

无卤阻燃型聚丙烯的制备及性能研究

杨云峰 吴湘峰 张现军 胡国胜

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘要 利用双螺杆挤出机挤出制备了超细 $Mg(OH)_2$ 改性阻燃聚丙烯(PP)复合材料,研究了 $Mg(OH)_2$ 、复合增容剂的用量对复合材料力学性能、阻燃性能的影响。结果表明, $Mg(OH)_2$ 经硬脂酸表面改性后,其在 PP 中的分散性及与 PP 的界面相容性明显得到改善,当 $Mg(OH)_2$ 用量为 90 份时,材料的氧指数达到 27.5%;(乙烯/辛烯)共聚物接枝马来酸酐/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物接枝马来酸酐复合增容剂能明显改善材料的力学性能和阻燃性能,当复合增容剂用量为 15 份时,材料的断裂伸长率达到 141.06%,缺口冲击强度达到 22.24 kJ/m^2 ,拉伸强度达到 18.51 MPa,氧指数增至 28.0%。

关键词 PP $Mg(OH)_2$ 阻燃

$Mg(OH)_2$ 是一种良好的无机阻燃材料,但其与聚合物基体相容性差,易团聚,致使材料的力学性能严重恶化,影响了材料的使用^[1-3]。笔者利用硬脂酸对 $Mg(OH)_2$ 进行表面改性以改善其在聚丙烯(PP)中的分散性及与 PP 的相容性^[4-5],并使用(乙烯/辛烯)共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH)复合增容剂进一步改善 $Mg(OH)_2$ 的分散性及与 PP 的相容性,制备了力学性能较好的阻燃 PP/ $Mg(OH)_2$ 复合材料,类似研究尚未见报道。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: K8303, 中国石化股份有限公司北京燕山分公司;

超细 $Mg(OH)_2$: 自制;

POE-g-MAH: CMG9801, 上海日之升新技术发展有限公司;

EPDM-g-MAH: CMG9802, 上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 主要仪器、设备

同向双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机: SZ-100/80 型, 承德试验机有限责任公司;

高速混合机: GH-10A 型, 北京塑料机械厂;

悬臂梁缺口冲击试验机: XC-2.75D 型, 承德精密试验机有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT 6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

氧指数测试仪: HC-2 型, 江宁分析仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): LEO 438 VP 型, 德国 Oberkochem 公司;

流变仪: XLY-II 型, 长径比为 40, 入口角为 90° , 吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

将一定量的超细 $Mg(OH)_2$ 、PP、POE-g-MAH/EPDM-g-MAH 复合增容剂(POE-g-MAH、EPDM-g-MAH 的质量比为 1:1)等高速混合后经双螺杆挤出机挤出、造粒, 注射成型标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min ;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 冲击速率为 3.5 m/s ;

阻燃性能按 GB/T 2406-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 $Mg(OH)_2$ 表面改性对 PP 力学性能和阻燃性能的影响

表 1 列出加入 90 份 $Mg(OH)_2$ 后 PP 的力学性能和阻燃性能。

表 1 表面改性前后的 $Mg(OH)_2$ 对 PP 性能的影响

材料	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	氧指数/%
未改性	18.08	21.46	3.95	25.1
已改性	39.98	21.24	14.62	27.5

由表 1 可以看出, 加入未经改性的 $Mg(OH)_2$ 后, PP 的力学性能严重劣化, 性价比较低; 而加入经 1.2% 硬脂酸表面改性后的 $Mg(OH)_2$ 后, PP 的断裂伸长率、缺口冲击强度和氧指数分别较未改性时提

高 39.98%、14.62MPa 和 27.5%，增幅分别达 121.1%、270.1% 和 9.6%，而拉伸强度基本保持不变。这是因为 $Mg(OH)_2$ 属于亲水性的极性无机物，PP 属于亲油性的非极性有机物，经硬脂酸表面处理后的 $Mg(OH)_2$ 的表面极性由亲水性转变为亲油性，从而使得它在 PP 中的分散性及与 PP 的相容性得到明显改善，因此力学性能和阻燃性能得到显著提高。

图 1 示出含 90 份 $Mg(OH)_2$ 的 PP 试样断面的 SEM 照片。由图 1 可以看出， $Mg(OH)_2$ 未改性时， $Mg(OH)_2$ 粒子突出在断面表面，轮廓清晰，团聚严重，并且出现许多空洞，这是因为未改性的 $Mg(OH)_2$ 与 PP 基体之间的作用力弱，且分散性差，粒子通常以较大尺寸聚集体形式存在，在受到外力作用时， $Mg(OH)_2$ 粒子与 PP 基体易脱离所致；而经硬脂酸表面改性后(图 1b)， $Mg(OH)_2$ 、PP 两者间的界面得到明显改善，断面没有出现空洞， $Mg(OH)_2$ 粒子团聚体尺寸减小，分散性也明显得到改善，这与力学性能和阻燃性能的提高相一致^[6]。

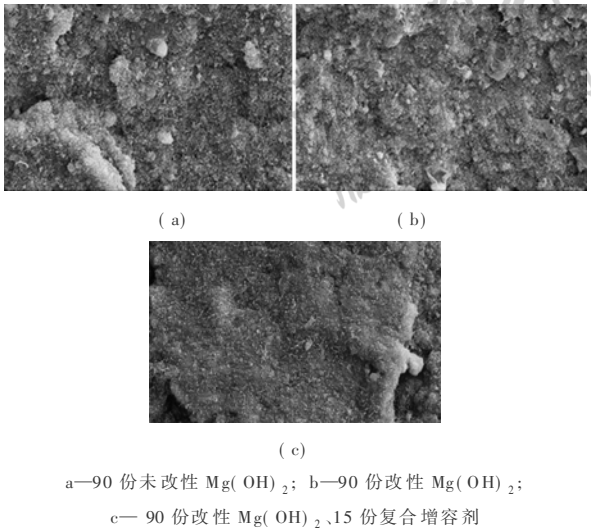
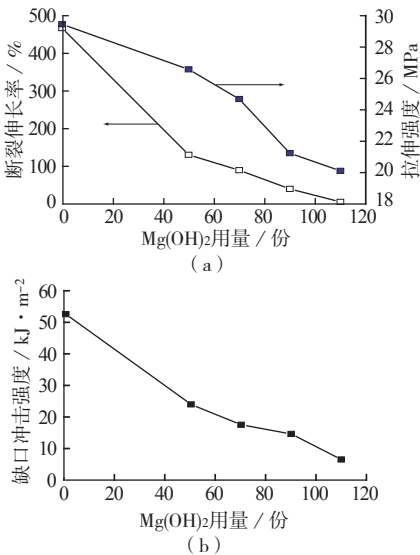


图 1 试样断面的 SEM 照片

2.2 $Mg(OH)_2$ 用量对 PP 力学性能的影响

图 2 示出 $Mg(OH)_2$ 用量对 PP 力学性能的影响。由图 2 可知，随着 $Mg(OH)_2$ 用量的增多，PP 的断裂伸长率、拉伸强度、缺口冲击强度逐渐降低，当 $Mg(OH)_2$ 用量为 90 份时，断裂伸长率、拉伸强度、缺口冲击强度分别为 39.98%、21.24 MPa、14.62 kJ/m^2 ，较纯 PP 分别降低了 91.44%、27.88%、72.19%；当用量为 110 份时，断裂伸长率、拉伸强度、缺口冲击强度进一步劣化，仅为 5.49%、20.11 MPa 和 6.52 kJ/m^2 ，材料难以达到实际使用要求。



a—拉伸性能；b—缺口冲击强度

图 2 $Mg(OH)_2$ 用量对 PP 力学性能的影响

2.3 $Mg(OH)_2$ 用量对 PP 阻燃性能的影响

图 3 示出 $Mg(OH)_2$ 用量对 PP 阻燃性能的影响。从图 3 可知，随着 $Mg(OH)_2$ 的用量增加，PP 的氧指数逐渐增加，当 $Mg(OH)_2$ 的用量为 90 份时，氧指数由纯 PP 时的 17.6% 升至 27.5%，达到难燃级别；随着 $Mg(OH)_2$ 用量的进一步增加，氧指数进一步增大，当其用量为 110 份时，氧指数达到 28.9%。

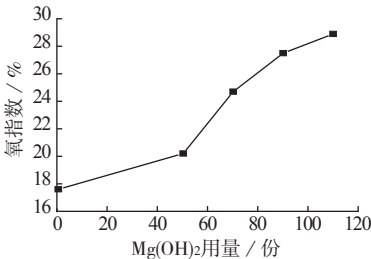


图 3 $Mg(OH)_2$ 用量对 PP 氧指数的影响

2.4 增容剂种类对 PP/ $Mg(OH)_2$ 性能的影响

表 2 列出加入 10 份不同增容剂时，PP/ $Mg(OH)_2$ [$Mg(OH)_2$ 用量为 90 份] 的力学性能和阻燃性能数据。

表 2 增容剂种类对 PP/ $Mg(OH)_2$ 性能的影响

增容剂种类	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / $kJ \cdot m^{-2}$	断裂伸长率 / %	氧指数 / %
EPDM-g-MAH	20.55	16.55	44.01	27.6
POE-g-MAH	20.74	17.49	50.37	27.7
EPDM-g-MAH / POE-g-MAH	20.78	19.05	75.76	27.7

由表 2 可知，相比单独使用 POE-g-MAH 或 EPDM-g-MAH，POE-g-MAH/EPDM-g-MAH (POE-g-MAH、EPDM-g-MAH 各 5 份) 复合增容剂对材料缺

口冲击强度和断裂伸长率的改善效果更明显。

2.5 复合增容剂用量对 PP/Mg(OH)₂ 力学性能的影响

图4示出 PP、POE-g-MAH/EPDM-g-MAH 复合增容剂总量为 100 份、Mg(OH)₂ 用量为 90 份时材料的力学性能随复合增容剂用量的变化情况。

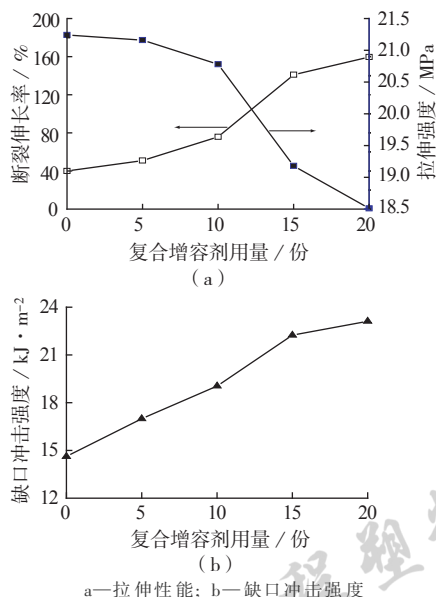


图4 复合增容剂用量对 PP/Mg(OH)₂ 力学性能的影响

由图4可知,随着复合增容剂用量的增加,PP/Mg(OH)₂的断裂伸长率和缺口冲击强度得到明显改善,但拉伸强度却随着复合增容剂用量的增多而逐渐降低。当复合增容剂用量为15份时,材料的断裂伸长率由未添加增容剂时的39.98%增至141.06%,增幅达252.8%,缺口冲击强度由14.62 kJ/m²增至22.24 kJ/m²,增幅达52.3%,拉伸强度由21.24 MPa降至18.51 MPa,降幅为12.85%。这是由于复合增容剂中的MAH能与Mg(OH)₂中的一OH发生反应,并且POE和EPDM的长碳链分子能够通过物理交联和范德华力与基体PP分子缠结,从而改善PP基体与Mg(OH)₂粒子的相容性^[7];另外POE和EPDM属于橡胶相,能显著改善材料的冲击性能和断裂伸长率^[8],同时使得拉伸强度下降。从图1可以看出,未添加增容剂时(图1b),材料中仍有部分Mg(OH)₂粒子团聚严重,分散性差,而添加15份复合增容剂后(图1c),粒子能被基体很好地浸润,界面比较模糊,分散比较均匀,这也说明复合增容剂不但能改善界面相容性,缓冲由于PP基体冷却收缩而产生的界面应力,减少基体在成型冷却收缩过程中所形成的界面缝隙或微裂纹^[9],还

有利于提高粒子的分散性。

2.6 复合增容剂用量对 PP/Mg(OH)₂ 阻燃性能的影响

图5示出 PP、POE-g-MAH/EPDM-g-MAH 复合增容剂总量为 100 份、Mg(OH)₂ 用量为 90 份时材料的氧指数随复合增容剂用量的变化情况。由图5可知,PP/Mg(OH)₂的氧指数随着复合增容剂用量的增加呈先增大后逐渐趋于稳定趋势,当其用量为15份时,氧指数增至最大,为28.0%。这是因为复合增容剂包覆在Mg(OH)₂表面而形成的微胶囊结构^[10]与PP基体形成连续相,改善了Mg(OH)₂在PP中的分散性,使得Mg(OH)₂在材料燃烧过程中受热更均匀,阻燃性能提高;当Mg(OH)₂用量为15份时,复合增容剂已达到包覆的饱和量,过多的增容剂对阻燃不起作用甚至还会起到杂质作用^[11]。

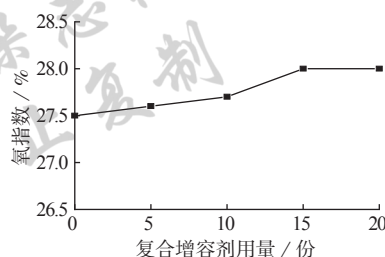


图5 复合增容剂用量对 PP/Mg(OH)₂ 阻燃性能的影响

3 结论

经硬脂酸表面改性后的Mg(OH)₂明显改善了PP的断裂伸长率、缺口冲击强度和阻燃性能,其在PP中的分散性及与PP的相容性明显得到改善。当Mg(OH)₂用量为90份时,材料的断裂伸长率、拉伸强度、缺口冲击强度较纯PP分别降低了91.44%、27.88%、72.19%,氧指数达到27.5%,当其用量进一步增加到110份时,材料的力学性能进一步降低,但氧指数增至28.9%。

POE-g-MAH/EPDM-g-MAH 复合增容剂(POE-g-MAH、EPDM-g-MAH 质量比为1:1)对PP/Mg(OH)₂力学性能的改善效果较单一增容剂更佳。同时复合增容剂的加入能明显改善材料的力学性能和阻燃性能,当其用量为15份时,材料的断裂伸长率由未添加复合增容剂时的39.98%增至141.06%,缺口冲击强度由14.62 kJ/m²增至22.24 kJ/m²,氧指数增至28.0%,而拉伸强度由21.24 MPa降至18.51 MPa。

参考文献

- [1] 李景,欧育湘.氢氧化镁表面处理工艺对阻燃PP性能的影响[J].塑料工业,2003,31(12):13-14.

- [2] Xie Rongcai, Qu Baojun. Synergistic effects of expandable graphite with some halogen-free flame retardants in polyolefin blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71(3) : 333 - 452.
- [3] Fu Mouzheng, Qu Baojun. Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(1) : 633 - 639.
- [4] 章峻, 成江, 胡柏星, 等. CaCO_3 颗粒级配填充对 PP 性能和结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1) : 184 - 187, 191.
- [5] 万炜涛, 于德梅, 郭秀生, 等. 复合表面改性剂处理纳米 CaCO_3 粒子填充聚丙烯的结晶形态及力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2) : 119 - 122.
- [6] 吴湘锋, 王标兵, 胡国胜, 等. 增容剂对 PP/Mg(OH) ₂ 复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2007, 21(12) : 81 - 84.
- [7] Hippel U, Mattila J, Korhonen M, et al. Compatibilization of polyethylene/aluminum hydroxide (PE/ATH) and polyethylene/magnesium hydroxide (PE/MH) composites with functionalized polyethylene[J]. Polymer, 2003, 44(4) : 1 193 - 1 201.
- [8] 刘晓辉, 黄英, 李郁忠. PP/EPDM 共混物的力学性能及形貌研究[J]. 西北工业大学学报, 1998, 16(2) : 211 - 215.
- [9] 李学峰, 陈绪煌, 周密. 氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用[J]. 中国塑料, 1999, 13(6) : 80 - 85.
- [10] 刘玲. LLDPE/EPDM 复合材料高效阻燃体系的研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(6) : 19 - 22.
- [11] 曾能, 王万勋, 陈玉坤, 等. 三单体固相接枝 PP 对 PP/LN-MH 的改性研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(2) : 27 - 29, 32.

PREPARATION AND PROPERTIES OF NON-HALOGEN FLAME-RETARDANT POLYPROPYLENE

Yang Yunfeng, Wu Xiangfeng, Zhang Xianjun, Hu Guosheng

(Institute of Macromolecules and Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT Flame-retardant polypropylene(PP) modified by superfine Mg(OH) ₂ were prepared by a co-rotating twin-screw extruder. Effects of such as amount of flame retardant and hybrid compatibilizer(POE-g-MAH and EPDM-g-MAH) on the mechanical and flame-retardant properties of composites were studied. The results showed that the dispersibility of Mg(OH) ₂ and interfacial compatibility of PP/Mg(OH) ₂ were obviously improved when Mg(OH) ₂ was surface-treated. The oxygen index of composite reached 27.5% in the case of 90 phr Mg(OH) ₂. The mechanical and flame-retardant properties were obviously improved after the addition of POE-g-MAH/EPDM-g-MAH hybrid compatibilizer. Elongation at break, impact strength, tensile strength, and oxygen index of composites was 141.06%, 22.24 kJ/m², 18.51 MPa and 28.2% respectively at the level of 15 phr hybrid compatibilizer.

KEYWORDS PP, Mg(OH) ₂, flame retardant



余姚市汇合塑化有限公司

www.hh53.com

余姚市汇合塑化有限公司创立于二〇〇五年,公司下辖两个生产基地,一个检测公司,是开发碳纤维复合材料等前瞻性产品的专业性改性公司。公司二〇〇七年通过环评认证,通过ISO9001: 2000管理体系认证,是中国塑料加工工业协会改性委员会常务理事单位,是宁波地区唯一的科研实验开发生产基地,是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会会员单位。

产品简介

碳纤维复合材料系列

CFRPA6、CFRPA66、
CFRPC、CFRPP、
CFRABS、CFRPOM等

产品优点

密度小、高强度、高模量、耐腐蚀、耐高温、导电、耐磨、收缩率小、线膨胀系数低、耐磨性、尺寸稳定性好。

产品用途

可代替部分有色金属材料,广泛用于航空、航天、汽车、纺织、机械、电器、体育用品等行业。

无卤阻燃聚丙烯

注塑级、挤出级

产品优点

无卤阻燃,可达到UL94V-0级,不粘膜、不析出,灼热丝温度可达960℃,热变形温度可达142℃。

产品用途

可完全代替阻燃ABS,部分代替增强ABS和PBT,可制作小家电外壳,电视机后盖,电容器外壳,插座、空调、冰箱等配件。

工厂电话: 0574-62501577

传真: 0574-62532511

联系人: 李志刚 13738406881

地址: 浙江余姚中国塑料城A1-63号 邮编: 315400

销售部电话: 0574-62530511

传真: 0574-62530511

联系人: 赵明 13857497450