PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ composite was prepared. The melt volume flow rate (MVR) of the composite was measured, the density of the composite was calculated. The results show that: MVR decreases with the increase of the mass fraction of the flame retardant, and decreases at first and then increases with the increase of particle diameter of the flame retardant; the density of the composite increases linearly with the increase of flame retardant content, decreases linearly with the increase of the particle diameter of the flame retardant, and increases with the increase of the loading.

● 关键词: 聚丙烯; 阻燃; 复合材料; 氢氧化铝; 氢氧化镁; 流动性能 ● 中图分类号: TQ325.14 ● 文献标识码: A

● Key words: Polypropylene; Flame retardant; Composite; Al(OH)₃; Mg(OH)₂; Flow property

聚丙烯(PP)被广泛应用于工业生产的各个领域, 也是通用塑料中发展最快的一种材料。PP具有密度小、力学性能优良、电绝缘性好、介电常数较小、耐应力开裂和耐化学药品等优点^[1]。但由于它是碳氢类材料, 其氧指数只有17.4%~18.5%, 属易燃材料, 且燃烧时易产生大量熔滴, 致使火焰传播^[2], 使其在建筑和机械工业中的应用受到一定限制^[3]。氢氧化铝、氢氧化镁具有填充剂、阻燃剂、发烟抑制剂三重功能^[4-8], 经过长期实验研究, 人们发现适合作为无卤阻燃PP的金属水合物主要以氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁(MH)为主, 占无机阻燃剂的80%以上。

聚合物熔体的流动性能以及熔体密度(ρ_m)是聚合物材料加工及成型过程中的重要参数^[9]。然

而, 有关复合材料 ρ_m 方面的报道较少。本实验着重考察阻燃剂用量和粒径对复合材料流动性能及 ρ_m 的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯, CJS-700G, 熔体流动速率 8.0~15.0g/10min, 密度0.910g/cm³, 广州石化公司;

Al(OH)₃、Mg(OH)₂, 粒径分别为1.25 μ m、2.7 μ m、5 μ m和9 μ m, 广州市金戈消防有限公司。

1.2 试样制备

将阻燃剂 (Al(OH)₃和Mg(OH)₂) 与PP在高速混合机中混合, 阻燃剂用量分别为10%、20%、30%、40%和50%。最后, 将PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂投入双螺杆挤出机进行熔融共混、挤出造粒, 制备成PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂阻燃复合材料, 并在80℃下干燥5h。

1.3 仪器及方法

高速混合机, CH-10DY, 北京市塑料机械厂;

同向双螺杆挤出机, TSE-35A, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

熔体流动速率测定仪, XNR-400C, 河北承德试验机有限责任公司。

1.4 性能测试

复合材料的熔体体积流动速率(MVR)采用熔体流动速率测定仪测试, 料筒温度190℃, 载荷(F) 2.16kg。MVR与 ρ_m 之间的关系可用式(1)描述:

$$\rho_m = \frac{600W}{MVR \times t} \quad (1)$$

式中, t 为时间; W 为在 t 时间内挤出物的质量。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂用量对复合材料流动性能的影响

图1为190℃、不同载荷下阻燃剂质量分数 ϕ_f 与复合材料MVR的关系。从图1可以看出, 在较高载荷作用下, 当 ϕ_f 小于10%时, MVR增加; 而当 ϕ_f 大于10%时, MVR大致上呈线性下降。表明在较高载荷作用下, 少量的阻燃剂可以降低复合材料中PP的表观黏度; 在低载荷作用下, 随着 ϕ_f 的增加, 复合材料的MVR以近似于线性函数的形式下降。即

$$MVR = a + \beta \phi_f \quad (2)$$

式中, α 和 β 是与所受载荷 F 、温度 T 及材料本身性质有关的常数。应用回归分析方法, 可确定在载荷为2.16kg时的 α 、 β 值分别为4.78314、-0.04519, 相关系数 R 为0.99218, 说明式(2)可以较好地描述在载荷为2.16kg时 ϕ_f 与MVR的关系。

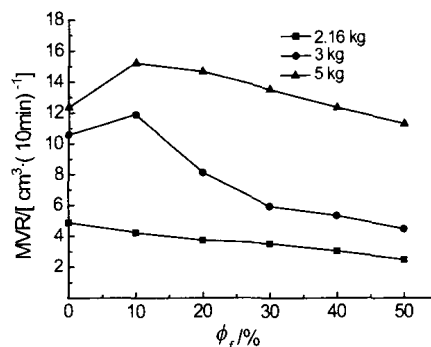


图1 不同载荷下 ϕ_f 对MVR的影响

Fig.1 Effect of ϕ_f on MVR under different loadings

一般来说, 粒子填充聚合物后, 熔融的树脂基体与填充粒子之间的摩擦阻力增加。分子链运动受到阻碍, 使体系的熔体黏度增加^[10]。但是当载荷增加时, 熔融态的PP分子链间由于少量阻燃剂的润滑作用, 使分子间的作用力下降。这样聚合物分子间的缠结点和解缠过程的平衡浓度降低, 在宏观上表现出表观黏度下降。

2.2 阻燃剂粒径对复合材料流动性能的影响

图2为不同载荷下, 阻燃剂质量分数为20%时, 其粒径 d 与复合材料MVR的关系。从图2可以看出, 随着粒径 d 的增大, MVR先下降后上升。一般来说, 粒径越大, 分子链运动受到的阻碍越大, 熔体黏度增加, MVR下降。但粒径增加到一定程度时MVR则开始上升, 这可能是因为填充量一定时, 粒径较大的填料使相同体积粒子数目减少, 大分子间的距离增加, 分子链运动受的阻力减小, 其在外力作用下运动更容易, 因此MVR上升。

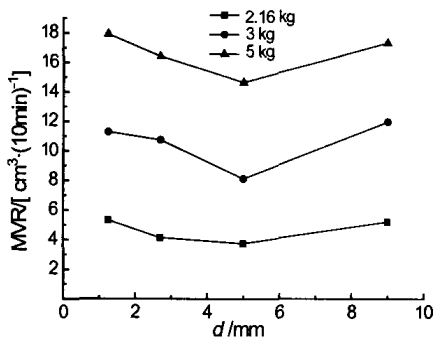


图2 不同载荷下粒径 d 对 MVR 的影响
Fig.2 Effect of d on MVR under different loadings

2.3 阻燃剂用量对复合材料密度的影响

图3表明了复合材料密度对阻燃剂质量分数的依赖关系。从图3可以看出,随着 ϕ_f 的增加, ρ_m 大致呈线性函数增加,两者之间的关系可以表述为:

$$\rho_m = \lambda_1 + \lambda_2 \phi_f \quad (3)$$

式中 λ_1 和 λ_2 是与温度、载荷和材料性质有关的常数。通过线性回归分析方法,可以确定在测试条件下, λ_1 和 λ_2 的值以及 ρ_m 和 ϕ_f 的相关系数 R 。由表1可以看出,相关系数 R 大于0.99,表明应用式(3)可以较好地描述实验条件下复合材料 ρ_m 和 ϕ_f 的关系。

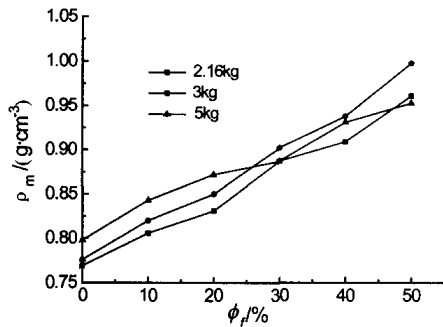


图3 不同载荷下 ϕ_f 对 ρ_m 的影响
Fig.3 Effect of ϕ_f on ρ_m under different loadings

表1 不同载荷下复合材料的 λ_1 、 λ_2 和 R 值
Tab.1 Values of λ_1 、 λ_2 and R of composites under different loadings

2.16	0.76586	0.00379	0.99432
3	0.77238	0.00433	0.99617
5	0.80538	0.00301	0.99181

2.4 阻燃剂粒径对复合材料密度的影响

图4展示了阻燃剂质量分数为20%时,复合材料密度 ρ_m 对阻燃剂粒径 d 的依赖关系。从图4可以看出,随着 d 的增加, ρ_m 大致呈线性函数减小。出现这一现象的原因是在阻燃剂质量分数不变的情况下,随着粒径的减小,同样体积添加的粒子数目相对增多,密度就会增大。密度与粒径两者之间的关系可以表述为:

$$\rho_m = \theta_1 + \theta_2 d \quad (4)$$

式中, θ_1 和 θ_2 是与温度、载荷和材料性质有关的常数。通过线性回归分析方法,可以确定在测试条件下, θ_1 和 θ_2 的值以及 ρ_m 和 d 的相关系数 R 。由表2可以看出, R 值大于0.99,表明应用式(4)可以较好地描述实验条件下 ρ_m 和 d 的关系。

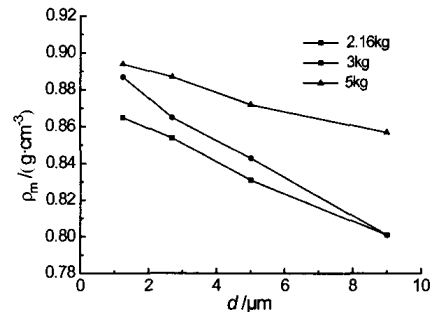


图4 不同载荷下 d 对 ρ_m 的影响
Fig.4 Effect of d on ρ_m under different loadings

表2 不同载荷下复合材料的 θ_1 、 θ_2 和 R 值
Tab.2 Values of θ_1 、 θ_2 and R of composites under different loadings

2.16	0.95359	-0.00865	0.99817
3	0.89757	-0.01082	0.99741
5	0.89918	-0.00483	0.99239

从图4还可以看出,在阻燃剂粒径和质量分数相同时,随着载荷的增大,密度也增加。这是因为载荷增大使得熔体体积减小,所以密度增大。此外,聚丙烯属于结晶性聚合物,即使在低的挤出速率下,流动诱导结晶行为也有可能发生,使得复合材料的密度发生变化^[11]。

3 结论

(1) 在低载荷下, 随着 ϕ_f 增加, 复合材料的MVR大致上呈线性下降。在高载荷下, ϕ_f 较小时MVR随着 ϕ_f 增加而上升, ϕ_f 较大时MVR随着 ϕ_f 增加而下降。

(2) 在一定实验条件下, 复合材料的MVR随着粒径的增大先下降后上升。

(3) 在粒径相同条件下, ρ_m 随着阻燃剂质量分数的增加大致呈线性上升; 在阻燃剂质量分数相同的条件下, ρ_m 随着粒径的增大大致呈线性减小; 对同样的粒径和同样的质量分数而言, 随着载荷的增加 ρ_m 提高。

参考文献:

- [1] 张宇光, 李霞. 热塑性弹性体增韧聚丙烯的研究 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2003, 8(2): 81-86.
- [2] 于莉, 程新建, 王艳飞, 等. 聚丙烯阻燃化的研究进展及发展趋势 [J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(3): 55-58.
- [3] 谭晓明, 徐锡良, 谢洪泉, 等. 阻燃抗冲聚丙烯的制备及性能研究 [J]. 工程塑料应用, 1999, 27(4): 3-5.
- [4] Titelman G I, Gonen Y. Discolouration of Polypropylene-based Compounds Containing Magnesium Hydroxide [J]. Polym Degrad Stab, 2002, 77: 345-352.
- [5] Tai C M, Li Robert K Y. Studies on the Impact Fracture Behaviour of Flame Retardant Polymeric Material [J]. Mater Des, 2001, 22(1): 15-19.
- [6] 姚佳良, 彭红瑞, 张志. 聚丙烯-纳米氢氧化镁阻燃复合材料的性能研究 [J]. 青岛科技大学学报, 2003, 24(2): 142-144.
- [7] 李锦, 欧育湘. 氢氧化镁的表面处理研究 [J]. 无机盐工业, 2004, 36(1): 38-40.
- [8] 曲敏杰, 冯钠, 王新红, 等. 无卤阻燃剂对聚丙烯复合材料阻燃性能及力学性能的影响 [J]. 大连轻工业学院学报, 2001, 12: 245-247.
- [9] 梁基照, 钟明强. PP/HGB 复合材料流动性能的研究 [J]. 塑料科技, 2005(5): 13-15.
- [10] Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Effects of pressure and temperature on the melt density and the melt flow rate of LDPE and glass bead-filled LDPE composite [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 91(1): 167-171.
- [11] Wong A C Y, Liang J Z. Temperature and pressure effects on the melt index and melt density of high-density polyethylene [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1994, 43(2-4): 293-304.

行业动态

大连市橡胶塑料机械制造企业由竞争走向竞合

由首批35家大连市橡胶塑料机械企业组成的大连市橡胶塑料机械协会正式成立, 它标志着大连市的橡胶塑料机械装备制造企业开始由竞争走向竞合。

自上世纪50年代中期, 大连橡胶塑料机械股份有限公司的前身——大连通用机器厂受命研制生产橡胶塑料机械开始, 经过50多年的发展, 大连地区已有包括科研、生产、经营在内的百余家橡胶塑料机械企业, 形成了品种比较齐全的产品体系, 成套能力也在不断提高, 可以为橡胶和塑料工业提供高质量的装备。许多橡塑机械的国家标准和行业标准出自大连, 大连的橡塑机械产品遍及全国34个省、市、自治区, 销往五大洲的近百个国家和地区, 大连已发展成为我国橡塑机械研制、开发、生产、营销中心之一。

尽管如此, 由于这些企业长期处于“单打独斗”的状态, 企业间不仅缺乏足够的沟通与交流, 而且为了暂时的经济利益还时常相互恶性竞争, 致使大连地区橡塑机械制造业至今没有形成规模经济, 有很多区域优势没有发挥出来。

大连市橡胶塑料机械协会会长刘梦华说, 在广东、江浙、东北三大橡塑机械生产基地中, 大连的产业历史最长、技术基础雄厚, 但是一直没有形成地区合力。协会成立后, 将致力于打造产业链和配套能力。同时, 作为我国橡塑机械发源地和我国橡塑机械骨干企业的大连橡胶塑料机械股份有限公司, 还计划将一些技术成熟、有市场、又不在自己生产计划中的产品转让给其他会员企业, 共同发展大连的橡塑机械产业。