

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.021

OMMT 对 POE/Mg(OH)₂ 复合材料性能的影响^{*}

宋亚平^{1,2}, 秦舒浩², 李庆丰^{1,2}, 雷杨^{1,2}, 于杰²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 通过熔融共混法制备了 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 及 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 复合材料, 采用 X 射线衍射(XRD)仪和透射电镜(TEM)对 OMMT 在 POE/POE-g-MAH/OMMT (OMMT 质量分数为 11%)母粒中的分散情况进行了表征, 利用水平-垂直燃烧仪和锥形量热仪对两种复合材料的阻燃性能进行了测试。XRD 和 TEM 表明, 在母粒中 OMMT 大部分以剥离形态存在, 达到了纳米分散; 垂直燃烧和锥形量热仪实验表明, 随着 OMMT 含量的增加, 复合材料的热释放速率(HRR)降低(由 202.9 kW/m² 降低到 135.4 kW/m²), 表明 Mg(OH)₂ 和 OMMT 具有阻燃协同作用。力学性能测试表明 OMMT 的加入有利于复合材料力学性能的提高。

关键词: POE; OMMT; 氢氧化镁; 协同; 阻燃

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0086-05

Effect of OMMT on Properties of POE/Mg(OH)₂ Composites

Song Yaping^{1,2}, Qin Shuhao², Li Qingfeng^{1,2}, Lei Yang^{1,2}, Yu Jie²

(1. College of Material and Metallurgy of Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ and POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT composites were prepared via melt-mixing technology. The dispersion state of OMMT in the masterbatch POE/POE-g-MAH/OMMT (OMMT content was 11wt%) were characterized with transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The flame retardant properties of composites were also studied by horizontal-vertical burning device and cone calorimeter. XRD and TEM showed that most of OMMT were exfoliated in the Masterbatch even reached to the nano level. Vertical burning and cone calorimeter test results showed that with the content of OMMT increased, the heat release rate of composites decreased (from 202.9 kW/m² decreased to 135.4 kW/m²). This result showed that Mg(OH)₂ and OMMT were provided with the flame retardant synergistic effect. Mechanical properties test result showed that the mechanical properties of composites could be improved with the addition of OMMT.

Keywords: ethylene-octene copolymer; organic montmorillonite; magnesium hydroxide; synergistic; flame-retardant

20 世纪 80 年代以来, 在聚合物材料领域, 无论是基础研究还是工业开发, 关于聚合物/粘土纳米复合材料(PCN)的研究都十分活跃, 涉及的聚合物几乎包括所有聚合物材料, 如极性聚合物和非极性聚合物、自由基聚合和缩合聚合的聚合物、热塑性和热固性聚合物等, 并在基础理论和应用方面取得了一系列进展^[1-3]。在阻燃方面, 因为在材料燃烧过程中硅元素可以提高这些焦化炭的热稳定性, 因此这一协同阻燃作用对提高聚合物的氧指数和阻燃性能有很大帮助^[4]。由此设想将 PCN 与传统添加型阻燃剂复合, 若两者具有良好阻燃协同效应, 则可通过添加少量粘土来减少传统添加型阻燃剂用量并保持或提高复合体系的良好阻燃性能, 同时, 纳米粘土相的增强作用有望使复合体系力学性能保持一定水平^[5]。Andrea Szép 等^[6]分别对未改性

的蒙脱土(MMT)、有机硅树脂插层蒙脱土(IMMT)对乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)的热稳定性影响及与 Mg(OH)₂ 协同阻燃 EVAC 做了研究, 结果表明, 当 EVAC/Mg(OH)₂/MMT/IMMT 的质量比为 16:16:1:2 时, 复合材料可达到良好的阻燃效果, 研究认为, 这是由于 MMT 与 Mg(OH)₂ 之间形成的化学键使体系的黏度增加, 在燃烧过程中形成了陶瓷状的残余物, 从而获得了良好的协同阻燃效果。笔者用熔融共混法制备了乙烯-辛烯共聚物(POE)/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 复合材料, 用熔融共混母

^{*} 国家自然科学基金项目(20964001)、贵州省省长基金项目(黔省专合字[2009]77号)

联系人: 于杰, 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2012-03-21

粒法制备了POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT复合材料,并用X射线衍射(XRD)仪和透射电子显微镜(TEM)分析了OMMT在POE/POE-g-MAH/OMMT母粒中的分散形态,研究了OMMT与Mg(OH)₂的协效作用对复合材料阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

POE: Engage8842, 陶氏化学公司;

POE-g-MAH: 接枝率为1.2%, 自制;

纳米OMMT: I.31PS, OMMT的层间改性剂为十八烷基胺, 美国Nanocor公司;

Mg(OH)₂: MAGNIFIN H5IV, 雅宝公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: CTE35型, 科倍隆科亚(南京)机械制造有限公司;

平板硫化仪: 25t, 江都市明珠试验机械厂;

锥形量热仪: ISO5600标准型, 英国FTT公司;

微机控制电子万能试验机: WdW2 10C型, 上海华龙测试仪器公司;

冲击弹性试验机: WTD-0.5型, 江都市新真威试验机械有限公司;

XRD仪: D/Max-2200型, 日本理学电机株式会社;

TEM: JEM200CX型, 日本Jeol公司;

水平-垂直燃烧试验仪: SH5300型, 广州信禾电子设备有限公司。

1.3 试样制备

按照配方将POE, POE-g-MAH, Mg(OH)₂, OMMT混合均匀后在双螺杆挤出机上共混、造粒, 挤出机温度为140~200℃, 将粒料干燥后放入特制的模具中, 在25 t平板硫化仪上加热10 min, 加压至10 MPa制成供力学性能、垂直燃烧和锥形量热仪测试所用的标准试样。

1.4 性能测试

用XRD仪测试OMMT层间距的变化情况, 测试条件: Cu靶辐射靶(波长0.154 nm), 石墨单色器滤波, 管电压40 kV, 管电流30 mA, 扫描速率2°/min;

用TEM观察OMMT在母粒中的分散与分布情况, 试样低温冷冻超薄切片, 厚度约为100 nm;

垂直燃烧性能按GB/T 2408-1996测试;

锥形量热按ISO 5660测试, 锥形量热仪的热

流强度为50 kW/m², 样品边长为100 mm, 厚度为6 mm。实验中所得结果为3个试样测试的平均值;

拉伸性能按GB/T 528-2009测试, 拉伸速率为500 mm/min;

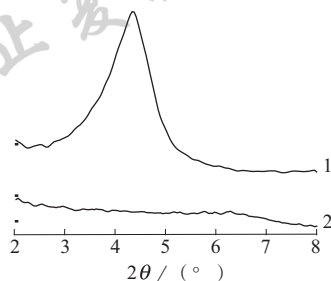
撕裂强度采用直角形试样, 按GB/T 529-2008测试, 撕裂速率为500 mm/min;

回弹性按GB/T 1681-2009测试。

2 结果与讨论

2.1 OMMT在母粒中的形态结构分析

为了使OMMT片层在复合材料中呈现良好分散, 笔者在制备POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT复合材料时, 采用双螺杆挤出熔融插层方法制备POE/POE-g-MAH/OMMT母粒, 母粒基体为POE/POE-g-MAH(20/80)共混物, 母粒中OMMT的质量分数为11%, 采用XRD和TEM对OMMT在母粒中的形态结构进行了分析, 结果见图1、图2。



1—OMMT; 2—POE/POE-g-MAH/OMMT

图1 OMMT和POE/POE-g-MAH/OMMT母粒的XRD谱图

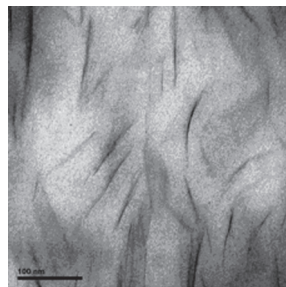


图2 POE/POE-g-MAH/OMMT母粒的TEM照片

由图1可以看出, OMMT在 $2\theta = 4.320^\circ$ 处有一特征衍射峰, 对应的层间距为2.4357 nm。而在POE/POE-g-MAH/OMMT母粒的XRD谱图中, OMMT的衍射特征峰消失, 这说明POE-g-MAH大分子链已经顺利进入到OMMT层间, OMMT片层的有序结构被破坏, 这是由于POE接枝上的极性基团与OMMT片层间具有良好的相互作用。

图2中黑色线条为OMMT片层, 较亮区域为基体, 由图2可以看出, OMMT片层均匀地分散在

复合体系中,达到了纳米级分散,且大部分以剥离形态存在于基体中,这与 XRD 谱图得到的结果一致。

2.2 垂直燃烧分析

表 1 给出了 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂, POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 两种复合材料的成分配比(两种复合材料中 POE 与 POE-g-MAH 的质量比为 7:3)和垂直燃烧实验结果。从表 1 可以得出,当 Mg(OH)₂ 质量分数为 55% 时,POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 复合材料的阻燃级别达到了 FV-0 级。Mg(OH)₂ 的阻燃机理主要表现在以下几个方面:具有比聚合物高的比热容,在材料分解前可吸收大量的热能,控制基体材料温度的升高;分解时吸收大量燃烧区的热量,降低基体材料表面温度,减少可燃性气体的产生;分解时产生大量的水蒸气,吸收大量的热量并稀释可燃性气体的浓度;分解后生成的 MgO 是优良的耐火材料,覆盖于燃烧物表面,形成阻隔层,起到隔热、隔氧和防融滴作用^[7]。

由表 1 还可看出,当 OMMT 的质量分数由 0 增加到 3%, Mg(OH)₂ 的质量分数由 55% 下降到 52% 时, POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 复合材料的阻燃级别仍为 FV-0 级,即增加 OMMT 的含量,降低阻燃剂 Mg(OH)₂ 的用量并未影响到材料的阻燃性能。

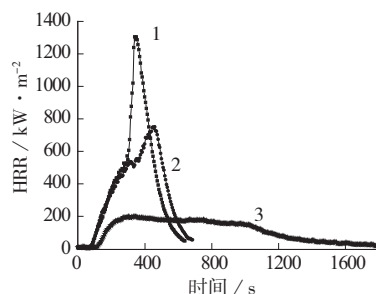
表 1 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 和 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 复合材料成分和垂直燃烧实验结果

材料	POE/POE-g-MAH 含量/%	Mg(OH) ₂ 含量/%	OMMT 含量/%	阻燃级别
	100	0		
POE/POE-g-MAH/Mg(OH) ₂	80	20		
	60	40		
	50	50		
	45	55		FV-0
	40	60		FV-0
POE/POE-g-MAH/Mg(OH) ₂ /OMMT	45	55	0	FV-0
	45	54	1	FV-0
	45	53	2	FV-0
	45	52	3	FV-0

2.3 锥形量热仪分析

图 3 给出了 POE/POE-g-MAH 基体、POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 以及 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 复合材料的热释放速率(HRR)曲线。由图 3a 可以看出,与 POE/POE-g-MAH 相比,当 Mg(OH)₂ 质量分数分别为 20%,55% 时,POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 复合材料的 HRR 峰值明显下降,尤其加入质量分数 55% 的 Mg(OH)₂ 后,HRR 曲线尖锐的峰消失,出现一段燃烧平台,与

POE/POE-g-MAH 基体相比,其 HRR 峰值下降了 84.5%。

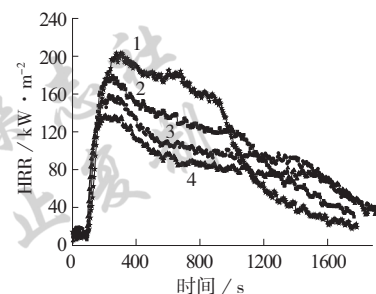


1—POE/POE-g-MAH ;

2—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂, Mg(OH)₂ 质量分数为 20% ;

3—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂, Mg(OH)₂ 质量分数为 55%

(a)



1—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂, Mg(OH)₂ 质量分数为 55% ;

2—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT, Mg(OH)₂, OMMT 质量

分数分别为 54%, 1% ; 3—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT,

Mg(OH)₂, OMMT 质量分数分别为 53%, 2% ; 4—POE/POE-g-MAH

/Mg(OH)₂/OMMT, Mg(OH)₂, OMMT 质量分数分别为 52%, 3%

(b)

a—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 复合材料;

b—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 复合材料

图 3 复合材料的热释放速率

由图 3b 可以看出, POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 复合材料的 HRR 随着 OMMT 含量的增加而降低,与 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂[Mg(OH)₂ 质量分数为 55%] 相比,含 3% OMMT 的复合材料 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 的 HRR 下降了 33.2%。这是因为在燃烧过程中,聚合物基体中的硅酸盐片层发生自组装,在基体表面产生致密坚硬的多孔性硅酸盐碳化材料,具有良好的阻隔作用。同时 Mg(OH)₂ 降解产生的水蒸气有助于推动 OMMT 片层在熔融基体中的迁移,促进 OMMT 片层在材料表面的富集,纳米分散的 OMMT 在材料燃烧过程中起到了更好的阻隔屏障作用^[7]。

以上结果表明,添加 OMMT 后,复合材料的 HRR 迅速下降, Mg(OH)₂ 和 OMMT 显示出阻燃协

效作用,即OMMT与Mg(OH)₂的协效作用能有效提高复合材料的阻燃性能。

2.4 力学性能分析

图4为POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂复合材料100%和200%的定伸应力随Mg(OH)₂含量的变化情况。由图4可以看出,定伸应力随着Mg(OH)₂含量的增加而单调增加。图5示出Mg(OH)₂含量对POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂复合材料撕裂强度的影响。由图5可知,当Mg(OH)₂质量分数从0增加到60%时,复合材料的撕裂强度呈现先增大后降低的趋势。

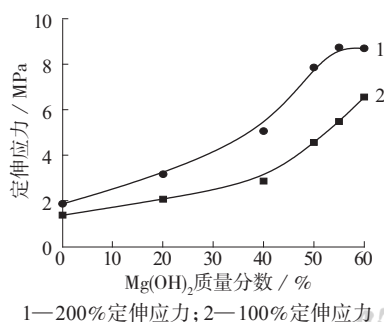


图4 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂复合材料的定伸应力

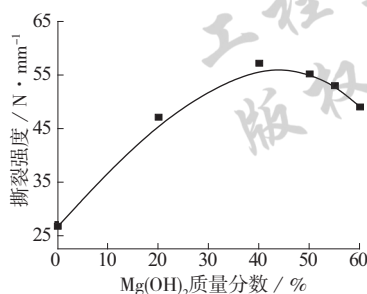


图5 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂复合材料的撕裂强度

图6、图7给出了POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT复合材料的定伸应力和撕裂强度曲线。由图6、图7看出,POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT复合材料的定伸应力和撕裂强度随着OMMT含量的增加呈现单调增加趋势。这可能是由于在POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT纳米复合材料中,OMMT呈剥离状态以纳米尺寸分散于基体中,其比表面积显著增加,导致OMMT片层与基体之间的作用力大大加强^[8],因此定伸应力和撕裂强度显著增加。

图8示出两种复合材料的回弹性分别随Mg(OH)₂和OMMT含量的变化情况。由图8可以看出,随着Mg(OH)₂质量分数的提高,POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂复合材料的回弹性下降;POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT复合材料的回弹

性随着OMMT含量的增加略有上升。

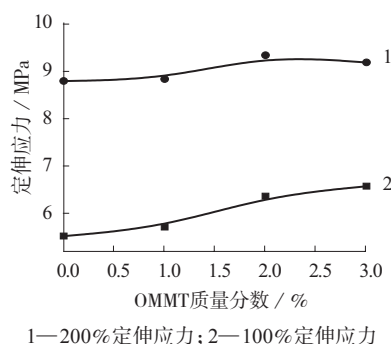


图6 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT复合材料的定伸应力

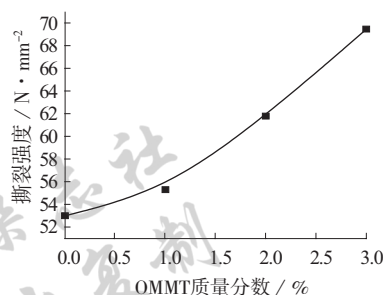
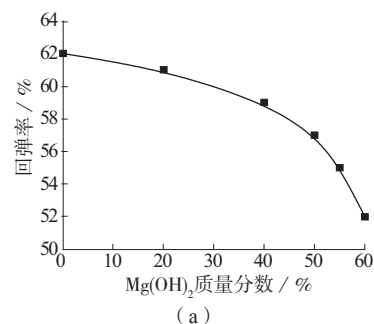
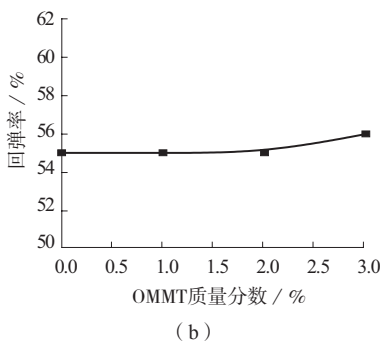


图7 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT复合材料的撕裂强度



(a)



(b)

a—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂复合材料;b—POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT复合材料

图8 复合材料的回弹性曲线

3 结论

(1)XRD和TEM表明,在POE/POE-g-MAH/OMMT母粒中,OMMT大部分以剥离形态存在,母粒中的OMMT片层达到了纳米级分散。

(2)垂直燃烧试验结果得出,当Mg(OH)₂质量

分数为 55% 时, POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 复合材料的阻燃级别达到了 FV-0 级; 当 OMMT 质量分数由 0 增加到 3%, Mg(OH)₂ 质量分数由 55% 下降到 52% 时, 复合材料的阻燃级别仍为 FV-0 级, 即增加 OMMT 的含量, 降低阻燃剂 Mg(OH)₂ 的用量并未影响到材料的阻燃性能。

(3) 锥形量热仪试验结果表明, 随着 OMMT 用量的增加, Mg(OH)₂ 用量的减少, 复合材料的 HRR 降低, Mg(OH)₂ 和 OMMT 显示出阻燃协效作用。

(4) 随着 Mg(OH)₂ 用量的增多, POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂ 复合材料的定伸应力单调增加, 撕裂强度呈现先增大后降低的趋势, 回弹性单调下降; 对于 POE/POE-g-MAH/Mg(OH)₂/OMMT 复合材料, 随着 OMMT 含量的增加, 复合材料的定伸应力、撕裂强度和回弹性都呈上升趋势, 说明 OMMT 与 Mg(OH)₂ 之间也存在力学协效作用。

参考文献

[1] Gilman J W, Kashiwagi T, Joseph D Lichtenhan. Nanocomposites :

A revolutionary new flame retardant approach [C]//42nd International SAMPE Symposium, 1997 : 1 078-1 089.

[2] Gilman J W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites [J]. Applied Clay Science, 1999, 15 : 31-49.

[3] 毛文英, 李巧玲, 聂三军, 等. 聚合物基蒙脱土纳米复合材料的热稳定性及协同阻燃研究 [J]. 材料导报, 2006, 20 (专辑 VII) : 219-221.

[4] 贾修伟. 纳米阻燃材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[5] 尤飞, 玉臻, 杨玲, 等. 阻燃高抗冲聚苯乙烯/有机改性蒙脱土纳米复合材料阻燃效应的研究 (I) [J]. 火灾科学, 2004, 13 (2) : 123-126.

[6] Andrea Szép, András Szabó, Nikolettá Tóth, et al. Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(3) : 593-599.

[7] 胡源, 宋磊. 阻燃聚合物纳米复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008 : 61-62, 132-135.

[8] 李庆丰, 于杰, 秦舒浩, 等. OMMT 分散形态对 POE/OMMT 复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39 (10) : 4-7.

优惠销售 2000~2011 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2011 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 12 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 300 元/套, 单册价格如下:

《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 369 页, 50 元/册;
《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 45 元/册;
《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;
《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 35 元/册;
《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 30 元/册;
《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 25 元/册;
《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 20 元/册;
《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;
《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 200 元/盘。

本光盘除收录上述 12 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮编汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223

85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>