

聚乙烯/粘土纳米复合材料燃烧性能研究

舒中俊

范家起 何嘉松

(中国人民武装警察部队学院消防工程系,廊坊 065000) (中科院化学研究所分子科学中心,北京 100081)

摘要 使用锥形量热计、热重分析仪对聚乙烯(PE)/粘土纳米复合材料的燃烧性能进行了研究。结果表明,有机改性纳米粘土对PE燃烧性能有较大影响,随着纳米粘土含量的增加,PE的热分解速率和最大热释放速率都明显下降,这对材料应用中的火灾安全性具有重要意义。

关键词 有机粘土 聚乙烯/粘土纳米复合材料 燃烧性能 锥形量热计

随着聚烯烃工业的飞速发展,聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及其它乙烯基聚合物已发展成为当今世界上占最大市场份额的合成树脂产品。但通用聚烯烃普遍存在强度低、耐热性和阻燃性差、阻隔性不够好等缺点。将粘土(主要是层状硅酸盐,如蒙脱土)以纳米尺度分散于聚烯烃基体中,可以制得性能优异的聚烯烃/粘土纳米复合材料^[1]。

聚合物/粘土纳米复合材料不仅具有优异的物理力学性能,同时还具有非常好的阻燃性能。如尼龙6/粘土纳米复合材料中,当纳米粘土含量为5%时,其燃烧时的热释放速率的峰值(PHRR)可降低60%以上。这对聚合物材料使用中的火灾安全性具有重要意义^[2,3]。笔者使用锥形量热计对中科院化学研究所研究开发的PE/粘土纳米复合材料的燃烧性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料

PE/粘土纳米复合材料:纳米粘土含量为5%、10%和15%,中科院化学研究所;

PE: DMDY-1158,齐鲁石化公司。

1.2 实验仪器及设备

锥形量热计: CONE2A型,美国ATLAS公司;

热重分析(TG)仪: TGA-7型,Perkin-Elmer公司;

注塑机: CJ180M3Y,广东震雄塑料机械厂。

1.3 试样制备

将PE及其三种纳米粘土含量不同(分别为5%、10%和15%)的复合材料充分烘干后,使用注塑机制成100 mm×100 mm×10 mm的试样。

1.4 实验方法及条件

锥形量热计实验在中国矿业大学安全技术及工程实验室进行,实验时辐射功率为30 kW;TG在中科院化学研究所进行,实验时使用氮气保护,升温速

率为20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 锥形量热计的实验原理及结果

锥形量热计采用耗氧量原理即材料燃烧时消耗每1 kg氧气所释放的热量约为13.1 MJ来测试材料的热释放速率。锥形量热计实验采用在准火灾条件下测试材料的燃烧性能,其结果与大比例火灾试验(如ISO 9705,墙角试验)的结果具有很好的相关性。目前,ISO 5660、美国ASTM E1354等国际通用标准都把锥形量热计实验确认为对材料燃烧性能进行测试的标准方法。除测试热释放速率外,锥形量热计同时还可获得质量损失速率、试样点燃时间、烟密度(以消光面积表示)、有效燃烧热及燃烧气体产物(如CO、CO₂、HCl等)的产率等数据。因此锥形量热计实验是目前综合测定材料燃烧性能最理想的实验室方法。本实验获得的锥形量热计的主要数据见表1。

2.2 热释放速率

在火灾科研中,通常以PHRR作为衡量火灾强度的尺度。材料的热释放速率不仅是评价材料燃烧性能的重要依据,而且也是预测火灾危害的重要参数^[4]。从表1可以看到,在PE/粘土纳米复合材料中,随着纳米粘土含量的增加,材料的PHRR明显降低,比PE分别下降了12.5%、36.9%和47.5%。图1示出PE及其粘土纳米复合材料的热释放速率随时间的变化曲线。从图1可看出,材料的PHRR出现时间随纳米粘土含量的增加依次向后延迟。这说明,纳米粘土能够显著改善PE材料的燃烧性能,降低PE使用中的火灾危险性。

2.3 点燃时间及火灾性能指数

从材料阻燃角度看,点燃时间越长,阻燃效果越

表 1 PE 及其粘土纳米复合材料的锥形量热计实验结果

试样	平均质量损失速率 ¹⁾ / g · s ⁻¹	热释放速率峰值 / kW · m ⁻²	点燃时间 / s	平均消光面积 / m ² · kg ⁻¹	CO 的平均产率 / kg · kg ⁻¹	火灾性能指数 (FPI)
PE	13	575.7	244	209	0.001	0.42
PE/粘土 (95/5)	8.4	503.7	243	379	0.0015	0.48
PE/粘土 (90/10)	7.4	363.2	189	434	0.002	0.52
PE/粘土 (85/15)	6.2	302.2	181	497	0.0026	0.60

注: 1) 实验时由于试样在高温下熔融外溢, 造成平均质量损失速率数据偏大。

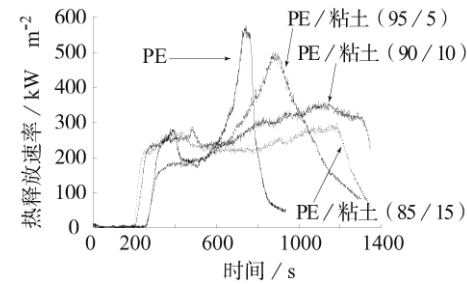
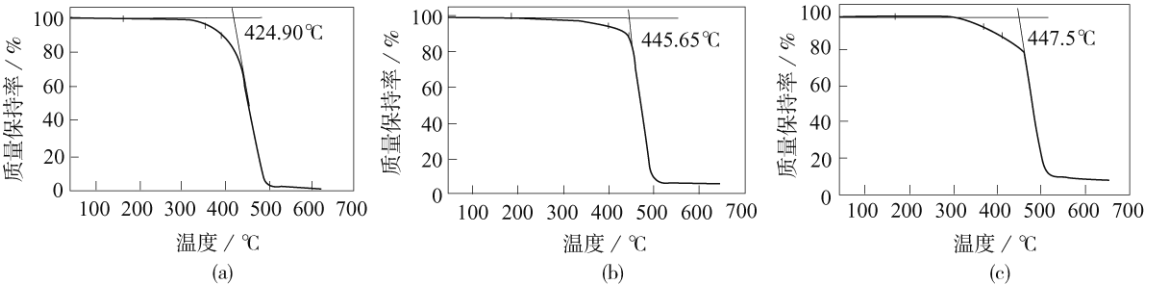


图 1 PE 及其粘土纳米复合材料热释放速率随时间的变化曲线好。从表 1 可以看出, 随着纳米粘土的加入和纳米粘土含量的增加, 材料的点燃时间反而依次减小。在尼龙 6/粘土纳米复合材料^[2]和阻燃 PP 材料^[5]的锥形量热计研究中也观察到同样的现象。分析聚合物/粘土纳米复合材料产生该现象的可能原因, 一是纳米粘土改性过程中使用的有机阳离子和熔体插层复合过程中加入的有机助剂的分解温度低; 二是试样表面层均匀分布的纳米粘土片层对辐射热的阻隔作用, 致使试样的表面温度过快升高, 加速了表面聚合物的分解, 导致点火时间缩短。

大比例火灾试验表明^[6], 室内火灾发生轰燃的时间与室内用于试验的内装修材料的火灾性能指数 (FPI, 即材料的点燃时间与其 PHRR 的比值) 具有



a—PE; b—PE/粘土 (95/5); c—PE/粘土 (90/10)

图 2 PE 及其粘土纳米复合材料的 TG 曲线

2.5 发烟性及 CO 的产率

近年来, 对国内外的火灾事故统计表明, 有毒烟气已成为火灾中造成人员伤亡的主要原因。因此, 材料燃烧时的发烟性质及气体产物的毒性大小也是综合评价材料火灾安全性的重要参数。从火灾烟气

相关性, FPI 值越小, 轰燃出现的时间越短。对于室内火灾而言, 轰燃一旦出现就意味着火灾造成的灾害 (人员伤亡、财产损失) 将不可避免。

从表 1 还可看出, PE 及其粘土纳米复合材料的 FPI 值随着纳米粘土含量增加逐渐增大, 这说明纳米粘土的加入使 PE 使用中的火灾安全性增加。

2.4 质量损失速率

由于实验时试样在高温下熔融外溢, 导致试验结果比材料实际分解燃烧形成的平均质量损失速率要高出很多。考虑到实验条件相同, 尽管数据偏高, 但仍具有可比性。表 1 中平均质量损失速率的变化趋势表明, 纳米粘土的加入从整体上减缓了聚合物的分解燃烧。图 1 中各试样 PHRR 出现的时间正说明这一点。

TG 也得到相同的结论。图 2 是 PE 及其粘土纳米复合材料的 TG 曲线。由图 2 可看到, PE 及 PE/粘土纳米复合材料 3 种试样的外推起始分解温度分别为 424.90℃、445.65℃和 447.5℃, 说明加入纳米粘土提高了材料的起始分解温度。对应于三种试样质量损失 50% 时的温度分别为 455.86℃、464.23℃和 465.56℃, 这进一步说明纳米粘土的加入降低了材料热分解的质量损失速率。

危害的实际过程来看, 材料的发烟速率比材料的发烟量更重要。从表 1 可看出, 由于纳米粘土对聚合物凝聚相热分解的影响, PE 复合材料的发烟量 (平均消光面积) 和 CO 产率比 PE 有所提高。这对材料的火灾安全性不利, 考虑到 PE/粘土纳米复合材料

的质量损失速率比 PE 要小得多,这样就会使其发烟速率和 CO 生成速率的增幅降低,因此,也就减小了对材料火灾安全性的负面影响。

3 结论

(1) 随着纳米粘土含量的增加,PE/粘土纳米复合材料的最大热释放速率明显降低。当纳米粘土含量为 15% 时,其最大热释放速率较 PE 可以降低 47.5%。

(2) 随着纳米粘土含量的增加,PE 燃烧时的热分解速率减慢。

(3) 纳米粘土的加入使 PE 复合材料的点燃时间缩短,这对材料的引燃性不利;随着纳米粘土含量的增加,复合材料的 FPI 值依次增大,表明 PE/粘土纳米复合材料的火灾安全性增强。

(4) PE/粘土纳米复合材料燃烧时的发烟量和

CO 的产率都比 PE 有所增加,但材料的发烟速率和 CO 生成速率增加幅度不大,因此对材料火灾安全性的影响不大。

参考文献

- 1 郭存锐,柳忠阳,徐德明,等.粘土/聚烯烃纳米复合材料的研究进展.应用化学,2001(5):37
- 2 Jeffrey W. Gilman, Takashi Kashiwagi. Nanocomposites: A revolutionary new flame retardant approach. SAMPE Journal, 1997(4):40
- 3 舒中俊,漆宗能.聚合物及其复合材料的火灾危险与对策.工程塑料应用,1999,29(11):37
- 4 Usman Sorathia, Richard Lyon, Richard G Gann. Material and fire threat. Fire Technology, 1997, 33(3):261
- 5 Gallina G, Bravin E, Badalucco C, et al. Application of cone calorimeter for the assessment of class of flame retardants for polypropylene. Fire And Material, 1998, 22:15
- 6 Hirscher M M. The fire performance index of materials in fire. J Fire Sci, 1991(9):183

STUDY ON THE FLAMMABILITY OF PE/CLAY NANO-COMPOSITES

Shu Zhongjun

(Department of Fire protection Engineering, Chinese People Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China)

Fan Jiaqi, He Jiasong

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Science, Beijing 100081, China)

ABSTRACT The flammability of PE/clay nano-composites has been studied by means of cone calorimeter and TG. The results show that the peak HRR of these materials and rate of decomposition of PE decrease significantly with the addition of organo-clay. The reduction of peak HRR of these materials will present less latent fire hazard in their application.

KEYWORDS organo-clay, PE/clay nano-composite, flammability, cone calorimeter

XPS 挤出聚苯乙烯发泡板材生产线

山东济宁市塑料机械厂于 2003 年 3 月举办了 XPS 挤出聚苯乙烯发泡板材生产线现场操作展示、推广洽谈会,国内外客商及建材行业有关专家 100 多人到会参观,对该生产线生产的产品一致认可,并一致评价该生产线的各项性能达到国际先进水平。

XPS 挤出聚苯乙烯发泡板材是以聚苯乙烯为原料,加上其它辅料如防火剂等,通过加热混合并注入发泡剂,经挤出成型的硬质发泡塑料板材。XPS 挤出聚苯乙烯发泡板材有完美的闭孔蜂窝状结构,其密度、吸水率、导热系数及蒸汽渗透系数等均低于其它类型的板状保温材料,因此具有强度高、质轻、不透气、耐腐蚀、耐老化、价格低等特点,广泛用于建筑业的保温隔热,公路、铁路、机场的防冻保温,家庭装修等领域。XPS 聚苯乙烯发泡板材是欧美国家建筑装潢业中广泛采用的隔热保温材料,在我国建筑装潢业中正在逐步推广使用,是目前市场公认的最佳保温材料。(刘秋瑾)

新型铝塑复合型材研制成功

一种新型的建筑门窗材料——铝塑复合型材在哈尔滨研制成功。它是采用专用设备将铝合金型材与 PVC 型材经

特殊的加工工艺在机械力的作用下,复合成为一个整体。该复合材料内外两侧为铝合金型材,中间夹以 PVC 型材,良好的隔热性能通过在铝合金型材中插入低导热性能的 PVC 型材而得到。

采用这一新工艺生产的 63 平开系列铝塑复合型材门窗具有高强度复合、等压密封、三玻或双玻通用、欧洲标准五金件槽口等特性,属于新型节能门窗。该产品符合国家建设部提出的节能要求,建筑节能效果显著。(文江)

玻璃钢门窗受青睐

玻璃钢是由树脂和增强纤维复合而成的一种新型材料,具有强度高、密度小、耐腐蚀、隔热、隔音等优异理化性能。北京五金零建材有限公司使用玻璃钢型材制作的建筑门窗具有美观耐用、轻质高强、密封防尘、隔音保温等特点,充分体现了现代社会追求节能、环保和绿色的理念,是继木、钢、铝合金、塑钢之后的“第五代门窗”。

由于玻璃钢材料与窗用玻璃、建筑物主体的热胀系数一致,使用中不会因热胀冷缩而产生缝隙,因此可以保持很好的密封性,保温防尘。玻璃钢用的基体树脂与玻璃纤维复合结构的振动阻力很高,对声音的隔离可以达到 26 ~31 dB,大大降低了噪音的侵扰。(汪德)