

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.023

滑石粉在阻燃聚丙烯土工格栅中的应用研究^{*}

颜龙¹, 徐志胜¹, 张军²

(1. 中南大学防灾科学与安全技术研究所, 长沙 410075; 2. 青岛科技大学橡塑材料与工程重点实验室, 山东青岛 266042)

摘要: 利用极限氧指数 (LOI) 仪、酒精喷灯燃烧实验、差示扫描量热分析 (DSC)、热重分析 (TG)、锥形量热仪及力学性能测试研究了滑石粉用量对阻燃聚丙烯 (PP) 土工格栅力学性能、熔体流动速率 (MFR)、阻燃性能和热稳定性的影响, 并对其作用机理进行了分析。结果表明, 在六溴环十二烷协同三氧化二锑的阻燃体系下, 滑石粉的加入降低了阻燃 PP 土工格栅的力学性能、阻燃性能和热稳定性, 但提高了材料的 MFR, 使其加工性能得到改善。添加质量分数为 3% 的滑石粉后, 阻燃 PP 土工格栅的拉伸强度及断裂伸长率分别降低 2.72% 和 23.33%, MFR 和热释放速率峰值分别增加 4.28% 和 6.22%。DSC 和 TG 分析表明, 滑石粉可以提高阻燃 PP 土工格栅的结晶度, 但使其熔融焓及热稳定性下降, 其中添加质量分数为 3% 的滑石粉后, 阻燃 PP 土工格栅的结晶度提高了 10.11%, 熔融焓降低了 37.38%, PP 在空气气氛下的初始分解温度比氮气气氛降低了 60℃ 左右。

关键词: 聚丙烯; 土工格栅; 溴系阻燃剂; 滑石粉; 力学性能; 阻燃性能; 热稳定性; 熔体流动速率

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0107-05

Research on Application of Talc in Flame Retarded Polypropylene Used for Geo-Grid

Yan Long¹, Xu Zhisheng¹, Zhang Jun²

(1. Institute of Disaster Prevention Science and Safety Technology, Central South University, Changsha 410075, China;

2. Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of talc on the mechanical properties, melting flow rate, flame retardant properties and thermal stabilities of flame retarded polypropylene used for geo-grid were studied and the mechanism of talc was analyzed by limited oxygen index, alcohol blow lamp test, differential scanning calorimeter, thermo-gravimetric analyzer, cone calorimeter and mechanical performances test. The results show that in the flame retardant system of hexabromocyclododecane and antimony trioxide, the mechanical properties and flame retardant properties and thermal stabilities of flame retarded polypropylene used for geo-grid are decreased while the melting flow rate and processability are improved by adding talc. When mass fraction of talc is 3%, the tensile strength and elongation at break of flame retarded polypropylene used for geo-grid are reduced by 2.72% and 23.33% respectively, while melting flow rate and heat release rate peak are increased by 4.28% and 6.22% respectively. Differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analysis indicate that the crystallinity of flame retarded polypropylene used for geo-grid is increased by 10.11% and melting enthalpy is decreased by 37.38% when mass fraction of talc is 3%, the thermal stabilities of flame retarded polypropylene used for geo-grid is decreased by adding talc, significantly, the onset decomposition temperature of polypropylene under air conditions are decreased about 60℃ comparing to that under N₂ conditions.

Keywords: polypropylene; geo-grid; brominated flame retardant; talc; mechanical property; flame retardant property; thermal stability; melting flow rate

聚丙烯 (PP) 由于具有优异的力学性能、良好的绝缘性能及耐腐蚀性能, 被广泛制成土工格栅以替代金属、木材及纤维等传统材料^[1]。但是 PP 极易燃烧且着火后不易熄灭, 影响 PP 土工格栅在煤矿等火灾要求严格的场合使用, 因此, 需要对其进行阻燃处理^[2]。PP 阻燃土工格栅是由 PP 添加阻燃剂、加工助剂和抗氧剂等经热塑拉伸或焊接而成的二维网格。目前, 土工格栅中比较高效的阻燃剂一般还

是卤素阻燃剂, 其中工业中以十溴二苯乙烷、十溴二苯醚及六溴环十二烷 (HBBD) 等应用较为广泛^[3-4]。滑石粉作为一种能增加刚性、降低蠕变性、调节熔融温度和黏度、改善加工性、提高热稳定性和阻燃性的

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (51306097), 湖南省科技厅重点资助项目 (2013SK2004), 山东省自然科学基金项目 (ZR2012EMQ008)

联系人: 颜龙, 博士, 从事高分子阻燃材料的研究

收稿日期: 2013-10-27

填料^[5-10],被广泛应用于PP土工格栅的制备中^[11]。滑石粉又称水合硅酸镁,其结构为一个八面体水镁石层被夹在两个四面体硅氧烷层中,呈三明治型^[12]。滑石粉的层面由氧原子组成,具有较强的憎水性,因而还被广泛应用于涂料、粘合剂、密封剂及其它建筑产品中。同时,滑石粉还因其高长宽比而被广泛用于PP、聚乙烯及尼龙中以提高刚性及聚烯烃薄膜中以减少气体和流体的渗透性^[12-13]。目前,关于阻燃PP及滑石粉应用的研究很多,但是对于滑石粉在阻燃土工格栅中的应用研究较少,而针对滑石粉对阻燃格栅性能影响及其作用机理的分析就更少,因此研究滑石粉对阻燃格栅性能的影响及其作用机理对于理论研究和工业生产都有重要意义。笔者选用工业上常用的HBCD协同 Sb_2O_3 阻燃PP土工格栅,同时引入滑石粉,考察滑石粉添加量对PP阻燃土工格栅力学性能、熔体流动速率和燃烧性能的影响,并对其作用机理进行分析,其中HBCD与 Sb_2O_3 的质量比为3:1,阻燃剂的质量分数为7%。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 1102K, 神华包头煤化工有限公司;

HBCD, Sb_2O_3 : 济南晨旭化工有限公司;

滑石粉: 白度为85%~96%, 密度为2.78 g/cm³, 平均粒径为12 μm, 烟台东方精细滑石粉公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: HJ-30型, 南京杰恩特有限公司;

注塑机: F2V-130型, 东华机械有限公司;

锥形量热仪: 2000标准型, 英国FTT公司;

极限氧指数(LOI)仪: HC-2型, 江宁县分析仪器厂;

酒精喷灯燃烧试验装置: CMK-1型, 北京斯达恒通科技有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: KS-8100A型, 东莞金石公司;

拉力试验机: LJ-1000型, 广州实验仪器厂;

热重-差热分析仪: Labsys Evo STA型, 法国塞塔拉姆仪器公司。

1.3 试样制备

将一定比例的PP粒料、阻燃剂及滑石粉在180℃下混合、挤出、造粒,而后注塑成型,制得尺寸为100 mm×100 mm×4 mm的试样,其中试样中

阻燃剂的质量分数为7%,滑石粉的质量分数分别为0%,3%,5%,7%,10%。

1.4 性能测试与表征

LOI按GB/T 2406-2009测试,试样尺寸为100 mm×10 mm×4 mm;

酒精喷灯燃烧试验按MT 113-1995测试,试样尺寸为100 mm×6.5 mm×4 mm;

热释放速率(HRR)按ISO 5660-2002测试,采用锥形量热仪,辐射强度为50 kW/m²,试样尺寸为100 mm×100 mm×4 mm;

MFR按GB/T 3682-2000测试;

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 17689-2008测试,拉伸速率为50 mm/min;

热重(TG)分析: 测试条件为氮气及空气气氛,流量为20 mL/min,升温速率为10℃/min,温度范围为室温~800℃;

差示扫描量热(DSC)分析: 测试条件为氮气气氛,流量为20 mL/min,升温速率为10℃/min,温度范围为室温~300℃。

2 结果与讨论

2.1 滑石粉用量对阻燃PP土工格栅力学性能的影响

图1为滑石粉用量对PP阻燃土工格栅力学性能的影响。

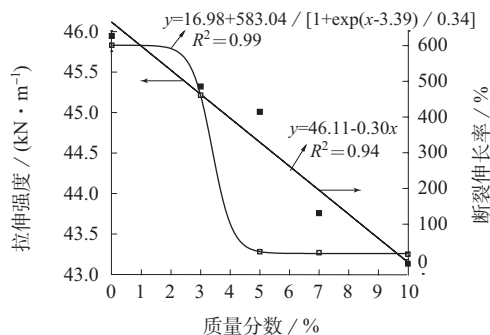


图1 滑石粉用量对PP阻燃格栅力学性能的影响

由图1可以看出,阻燃PP土工格栅的拉伸强度和断裂伸长率随着滑石粉用量的增加而呈下降趋势,其中拉伸强度与滑石粉用量之间有较好的线性相关性,而断裂伸长率与滑石粉用量之间则存在较好的玻尔兹曼相关性。添加质量分数为3%的滑石粉后,拉伸强度下降2.72%,断裂伸长率则下降23.33%;当添加质量分数为5%的滑石粉后,拉伸强度下降2.04%,断裂伸长率下降96.33%;之后随着滑石粉用量的进一步增加,断裂伸长率及拉伸强度趋于稳定。结果表明,低用量的滑石粉(<3%)对PP阻燃格栅的力学性能影响不大,而当滑石粉

的质量分数增加到 5% 时, PP 阻燃格栅的断裂伸长率下降明显,这可能与滑石粉加入后具有异相成核作用使 PP 的结晶度提高有关,因此需要进一步结合差热分析来分析滑石粉对 PP 结晶行为的影响。

2.2 滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅 MFR 的影响

图 2 为滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅 MFR 的影响。

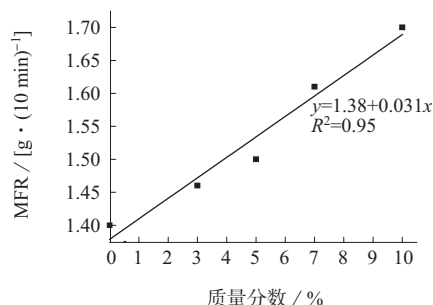
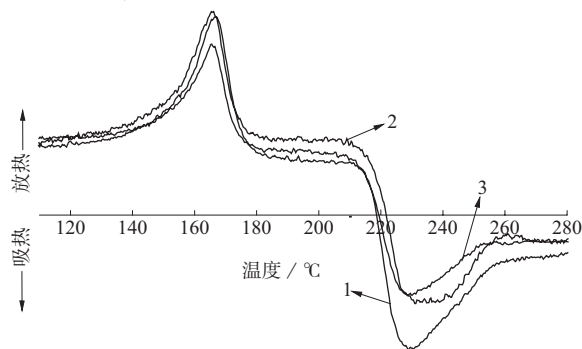


图 2 滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅 MFR 的影响

由图 2 可以看出,阻燃 PP 土工格栅的 MFR 随着滑石粉用量的增加而呈上升趋势,其中添加质量分数为 3% 的滑石粉后,阻燃 PP 土工格栅的 MFR 增加 4.28%,并且 MFR 与滑石粉用量之间还有较好的线性相关性。PP 的 MFR 与熔体的强度成反比^[14],因此随着滑石粉用量的增加,阻燃 PP 土工格栅的熔体强度下降,使得其加工性能提高。

采用 DSC 分析进一步探讨滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅 MFR 的影响。不同滑石粉用量的阻燃 PP 土工格栅的 DSC 曲线见图 3。



滑石粉质量分数: 1—0%; 2—3%; 3—5%

图 3 不同滑石粉用量的阻燃 PP 土工格栅的 DSC 曲线

由图 3 可看出,阻燃 PP 土工格栅在 165℃ 左右存在一个结晶放热峰,在 230℃ 左右存在一个熔融吸热峰,其中放热峰对应的结晶焓为 89.1 J/g,吸热峰对应的熔融焓为 65.46 J/g,结晶度为 45.8%,而添加质量分数为 3%,5% 的滑石粉后,阻燃 PP 土工格栅的结晶焓分别为 94.85,92.78 J/g,分别提高 6.45%,4.13%;熔融焓分别为 40.99,36.53 J/g,

分别降低 37.38%,44.19%;结晶度分别为 50.43%,50.45%,分别提高 10.11%,10.15%。由此可以看出,阻燃 PP 土工格栅的结晶焓及结晶度随着滑石粉用量的增加而提高,表明滑石粉具有异相成核的作用,能提高 PP 的结晶性能,但结晶度提高使得分子链间呈规则排列的成分增加,有限制链段运动的作用,从而使得阻燃土工 PP 格栅的断裂伸长率下降,这与图 1 中断裂伸长率的分析结果相一致。阻燃 PP 土工格栅的熔融焓随着滑石粉用量的增加而降低,表明滑石粉的加入使阻燃 PP 土工格栅在较低热量下便发生熔融,从而表现出较好的熔体流动性,这与图 2 中 MFR 的分析结果一致,其中阻燃 PP 土工格栅的 MFR 的提高与滑石粉加入后使其熔融焓降低有关,阻燃 PP 土工格栅的熔融焓越低,表明其在加工过程中熔融流动所需的热量越少,因而在相同实验条件下的熔体流动速率越快。

2.3 滑石粉对阻燃 PP 土工格栅阻燃性能的影响

图 4、图 5 分别为滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅 LOI, HRR 的影响。

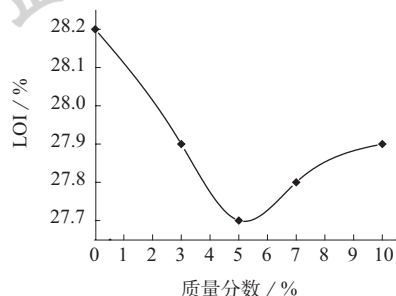
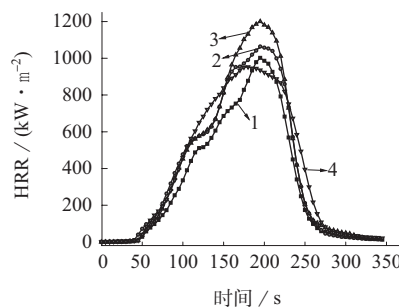


图 4 滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅 LOI 的影响



滑石粉质量分数: 1—0%; 2—3%; 3—5%; 4—7%

图 5 滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅 HRR 的影响

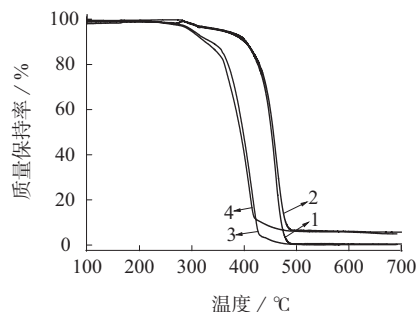
由图 4 可以看出,阻燃 PP 土工格栅的 LOI 随着滑石粉用量的增加而呈先下降后升高的趋势,其中,当滑石粉质量分数为 5% 时, LOI 达到最小值。这可能与少量滑石粉加入后对阻燃 PP 土工格栅中溴系阻燃剂的阻燃效果存在一定的抑制作用,并导致阻燃 PP 土工格栅中 PP 热稳定性下降有关,因此

有必要进一步分析滑石粉对阻燃 PP 土工格栅热稳定性的影响。酒精喷灯燃烧实验结果表明,滑石粉的添加不影响阻燃 PP 土工格栅的酒精喷灯燃烧等级,这主要与酒精喷灯的燃烧模式有关,酒精喷灯燃烧实验为表面扩展燃烧模式,燃烧过程中火焰为自下而上的顺风传播,实验中熔体流动能带走大量的热量,而熔体流动越快,带走的热量越多,容易导致材料无法维持燃烧而熄灭,因而有助于通过酒精喷灯测试,而滑石粉的加入使阻燃 PP 土工格栅的 MFR 增加,因此更有利于材料通过酒精喷灯燃烧实验。结合图 5 可以看出,未添加滑石粉的阻燃 PP 土工格栅的 HRR 峰值为 $1\,002.02\text{ kW/m}^2$,而添加质量分数分别为 3%,5%,7% 的滑石粉后,阻燃 PP 土工格栅的 HRR 峰值分别为 $1\,064.33$, $1\,200.82$, 952.83 kW/m^2 ,其中前两种含量下 HRR 峰值分别增加 6.22%,19.83%,同时,随着滑石粉用量的增加,阻燃 PP 土工格栅的 HRR 曲线的“尖锐峰”逐渐变宽;当滑石粉质量分数达到 7% 时,阻燃 PP 土工格栅的 HRR 峰值还略有降低,其原因除了与滑石粉加入后降低了复合材料中聚合物组分的相对含量使可燃性降低外,还与滑石粉具有一定的阻隔热量及可燃物传递的作用可减缓 PP 分解有关。综上可以看出,阻燃 PP 土工格栅的阻燃性能随滑石粉含量的增加呈先下降后升高的趋势,当滑石粉质量分数为 5% 时,阻燃 PP 土工格栅的 HRR 峰值最高,而其 LOI 最低,这可能与滑石粉加入后使阻燃 PP 土工格栅的热稳定性下降有关。但加入质量分数为 5% 的滑石粉后,阻燃 PP 土工格栅的 HRR 曲线的“尖锐峰”逐渐变宽,这可能与滑石粉具有一定的阻隔热量和可燃物传递作用有关,因此有必要结合热重实验探讨滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅的热稳定性的影响。

2.4 滑石粉对阻燃 PP 土工格栅热稳定性的影响

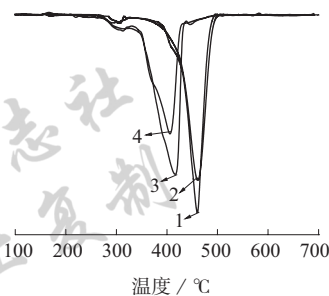
选取滑石粉用量对阻燃 PP 土工格栅的 LOI 最不利的添加量(质量分数为 5%)进行 TG 分析,其 TG 和 DTG 曲线分别见图 6、图 7。由图 6、图 7 可以看出,阻燃 PP 土工格栅在空气和氮气气氛下有两个失重区间,第一个失重区间为溴系阻燃剂的分解区间,第二个失重区间为 PP 的分解温度区间,其中氮气气氛下 PP 的分解温度区间为 $410\sim 490^\circ\text{C}$,而空气气氛下 PP 的温度区间为 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 。由图 6 还可以看出,滑石粉加入后阻燃 PP 土工格栅的最终残余量基本为滑石粉的添加量,表明添加滑石粉

并没有导致 PP 基体明显的成炭。阻燃 PP 土工格栅的典型热分析参数见表 1。



滑石粉质量分数及气氛: 1—0%, N_2 ; 2—5%, N_2 ;
3—0%, 空气; 4—5%, 空气

图 6 阻燃 PP 土工格栅在不同气氛下的 TG 曲线



滑石粉质量分数及气氛: 1—0%, N_2 ; 2—5%, N_2 ;
3—0%, 空气; 4—5%, 空气

图 7 阻燃 PP 土工格栅在不同气氛下的 DTG 曲线

表 1 阻燃格栅的 TG 和 DTG 分析数据 $^\circ\text{C}$

滑石粉质量分数 / %	气氛	T_{d1}	T_{p1}	T_{d2}	T_{p2}
0	N_2	286.26	306.33	435.74	459.51
5	N_2	281.57	292.53	433.37	460.99
0	空气	286.69	303.80	378.49	416.64
5	空气	285.58	295.56	375.59	409.55

注: T_{d1} , T_{d2} 分别表示第一、二失重区间的初始分解温度; T_{p1} , T_{p2} 分别表示第一、二失重区间的峰值温度。

由图 6、图 7 及表 1 可以看出,滑石粉的加入使阻燃 PP 土工格栅在第一和第二失重区间的初始分解温度、峰值温度及峰值质量损失速率下降。同时,在空气气氛下,PP 在第二失重区间的初始分解温度、峰值温度及质量损失速率明显低于氮气气氛下的初始分解温度、峰值温度及质量损失速率,其中在空气气氛下 PP 的初始分解温度相比于氮气气氛下降低了 60°C 左右。在实际火灾中,聚合物的燃烧过程为强制点燃过程,聚合物裂解产生的可燃气体只要与空气混合达到可燃程度便被点燃,而在外界火源存在情况下,聚合物的气相诱导时间极短,其燃烧过程可视为一分解便被点燃的过程,而溴锑阻燃剂通过产生 HBr 来抑制 PP 分解产物的燃烧,滑石粉的加入使阻燃 PP 土工格栅在第一失重区间的

溴锑阻燃剂的分解温度提前及质量损失速率下降,即 HBr 的挥发时间提前及挥发量降低,从而无法有效地抑制 PP 的燃烧,这与材料的 LOI 下降及热释放速率增加相一致。同时,滑石粉的加入还使第二失重区间 PP 的质量损失速率峰值下降,表明滑石粉具有一定的阻隔热量及可燃物传递的作用,可以减缓 PP 的分解,这与滑石粉使阻燃 PP 土工格栅的 HRR 曲线的“尖锐峰”逐渐变宽相一致。

综上所述可以看出,滑石粉的加入虽能降低 PP 的质量损失速率,但却使 PP 的热稳定性下降,从而降低了阻燃 PP 土工格栅的热稳定性及阻燃性能,主要表现在滑石粉的质量分数低于 5% 时,使阻燃 PP 土工格栅的 LOI 下降及 HRR 峰值增加,但是滑石粉具有一定的阻隔作用,当滑石粉的质量分数达到 7% 时,能有效地延缓 PP 分解,使阻燃 PP 土工格栅的 HRR 峰值略有下降、LOI 略有提高。

3 结论

(1) 添加了滑石粉的溴锑阻燃 PP 土工格栅的力学性能下降,尤其是断裂伸长率下降明显,但滑石粉的加入可以提高阻燃 PP 土工格栅的 MFR,其中添加质量分数为 3% 的滑石粉,在提高材料加工性能的同时,对力学性能的影响不大。

(2) 添加滑石粉后,阻燃 PP 土工格栅的拉伸强度、断裂伸长率及 MFR 与滑石粉添加量之间有良好的相关性,其中断裂伸长率及 MFR 的变化还分别与 PP 结晶度的提高及熔融焓的降低有关。

(3) 添加滑石粉后,阻燃 PP 土工格栅的阻燃性能及热稳定性略有降低,但在一定程度上减缓了 PP 的分解,使材料的质量损失速率下降。同时,PP 在空气气氛下的初始分解温度相比于氮气气氛降低了约 60℃。

参考文献

- [1] 徐日庆,王景春.土工合成材料应用技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
Xu Riqing, Wang Jingchun. Geosynthetics application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 张军,纪奎江,夏延致.聚合物燃烧与阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
Zhang Jun, Ji Kuijiang, Xia Yanzhi. Polymer combustion and fire-retardant technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] 颜龙,王勇,卜爱华,等.几种阻燃剂对格栅用 HDPE 的阻燃及协效作用研究[J].上海塑料,2012(4):15-20.
Yan Long, Wang Yong, Bu Aihua, et al. The flame retarding and synergistic effects of several flame retardants in HDPE used for grid [J]. Shanghai Plastics, 2012(4):15-20.
- [4] Laoutid F, Bonnaud L I L, Alexandre M E L, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009, 63(3):100-125.
- [5] Weon J I, Sue H J. Mechanical properties of talc and CaCO₃-reinforced high-crystallinity polypropylene composites[J]. J Mater Sci, 2006, 41(8):2291-2300.
- [6] 刘婷婷,张培萍,吴永功.层状硅酸盐矿物填料在聚合物中的应用及发展[J].世界地质,2001,20(4):360-363.
Liu Tingting, Zhang Peiping, Wu Yonggong. Layer silicon mineral application and their future[J]. World geology, 2001, 20(4):360-363.
- [7] De Medeiros E, Tocchetto R, De Carvalho L, et al. Nucleating effect and dynamic crystallization of a poly (propylene) / talc system[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 66(2):523-531.
- [8] Weidenfeller B, Höfer M, Schilling F R. Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(4):423-429.
- [9] Clerc L, Ferry L, Leroy E, et al. Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylene-vinyl acetate copolymer / magnesium hydroxide / talc) composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(3):504-511.
- [10] Durin - France A, Ferry L, Lopez Cuesta J M, et al. Magnesium hydroxide / zinc borate / talc compositions as flame - retardants in EVA copolymer[J]. Polymer International, 2000, 49(10):1101-1105.
- [11] 卜爱华,王学文,王勇,等.一种塑料土工格栅专用增强母料:中国, CN 102372868A[P]. 2012-03-14.
Bu Aihua, Wang Xuewen, Wang Yong, et al. An enhanced master batch used for plastic grid: China, CN 102372868A[P]. 2012-03-14.
- [12] Rotheron R N. Particulate-filled polymer composites[M]. Australia: John Wiley & Sons Ltd, 1997.
- [13] Razak J A, Akil H M, Ong H. Effect of inorganic fillers on the flammability behavior of polypropylene composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2007, 20(2):195-205.
- [14] 占国荣,周南桥,彭响方.聚合物的熔体强度及其测试技术[J].中国塑料,2003,17(8):79-82.
Zhan Guorong, Zhou Nanqiao, Peng Xiangfang. Melt strength of polymers and its measurement technology [J]. China Plastics, 2003, 17(8):79-82.

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告