

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、红磷协同阻燃 PIB/LDPE 体系的研究

李艳玲 冀克俭 毛如增 吴立军 邓卫华

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 研究了3种粒径的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂对聚异丁烯/低密度聚乙烯(PIB/LDPE)体系性能的影响。发现随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加,体系的极限氧指数(LOI)增加,拉伸强度和断裂伸长率下降; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的粒径对体系的 LOI 影响不明显,但对力学性能的影响较明显,阻燃剂粒径越大,材料的力学性能下降越多。将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷复配用于 PIB/LDPE 体系,发现具有明显的阻燃增效作用。探讨了红磷、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在此类聚烯烃体系中的阻燃增效机理。

关键词 聚异丁烯 低密度聚乙烯 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 红磷 阻燃增效 力学性能

聚异丁烯(PIB)是异丁烯的均聚物,它具有优良的化学稳定性及电绝缘性,耐臭氧、紫外线且无毒、无味、无色,与聚乙烯、石蜡和沥青有良好的相容性,可用作不干胶、密封材料、减震材料、吸能材料、防护材料等。低密度聚乙烯(LDPE)以优异的化学稳定性和良好的加工性能在国民生产、生活的各个领域应用十分广泛。将 PIB 和 LDPE 以一定比例混合可制得具有适当强度和韧性的聚烯烃共混体系,用作各种装载车铲斗内衬、船舱内衬板、漏斗衬板等,也可用作坦克、装甲车辆的内衬材料,对于保护车辆操作人员及设备的安全具有重要的意义。但这类材料的一个最大缺点是极易燃烧,氧指数一般在 17%~19%,在空气中遇到火焰即迅速燃烧,而且燃烧的熔滴会使火焰快速蔓延。

一直以来,卤系阻燃剂以其优良的阻燃性能和低廉的成本占据着国内聚烯烃阻燃剂的首要地位。但是,含有这类阻燃剂的聚烯烃材料在燃烧时放出的浓烟和有毒的腐蚀性气体威胁着人们生命财产的安全。从环保角度考虑,许多国家已经开始限制对环境有污染的阻燃剂的生产和使用。不久的将来,含卤阻燃体系将逐步被无卤阻燃体系所取代^[1]。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂由于热稳定性好、不挥发、耐高温,具有填充、阻燃和抑烟等功能,是近年来主要使用的无卤阻燃剂之一,其燃烧时产生的烟雾无毒、无腐蚀性,是一种环保型绿色阻燃剂。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂可广泛应用于聚酯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、环氧树脂等高分子材料制品的阻燃,特别适合于加工温度较高的聚烯烃等多种塑料的阻燃^[2]。

笔者采用不同粒径、经表面处理的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 PIB/LDPE 体系进行改性,考察了不同体系的阻燃性能和拉伸性能,并研究了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和微胶囊化红磷阻燃剂复配对该聚烯烃体系的阻燃增效作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PIB: 北京燕化石油化工股份有限公司;

LDPE: 北京燕化石油化工股份有限公司;

超细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: HG02、HG07、HG13, 粒径分别为 2.5、0.6、0.2 μm , 北京化工大学超重力研究中心;

油酸钠: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

微胶囊化红磷: 10 μm (1250 目), 深圳市安正化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电动搅拌机: D90-2F 型, 杭州仪表电机厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Magna750 型, 美国 Nicolet 公司;

流变仪混合器: R3000 型, 德国 Haake 公司;

真空硫化机: THP/V/100/PCD 型, 100 t, 台湾省东毓油压股份有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪: FTT 型, 英国 FTT 公司;

电子万能试验机: TGT-10A 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面改性

先用去离子水将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体配成 5% 的浆液, 然后加入分散好的油酸钠改性剂, 调节搅拌机转速至 4000 r/min, 搅拌 40~60 min 后抽滤、洗涤, 将滤饼烘干并研细得改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

(2) 阻燃 PIB/LDPE 的制备

将 PIB、LDPE、阻燃剂按图 1 所示流程制备试样。

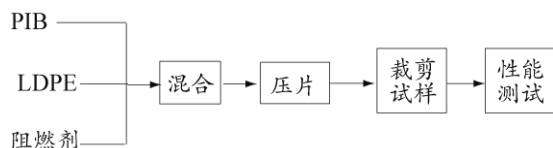


图1 阻燃 PIB/HDPE 试样制备流程

将流变仪混合器温度设定为 150°C , 达到设定温度后按配比先加入 PIB, 待其软化后再加入 LDPE, 调节转子转速为 80 r/min , 混炼 5 min 后缓慢加入适量的阻燃剂粉末, 再混合 10 min 。将上述混合好的物料移至真空硫化机上于 150°C 、 10 MPa 下热压 5 min , 制得厚度为 3 mm 的矩形薄片。

1.4 性能测试与表征

用 FTIR 仪测试 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体表面基团情况;

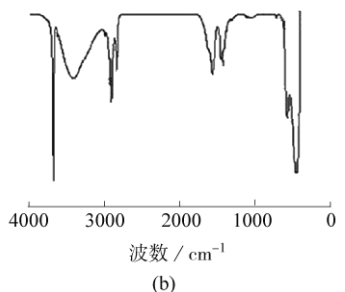
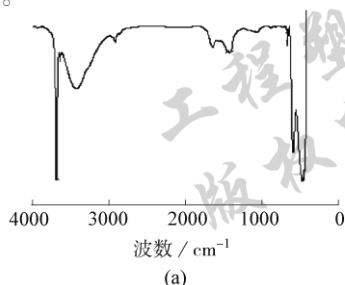
LOI 按 GB/T 2406 - 1993 测定;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面改性

对改性前后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体进行 FTIR 分析, 结果见图 2。

a—未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; b—改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 图2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性前后的 FTIR 谱图

由图 2 可知, 经油酸钠改性后, 2918 cm^{-1} (甲基和亚甲基的不对称伸缩振动) 和 2848 cm^{-1} (甲基和亚甲基的对称伸缩振动) 处的吸收峰强度明显增强, 在 1459 cm^{-1} 处也出现了甲基和亚甲基的剪切振动, 在 732 cm^{-1} 处出现了 CH_2 中 CH_2 的平面摇摆振动, 证明亚甲基链的存在, 同时在 1645 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收, 这表明油酸钠分子在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面发生了化学键合, 形成了化学

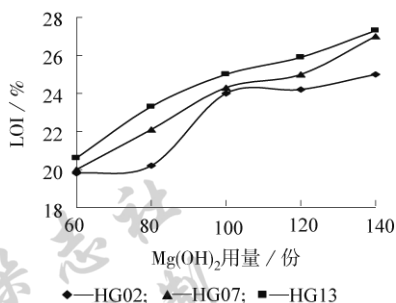
键。

2.2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 PIB/LDPE 体系性能的影响

(1) 阻燃性能

实验发现不加入任何阻燃剂时 PIB/LDPE (50/50) 体系的 LOI 为 17.6% , 燃烧时熔滴严重, 熔滴物能继续引燃基体材料, 属于极易燃烧的体系。

将经油酸钠改性的 3 种粒径的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体添加到 PIB/LDPE 体系中, 制得阻燃材料的 LOI 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的关系如图 3 所示。

图3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对材料 LOI 的影响

由图 3 可以看出, 加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂后材料的 LOI 得到提高; 对于同一种粒径的粉体, 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加, 材料的 LOI 也跟着增大; 对于不同粒径的粉体, 在添加量相同的条件下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的粒径越小, 材料的 LOI 越高, 但是数值差别不是很大。这是因为在阻燃剂用量相同的条件下, 不同粒径的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 受热分解所释放出的水分量是相同的。但 LOI 并不能完全描述材料的阻燃性能。在实验中观察到, 添加 HG02 的 PIB/HDPE 在燃烧过程中有熔融滴落现象, 而添加了 HG13 的体系则没有出现这种情况, 且燃烧后的灰烬能够保持很好的形状。这可能是由于亚微米级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃的材料有较高的强度及其所形成的强的网络结构, 使材料在燃烧过程中保持了形状。这说明小粒径 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 有较好的阻燃性能。

(2) 拉伸性能

添加了不同粒径 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 PIB/LDPE 体系的拉伸性能测试结果见表 1。

由表 1 可以看出, 阻燃 PIB/LDPE 体系的拉伸性能与阻燃剂的用量有很大关系, 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加, 材料的拉伸强度和断裂伸长率都呈下降趋势, 这是因为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子分散在连续的有机相中, 与其大分子之间存在一个分界面, 拉伸时界面受到应力, 因应力集中而引发银纹。实验中还发现, 当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量超过 140 份后, 界面作用显著, 银纹

表 1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对材料拉伸性能的影响

材料	阻燃剂用量 / 份	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
PIB / LDPE	0	15.0	890
PIB / LDPE / HG02	100	7.9	420
	120	7.0	400
PIB / LDPE / HG07	100	10.0	550
	120	10.8	500
	140	9.6	468
PIB / LDPE / HG13	100	11.0	660
	120	10.0	630
	140	9.5	550

发展加剧,导致力学性能急剧下降。

从表 1 还可以看出,在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的用量相同时,其粉体的粒径越小,对 PIB / LDPE 体系的拉伸性能影响越小。这是因为超细化的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒与聚烯烃基体之间的接触面积比较大,具有较强的界面作用和亲和性,粒子粒径越小,这种增强效应越显著。

2.3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷的复配应用

从表 1 还可以看出, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 虽有一定的阻燃性能,但尚达不到使用要求,且 PIB / LDPE 体系的拉伸性能下降很多。由此可见,单靠一种阻燃剂难以达到阻燃性能和力学性能的最佳统一。为此,笔者进行了红磷与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复配阻燃实验,取得了理想的效果。

(1) 红磷对 PIB / LDPE 体系阻燃性能的影响

红磷也是一种广泛使用的添加型无机阻燃剂。但红磷在使用过程中有严重的缺点:一是与聚合物相容性差,不易均匀分散到聚合物中;二是冲击受热时易燃。这两个缺点可以通过微胶囊化来解决。本实验中所用的红磷阻燃剂就是经过有机包覆的微胶囊化红磷。单独使用这种红磷阻燃剂对 PIB / LDPE 体系 LOI 的影响见图 4。

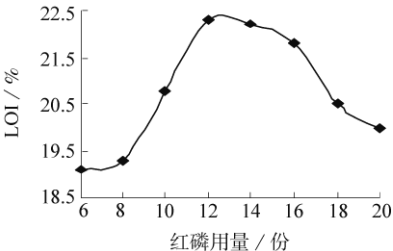


图 4 红磷用量对材料 LOI 的影响

从图 4 可以看出,随着红磷用量的增加,材料的 LOI 呈先增大后减小的趋势,当其用量为 12 份时,材料的 LOI 达到 22.3%,超过 12 份后材料的 LOI 开始下降。由于红磷本身是易燃品,它的氧化反应属于放热反应,用量越大,放出的热量越多,越有利于聚烯烃燃烧。因此,红磷在聚烯烃中的用量应适

宜。
(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷复配的阻燃效果
固定基体、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (HG13) 的用量均为 100 份,改变红磷的用量,测试材料的阻燃性能,结果见表 2。

表 2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷复配阻燃材料的阻燃性能

项目	红磷含量 / 份							
	0	7	8	9	10	11	12	13
LOI / %	25.0	25.0	26.0	26.8	28.3	29.6	28.6	28.0

由表 2 可以看出,随着红磷用量的增加,体系的 LOI 先增加后下降。添加了少量红磷的复配阻燃体系的阻燃性能要比单独使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的体系好很多。HG13 与红磷的复配使材料的 LOI 达到了 29.6%。表 3 示出 2 种粒径的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷复配使用对 PIB / LDPE 体系阻燃性能及拉伸性能的影响。由表 3 可看出, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒径越小,其复配阻燃体系的阻燃性能和拉伸性能越高,且使用复配阻燃剂与单独使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相比没有使材料的拉伸性能受到很大影响。

表 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷复配阻燃材料的阻燃性能与拉伸性能

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 牌号	红磷用量 / 份	LOI / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
HG07	11	28.6	10.6	570
HG13	11	29.6	11.2	660

(3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷的阻燃增效机理

红磷阻燃聚烯烃主要是固相阻燃,即在凝聚相起作用^[3]。其阻燃机理是在燃烧时红磷先被氧化,再吸水后水化成磷酸,磷酸可进一步脱水生成偏磷酸,进而聚合成聚偏磷酸,在聚烯烃表面形成玻璃状覆盖物以抑制燃烧。由于聚烯烃是碳 - 氢聚合物,供水不足,这种水化过程缓慢,因而不能充分发挥凝聚相阻燃作用。当然红磷也有一定的气相阻燃作用,有人在研究红磷阻燃作用时发现^[4],添加红磷的聚合物在燃烧时,火焰中存在微量的一氧化磷 (PO),它的存在降低了火焰的强度。但红磷的气相阻燃不是主要的。正是由于这些原因,单独使用红磷时,虽能起到阻燃作用,但阻燃效果较差。

含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的聚合物在受热分解时释放出水分,同时吸收大量潜热,降低了材料表面的火焰实际温度,使聚合物降解速度减慢,减少了可燃气体的产生;分解过程中释放的大量水蒸气冲淡了聚合物表面附近氧气和可燃气体的浓度,使表面燃烧较难进行;同时分解生成的氧化镁是良好的耐火材料,可提高聚合物材料抵抗火焰的能力,起到隔绝空气阻止燃烧的目的。但是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 必须在用量很大时

才能起到理想的阻燃效果, 而大量使用往往会降低材料的力学性能, 甚至不能达到正常的使用要求。

从上述机理可以看出, 将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和红磷复配使用有很好的增效作用。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 受热分解时释放出水分, 正好可以满足红磷吸水的需要, 弥补聚烯烃体系中的供水不足, 充分发挥红磷的阻燃作用。红磷氧化吸水生成的玻璃状覆盖物和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解产物 MgO 一起起到固相阻燃的作用, 抑制燃烧, 从而提高了阻燃效率。

3 结论

(1) 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增大, PIB/LDPE 共混材料的 LOI 变大, 但拉伸强度和断裂伸长率降低。

(2) 在相同用量的情况下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒径越小, 使 PIB/LDPE 体系的阻燃性能越好, 拉伸性能降低

越少。

(3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与微胶囊化红磷的复配, 能够有效改善 PIB/LDPE 体系的阻燃性能, 同时对力学性能的影响不大。

参考文献

- [1] 丁伟, 方伟, 于涛. 聚烯烃无卤阻燃剂概况与发展方向[J]. 应用化工, 2005, 34(1): 5-8.
- [2] 夏俊, 王良芥, 罗和安. 阻燃剂的发展现状和开发动向[J]. 应用化工, 2005, 34(1): 1-4.
- [3] Wang Zhengzhou, Wu Guosheng, Hu Yuan, et al. Thermal degradation of magnesium hydroxide and red phosphorus flame retarded polyethylene composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(3): 427-434.
- [4] 张兵波, 戴礼兴. 聚丙烯氢氧化镁/红磷无卤阻燃体系的研究[J]. 河北工业大学学报, 2005, 34(8): 94-98.

STUDY ON SYNERGISTIC FLAME RETARDANT PIB/LDPE SYSTEM WITH $\text{Mg}(\text{OH})_2$ AND RED PHOSPHORUS

Li Yanling, Ji Kejian, Mao Ruzeng, Wu Lijun, Deng Weihua

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The effects of different size of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on properties of PIB/LDPE blends were studied. The experiment results showed that with the addition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, the oxygen index was improved but the tensile strength and elongation at break were reduced; the particle size of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ had unobvious effect on oxygen index, however, it had distinct effect on mechanical properties. In general, the smaller the particle size, the better mechanical properties of polyolefine/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites. Red phosphorus was good synergist for improving the flame retardancy of polyolefine/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites. The synergize mechanism of red phosphorus and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in polyolefine was discussed.

KEYWORDS polyisobutylene, low density polyethylene, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, red phosphorus, synergistic effect, mechanical property

荷兰开发两种 PVC 型材用新色母料

荷兰 Colours NV 公司最新推出两种色母料: Holcobatch 和 Holcoprill, 均为流动性好的无尘料。据称, 这是为了适应 PVC 型材用有机热稳定剂替代铅盐热稳定剂和提高生产速度的要求。

这两种新色母料在 PVC 中分散均匀, 对 PVC 着色的不同批次间产品的颜色一致性好。Holecobatch 是微球型着色剂(平均直径 500~700nm)母料, 熔点低, 无聚合物载体, 挤出加工中熔化早, 因而在 PVC 熔体中与其它材料混合充分和分散均匀, 适用于有机锡热稳定剂、铅盐和钙/锌皂等多种热稳定剂的浅色配混料。Holcoprill 为高浓度色母料, 其中微珠颜料平均粒径 1~2 mm, 着色性能不受挤出机中配混料流动性影响。两种色母料均有良好的耐晒性和耐候性, 对型材的性能影响很小。

(雄伟)

全球塑料管材需求稳步增长

美国 Freedonia 咨询公司发布的预测报告显示, 全球市场塑料管材需求正在稳步增长。据预测, 全球塑料管材需求量将保持年均 4.4% 的增速, 到 2010 年可达 77 亿 m, 而 2000~2005 年的增速仅为 2.7%。其中, 中国需求增速最快, 预

计将以年均 10.5% 的速度增长, 从 2005 年的 6.8 亿 m 增长到 2010 年的 11 亿 m; 北美的需求将以年均 2.9% 的速度增长, 到 2010 年将达 23 亿 m; 西欧的需求将以年均 2.8% 的速度增长, 到 2010 年将达 14 亿 m, 而 2000~2005 年该地区所占市场份额很小。据分析, 这得益于发达国家经济好转, 以及以中国为代表的发展中国家经济持续强劲增长, 住宅、电信网络、水处理系统等建设的蓬勃发展, 使得塑料管材需求大增。值得注意的是, 发达国家仍将占据全球塑料管材消费市场的最大份额。

(李凯)

潍坊凯德公司成功研制出高速 PE-RT 生产机组

最近国内首条高速 PE-RT 专用生产机组在潍坊凯德塑料机械有限公司顺利下线, 这一机组的成功研制, 结束了我国塑料加工领域高速生产线依赖进口的局面。该机组采用高效率挤出机, 不仅有利于塑料稳定快速地塑化挤出, 而且拆卸方便快捷; 机筒为两段式结构, 配强制喂料段, 循环水冷; 模头为特殊设计的专用结构, 并且首次使用了公司独创设计的高速专用真空定径装置, 从而实现了 30 m/min 的高速平稳挤出, 使高速 PE-RT 管材生产技术达到新的高度。

(工塑网)