

碱式碳酸镁阻燃低密度聚乙烯的性能研究

张俊 胡珊* 韩宏昌 高虎亮

(中国地质大学材料科学与化学工程学院,武汉 430074)

摘要 采用改性剂对碱式碳酸镁进行表面改性,利用X射线衍射、偏光显微镜分析了碱式碳酸镁改性效果。并将改性的碱式碳酸镁添加到低密度聚乙烯(PE-LD)中,研究了碱式碳酸镁阻燃剂对PE-LD性能的影响。利用热重分析法分析了阻燃PE-LD的热稳定性,利用扫描电镜观察了阻燃PE-LD的微观形貌。结果表明,当阻燃剂的添加量为60%时,阻燃PE-LD的拉伸强度为18.1 MPa,弯曲强度为18.9 MPa,弯曲弹性模量为1067.9 MPa,冲击强度为10.4 kJ/m²,氧指数为35%。

关键词 碱式碳酸镁 表面改性 阻燃 低密度聚乙烯

无机阻燃剂无毒、环保、价格低廉,是聚合物阻燃常用的阻燃剂类型。碱式碳酸镁(晶体结构式 $\text{Mg}_5[(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)热稳定性好、无毒、不产生有毒或挥发性气体、价格低廉,是无机环保型阻燃剂^[1]。碱式碳酸镁^[2](热分解温度220~550℃)比氢氧化镁^[3](热分解温度300~340℃)和氢氧化铝(热分解温度180~200℃)^[4]热分解温度范围更宽^[5]。碱式碳酸镁燃烧后分解吸热,释放难燃气体 CO_2 和水蒸气,稀释燃烧物表面的氧气并降低燃烧物表面的温度,且生成附着于燃烧物表面的活性氧化镁,进一步阻止燃烧的进行。秦麟卿等^[6]将其应用到阻燃环氧树脂中,当碱式碳酸镁的添加量为56.5%时,环氧树脂的氧指数(LOI)达到29.7%。F. Laoutid等^[7]将其应用到阻燃乙烯/乙烯乙酸酯共聚物中,当碱式碳酸镁的添加量为60%时,乙烯/乙烯乙酸酯共聚物的LOI达到了29%。利用无机阻燃剂阻燃聚合物时,为了获得理想的阻燃性能,往往需要较大的添加量,且由于无机阻燃剂的亲水性,会增加高聚物的加工难度和降低力学性能,不利于实际生产和应用。对阻燃剂进行表面改性是一种增加无机填料与聚合物基体相容性的有效手段^[8]。

笔者利用改性剂对碱式碳酸镁进行表面改性,提高碱式碳酸镁的亲油性,并将改性过的碱式碳酸镁作为阻燃剂添加到PE-LD中,研究其对PE-LD力学性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-LD: 2426H,中国石油化工有限公司茂名分公司;

碱式碳酸镁: 平均粒径10.45 μm,市售;

二甲苯: 分析纯;

改性剂: 自制。

1.2 主要设备仪器

高速混合机: SHR-10A型,张家港市轻工机械厂;

双螺杆挤出机: SHJ-20型,南京杰恩特化工机械有限公司;

注塑机: TY-200型,杭州大禹机械公司;

LOI测定仪: HC-2型,南京江宁区分析仪器厂;

综合热分析仪: NETZSCH STA 409C型,德国NETZSCH公司;

X射线衍射(XRD)仪: Bruker AXS D8-FOCUS型,德国布鲁克公司;

偏光显微镜: OPTEC BK-POL型,重庆奥特光学仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT-4104型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6390LV型,日本电子株式会社。

1.3 试样的制备

添加适量的改性剂于碱式碳酸镁中,在高速混合机中进行改性。将改性好的碱式碳酸镁按不同的配比添加到PE-LD中,经双螺杆挤出机熔融挤出、造粒,在注塑机中注塑成标准试样。

1.4 性能测试

XRD分析: 将未改性的碱式碳酸镁样品和改性好的碱式碳酸镁样品分别进行XRD分析, X射线探测器为LynxEye192位阵列探测器,扫描步

* 通讯作者

收稿日期: 2011-05-08

长 0.01° , 扫描速度每步 $0.05^\circ/\text{s}$, Ni 滤波, $\text{Cu K}\alpha$ 靶 $\lambda=0.1540598\text{ nm}$;

热失重(TG)分析: 空气氛围, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

碱式碳酸镁分散性: 利用偏光显微镜观察碱式碳酸镁在二甲苯中的分散性;

表面形貌: 利用 SEM 对改性碱式碳酸镁阻燃 PE-LD 样条的冲击断面进行观测;

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;

冲击性能按 GB/T 1843-2008 测试;

LOI 按 GB/T 2406-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为碱式碳酸镁、表面改性碱式碳酸镁的 XRD 谱图。由图 1 可知, 表面改性的碱式碳酸镁的衍射峰与未改性碱式碳酸镁的衍射峰几乎一致, 表明表面改性处理并没有改变碱式碳酸镁的晶体结构。

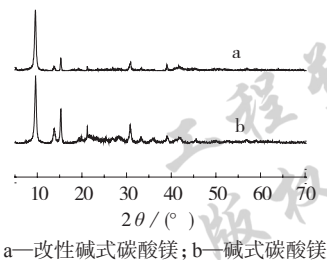


图 1 碱式碳酸镁、表面改性碱式碳酸镁的 XRD 谱图

2.2 碱式碳酸镁改性影响

图 2 为偏光显微镜下未改性碱式碳酸镁和改性碱式碳酸镁在二甲苯中的分散图。由图可知, 未改性的碱式碳酸镁容易发生团聚, 而改性过的碱式碳酸镁在二甲苯中分散性较好, 这是因为经表面改性剂改性后, 可以明显改善碱式碳酸镁的亲油性。

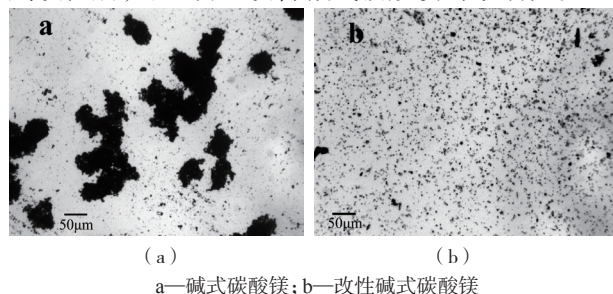


图 2 未改性的碱式碳酸镁和表面改性的碱式碳酸镁的分散性

2.3 力学及阻燃性能影响

表 1 所示为阻燃剂用量对 PE-LD 力学及阻燃性能的影响。从表 1 数据可以看出, 阻燃剂的

加入降低了 PE-LD 的拉伸强度和冲击强度。弯曲强度、弯曲弹性模量则随着阻燃剂的增加而有所提高。当阻燃剂的添加量为 60% 时, 拉伸强度为 18.1 MPa , 弯曲强度为 18.9 MPa , 弯曲弹性模量为 1067.9 MPa , 冲击强度为 10.4 kJ/m^2 。从表 1 还可以看出, 随着碱式碳酸镁填充量的增加, 复合材料的阻燃效果明显提高。当碱式碳酸镁含量为 60% 时, PE-LD 的 LOI 从未添加改性碱式碳酸镁时的 18% 上升到 35%, 表明改性的碱式碳酸镁对 PE-LD 具有很好的阻燃效果。

表 1 阻燃剂用量对 PE-LD 力学性能及阻燃性能的影响

项 目	阻燃剂用量 / %				
	0	45	50	55	60
拉伸强度 / MPa	22.3	19.7	17.5	18.3	18.1
弯曲强度 / MPa	7.9	13.5	15.1	18.8	18.9
弯曲弹性模量 / MPa	171.6	501.1	777.6	894.5	1067.9
冲击强度 / $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	19.8	19.6	16.7	12.4	10.4
LOI / %	18	27	30	31	35

2.4 阻燃 PE-LD 的 TG 分析

图 3 为纯的 PE-LD 和改性碱式碳酸镁添加量为 60% 时 PE-LD 的 TG 曲线。从图 3 可以看出, 纯 PE-LD 的热失重过程主要集中在 $350\sim 480^\circ\text{C}$, 到 480°C 时 PE-LD 完全分解, 基本无热分解残余物, 表明纯的 PE-LD 很容易燃烧, 成炭性很差。阻燃 PE-LD 在 250°C 时开始失重, 失重起始温度比纯 PE-LD 低, 这是阻燃剂发生热分解失重所致, 整个失重过程分为两个阶段: 第一阶段为 $250\sim 360^\circ\text{C}$, 为结晶水失去的过程, 质量损失小; 第二阶段为 $360\sim 460^\circ\text{C}$, 碱式碳酸镁完全分解为氧化镁、水和二氧化碳, 质量损失较大。至 460°C 时, 阻燃 PE-LD 热分解后残余物的质量为分解前的 30.5%, 其中包含碱式碳酸镁的理论分解产物氧化镁(约 25.6%), 表明阻燃剂的加入能使阻燃 PE-LD 的失重温度范围变宽, 并生成一定量的氧化镁和炭, 形成稳定的保护层, 阻止可燃的气体进入和热量的交换, 从而提高 PE-LD 的阻燃效果。

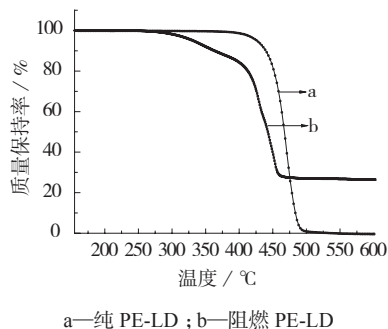
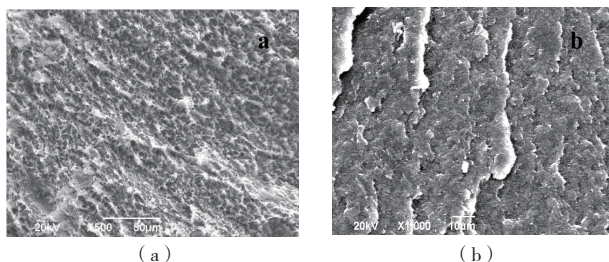


图 3 PE-LD 及表面改性碱式碳酸镁阻燃 PE-LD 的 TG 曲线

2.5 SEM 分析

图 4 分别为 50%、60% 的改性碱式碳酸镁阻燃 PE-LD 试样的冲击断面的 SEM 照片。从图 4 可以看出,碱式碳酸镁在 PE-LD 中的分散性较好。50% 改性碱式碳酸镁阻燃 PE-LD 的冲击断面较粗糙,而 60% 改性碱式碳酸镁阻燃 PE-LD 的冲击断面相对光滑,表明随着阻燃剂添加量的增大,冲击强度降低。



a—50% 改性碱式碳酸镁阻燃 PE-LD ;

b—60% 改性碱式碳酸镁阻燃 PE-LD

图 4 改性碱式碳酸镁阻燃 PE-LD 冲击断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 用表面改性剂对碱式碳酸镁进行表面改性并不改变其晶体结构,但可以明显改善碱式碳酸镁的亲油性,提高碱式碳酸镁与 PE-LD 的相容性。

(2) 碱式碳酸镁阻燃剂的加入降低了 PE-LD 的拉伸强度和冲击强度,但提高了 PE-LD 的弯曲强度和弯曲弹性模量,当改性碱式碳酸镁的添加量为 60% 时,拉伸强度为 18.1 MPa,弯曲强度为

18.9 MPa,弯曲弹性模量为 1067.9 MPa,冲击强度为 10.4 kJ/m²。

(3) 改性碱式碳酸镁阻燃剂的加入明显提高了 PE-LD 的阻燃性能,当改性碱式碳酸镁的添加量为 60% 时,LOI 达到 35%。

参考文献

- [1] 袁春华,李海明.碱式碳酸镁的应用及合成方法[J].盐湖研究,2005,13(2):49-50.
- [2] Hollingbery L A, Hurry T R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite-A review. *Thermochimica Acta*, 2010, 509: 1-11.
- [3] 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.
- [4] 张文龙,张新,戴亚杰,等.氢氧化铝阻燃剂的表面改性研究[J].塑料助剂,2008(5):42-45.
- [5] 王春迎,杜志明,从小民,等.碱式碳酸镁的热分解研究[J].应用化工,2008,37(6):657-660.
- [6] 秦麟卿,刘以波,黄志雄,等.碱式碳酸镁阻燃环氧树脂的研究[J].武汉理工大学学报,2008(4):90-93.
- [7] Laoutid F, Gaudon P, Taulemesse J M, et al. Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fire retardant systems for ethylene-vinyl-acetate containing organo-modified montmorillonite [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 3074-3082.
- [8] Han Hongchang, Hu Shan, Feng Jinjing, et al. Effect of stearic acid, zinc stearate coating on the properties of synthetic hydromagnesite [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257: 2677-2682.

EFFECT OF MODIFICIED BASIC MAGNESIUM CARBONATE FLAME RETARDANT ON THE PROPERTIES OF LOW DENSITY OF POLYETHYLENE

Zhang Jun, Hu Shan, Han Hongchang, Gao Huliang

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT The surface of the basic magnesium carbonate was modified by the surface modifying agent. The effect of modified basic magnesium carbonate was studied by XRD and polarizing microscope. The properties of PE-LD filled with modified basic magnesium carbonate were also investigated. The TG was used to analysis the thermal properties of the composites. The SEM was employed to characterize the morphology of the composites. The results showed that, when the content of the modified basic magnesium carbonate was 60%, the tensile strength, bending strength, bending modulus, impact strength, and oxygen index of the flame-retarded PE-LD were 18.1 MPa, 18.9 MPa, 1067.9 MPa, 10.4 kJ/m² and 35%, respectively.

KEYWORDS basic magnesium carbonate, surface modified, flame retardant, low-density polyethylene

辽阳石化 PTT 新型聚酯技术攻关通过验收

辽阳石化研究院独立承担完成的“PTT 新型聚酯连续模式技术研究”课题已通过中国石油组织的专家评审验收。

辽阳石化研究院依托公司聚酯产业规模,启动差别化新型聚酯研发策略,主动实施 PTT 新型聚酯制备技术研究,2007 年 11 月,中国石油评审立项。实施 PTT 新型聚酯连续模式技术,可实现装置纤维级聚酯与 PTT 新型聚酯的柔性

切换生产,打破了国外对 PTT 新型聚酯的技术垄断。

在技术研究中,辽阳石化在核心技术催化剂方面取得重大突破,自主研发出高反应活性 PTT 复合型催化剂,并在催化剂复配技术和合成制备技术方面取得自主知识产权,申请了 3 项发明专利,其中 2 项已获授权,研制的 PTT 聚酯切片经权威机构检测,其关键技术指标达到国外同类产品水平,处于国内领先地位。(中聚网)