

LDPE/LLDPE/nano-Mg(OH)₂ 阻燃体系的成型工艺和阻燃性能研究

唐家美, 郭玉花, 黄震, 滕立军

(天津商业大学, 天津 300134)

摘要: 以 LDPE 和 LLDPE(60 : 40)为基础物质, 添加纳米氢氧化镁阻燃剂, 构成阻燃体系, 研究了阻燃体系的成型加工工艺参数和阻燃性能。研究表明: 加入氢氧化镁后, 造粒机的主螺杆转速都会提高, 物料造粒时的实际挤出温度随着纳米氢氧化镁含量的增加而逐步降低; 成型样条时, 随着氢氧化镁含量的增加, 模具温度逐渐升高, 当氢氧化镁添加量大于 30% 以后, 消除了熔滴现象, 当氢氧化镁添加量达到 50% 时, 达到了 FV-0 级阻燃级别。

关键词: 聚乙烯; 纳米氢氧化镁; 阻燃; 成型

中图分类号: TB484.3; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2012)19-0057-04

Molding Technology and Fire-retardant Properties of LLDPE/LLDPE/nano-Mg(OH)₂ Systems

TANG Jia-mei, GUO Yu-hua, HUANG Zhen, TENG Li-jun

(Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: LDPE and LLDPE were used as basic materials and nano-Mg(OH)₂ was added into them to prepared fire-retardant systems. The molding technological parameters and fire-retardant properties of the fire-retardant systems were studied. The result showed that when Mg(OH)₂ is added, the rotational speed of the screws increases; with the increase of Mg(OH)₂ content, the extruder pelletization temperature of materials gradually decreases; when the samples are molded, with the increase of Mg(OH)₂ content, the mold temperature slowly increases; when the addition of Mg(OH)₂ is more than 30%, the droplet phenomenon eliminates; and when the addition of Mg(OH)₂ is 50%, the fire-retardant level rise to FV-0.

Key words: polyethylene; nano-Mg(OH)₂; fire-retardant; molding

氢氧化镁在热反应、分解温度、适用的聚合物、阻燃能力、抑烟能力、对酸的稳定性等几方面, 均优于 Al(OH)₃, 也优于传统的卤系、磷系阻燃剂, 因此, 氢氧化镁所占比例越来越大^[1-5]。据统计, 西方发达国家氢氧化镁阻燃剂消费量约占无机阻燃剂消费量的 30% 以上^[6-7]。目前, 对 Mg(OH)₂ 阻燃剂的研究主要是从高纯度、超细化、表面极性的改进、低团聚性方面取得突破来提高性价比^[8]。

实验选择纳米氢氧化镁(nano-Mg(OH)₂)阻燃剂, 添加到低密度聚乙烯(LDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)(质量比 60 : 40)中, 组成阻燃体系, 研究

其成型加工性能, 并对其阻燃性能进行研究。

1 实验

1.1 原料、仪器设备

原料: LDPE(LD-163), 中国石化北京燕化石油化工有限公司; LLDPE(FV-149M), 韩国 SK 公司; nano-Mg(OH)₂, 上海奥润微纳新材料科技有限公司。

仪器设备: 小型注模制样机(RR/TSMP), 英国 RAY-RAN 公司; 双螺杆挤出造粒系统(LZ-80), 瑞典

收稿日期: 2012-06-08

作者简介: 唐家美(1986—), 女, 天津商业大学机械与包装工程系本科生, 主要研究新型阻燃材料。

通讯作者: 郭玉花(1973—), 女, 河北泊头人, 博士, 天津商业大学副教授, 主要研究阻燃材料及功能性保鲜材料。

Labtech 公司。

1.2 工艺流程

实验的工艺流程见图 1。

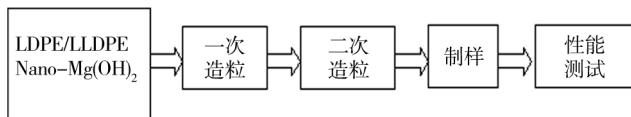


图 1 工艺流程

Fig. 1 Technological process

2 结果与讨论

实验的配方见表 1。

表 1 实验配方
Tab. 1 Experimental formula

配方 代号	LDPE /g	LLDPE /g	Mg(OH) ₂ /g	Mg(OH) ₂ 质量分数/%
DX64	600	400	0	0
1	408	272	120	15
2	384	256	160	20
3	360	240	200	25
4	168	112	120	30
5	144	96	160	40
6	120	80	200	50
7	96	64	240	60

2.1 阻燃剂对成型工艺参数的影响

物料挤出造粒的设定温度分别为 160, 160, 180, 180, 190, 180, 170, 160 °C(从料斗到机头), 8 段分段加热。PE/nano-Mg(OH)₂ 阻燃体系的一次造粒参数见表 2。由表 2 可以看出, 加入氢氧化镁后, 主螺杆

表 2 一次造粒参数

Tab. 2 The parameters of first time extruder pelletization

配方 代号	主螺杆转速 /(r · min ⁻¹)	牵引速度 /(m · min ⁻¹)	切粒长度 /mm
DX64	37	5.5	1.74
1	39	4.4	1.65
2	39	4.3	1.65
3	39	3.9	1.65
4	42	3.5	1.65
5	38	3.5	1.65
6	39	3.0	1.65
7	39	3.0	1.65

转速都有提高, 造粒时设定的主螺杆转速除配方 4, 5 分别为 42, 38 r/min, 其他均为 39 r/min。纳米氢氧

化镁表面含有大量的酸性亲水基团——羟基, 易形成团聚体, 致使它与 LDPE/LLDPE 二元复合基体树脂之间的相容性较差, 体系流动性差。下料时, 纳米氢氧化镁容易团聚堵塞在下料口, 下料困难。

PE/nano-Mg(OH)₂ 阻燃体系二次造粒时主螺杆转速、牵引速度和切粒长度见表 3。表 3 显示: 主螺

表 3 二次造粒参数

Tab. 3 The parameters of second time extruder pelletization

配方 代号	主螺杆转速 /(r · min ⁻¹)	牵引速度 /(m · min ⁻¹)	切粒长度 /mm
1	39	7.5	1.65
2	39	7.5	1.65
3	37	7.5	1.65
4	39	6.5	1.65
5	40	6.0	1.65
6	38	4.5	1.65
7	37	3.9	1.65

杆转速设定在 37~40 r/min 之间, 由于二次造粒时, 纳米氢氧化镁在聚乙烯基体中分散更均匀, 因此, 剪切力减小, 内润滑作用更加明显, 所以, 主螺杆转速变化范围更小。同时, 与一次造粒相比, 牵引速度快了很多, 这也说明一次造粒使得物料的力学强度有所提高。

PE/nano-Mg(OH)₂ 共混阻燃体系一次造粒时的挤出温度见表 4。由表 4 可见: 纳米级的氢氧化镁

表 4 一次造粒时的挤出温度

Tab. 4 The extruder temperature of first time pelletization

配方代号	挤出温度/°C			
DX64	171	182	185	171
1	173	184	187	174
2	173	184	187	171
3	171	182	185	168
4	171	183	186	171
5	171	182	185	168
6	169	180	183	167
7	170	181	183	167

添加到 PE 中, 在主螺杆转速基本保持不变、料筒设定各段温度不变的情况下, 物料的实际挤出温度却随着纳米氢氧化镁质量分数的增加而逐步降低, 可见纳米级的氢氧化镁对于物料的影响不同于微米级氢氧化镁, 由于其粒径超细, 与 PE 的界面间没有太大的界面结合力, 致使其在挤出过程中剪切作用减弱, 从而使得物料的实际挤出温度下降。

PE/nano-Mg(OH)₂ 共混阻燃体系二次造粒时

的挤出温度见表 5。因为一次造粒不均匀,所以进行

表 5 二次造粒时的挤出温度

Tab. 5 The extruder temperature of second time pelletization

配方代号	挤出温度/℃			
1	171	183	186	173
2	171	183	185	173
3	170	182	182	171
4	170	181	183	172
5	169	180	183	171
6	170	182	183	173
7	170	181	183	167

二次造粒。经过二次造粒后纳米氢氧化镁阻燃剂会在混合阻燃体系中分散得比较均匀。在配方 1,2 中阻燃剂的含量比较小,挤出温度与基体配方中的挤出温度比较接近,到配方 3 时,挤出温度开始下降。

PE/nano-Mg(OH)₂ 共混阻燃体系哑铃型注模参数见表 6。添加阻燃剂纳米氢氧化镁后,料筒的温

表 6 哑铃型样条注模参数

Tab. 6 Molding parameters of dumbbell sample

配方代号	料桶温度/℃	模具温度/℃	成型时间/s
DX64	200	90	21
1	200	90	30
2	200	91	30
3	200	95	35
4	185	105	24
5	215	113	27
6	215	113	20
7	215	113	32

度普遍升高,且随着氢氧化镁含量的增加,模具温度逐渐升高。这是因为纳米氢氧化镁本身没有流动性,添加到 PE 体系中,降低了阻燃体系的流动性。

PE/nano-Mg(OH)₂ 共混阻燃体系矩型注模参数见表 7。添加阻燃剂纳米氢氧化镁料筒的温度普遍

表 7 矩型样条注模参数

Tab. 7 Molding parameters of rectangular sample

配方代号	料桶温度/℃	模具温度/℃	成型时间/s
DX64	185	85	12
1	190	90	14
2	190	90	14
3	190	90	21
4	200	90	12
5	200	90	23
6	205	90	23
7	215	105	20

升高,原因同前。到配方 7 时,物料流动性很差。与

表 6 比较发现,成型矩形样条较哑铃型样条容易一些,因为物料注模过程中受到的阻力小,因此,模具的成型温度有所降低,成型时间缩短。

2.2 阻燃剂对阻燃剂性能的影响

根据 GB/T B488—92 橡胶垂直燃烧法,复合阻燃体系经过灼烧后,样条的阻燃情况见表 8。

表 8 阻燃性能

Tab. 8 Fire-retardant properties

配方代号	燃烧现象	燃烧级别
DX64	火焰颜色为上黄下蓝,燃烧时有熔滴,冒白烟,燃烧至夹具:燃烧后呈透明状,无碳化膜	<FV-2
1	燃烧时火焰为黄色,燃烧剧烈至夹具,冒白烟,有熔滴,有碳化层,轻微膨胀。	<FV-2
2	燃烧速度减缓,有熔滴,冒黑烟,燃烧至夹具,膨胀层加厚。	<FV-2
3	燃烧时火焰为黄色,冒少量黑烟,无熔滴,燃烧速度减缓,燃烧至夹具,碳化层明显,膨胀层继续加厚。	<FV-2
4	燃烧时火焰为黄色,燃烧速度减缓,燃烧至夹具,无黑烟,碳化层加厚,有掉灰。	<FV-2
5	燃烧时有黄色火焰,25 s 后自熄。少量微火焰,2 min 后自熄。缓慢燃烧至夹具,黄色火焰,有较厚的碳化层。无熔滴。	FV-1
6	有厚碳化层,1~5 s 内自熄。	FV-0

由表 8 可知,纯料的燃烧火焰颜色为上黄下蓝,燃烧时有熔滴,冒白烟,剧烈燃烧至夹具,燃烧后呈透明状,无碳化膜。然而在添加纳米氢氧化镁阻燃剂后,燃烧时火焰均为黄色,配方 1 中燃烧剧烈至夹具,随着纳米氢氧化镁的增加,燃烧速度逐渐减缓,到配方 5 时只有少量微焰,出现了自熄现象,配方 6 灼烧后很快自熄。在燃烧时阻燃样条冒黑烟,发烟量逐渐减少,至纳米氢氧化镁添加量大于 40% 以后,发烟量逐渐趋近于 0,说明纳米氢氧化镁在 PE 阻燃系统中具有优异的抑烟作用;在燃烧过程中,前 2 个配方有熔滴脱落,配方 3 在燃烧过程中出现掉灰现象,配方 4 以后逐渐消除了熔滴,表明纳米氢氧化镁对于 PE 阻燃体系具有很好的消除熔滴作用;在配方 1 中,出现轻微膨胀,随着阻燃剂纳米氢氧化镁质量分数的增加,膨胀层渐厚,然后在配方 3 中出现明显碳化层;燃烧级别也随着阻燃剂纳米氢氧化镁质量分数的增长而升高最后至 FV-0 级。

3 结论

1) 一次造粒时,加入氢氧化镁后,主螺杆转速都有提高;二次造粒时,纳米氢氧化镁在聚乙烯基体中分散更均匀,主螺杆转速可以选择设定在 37~40 r/min 之间。

2) 一次和二次造粒时,物料的实际挤出温度随着纳米氢氧化镁质量分数的增加而逐步降低。

3) 成型哑铃型和矩形样条时,添加阻燃剂纳米氢氧化镁后,料筒的温度普遍升高,且随着氢氧化镁含量的增加,模具温度逐渐升高。成型矩形样条的模具温度低于成型哑铃型样条,成型时间也相应缩短。

4) 当氢氧化镁质量分数大于 30%以后,消除了熔滴现象,当氢氧化镁质量分数达到 50%时,达到 FV-0 级阻燃级别。

参考文献:

- [1] LIU Sheng-peng, YING Ji-ru, ZHOU Xing-ping, et al. Dispersion, Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Magnesium Hydroxide Nanocomposites Compatibilized by SEBS-g-MA[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(11): 1873—1879.
- [2] XIANG Tao, ZHAO Lei, LI Yuan-bing, et al. Template Formation of Aluminum-magnesium Hydroxide nano-Branches on Linear Poly(ethylene imine)[J]. Materials Letters, 2008, 62(10): 1627—1629.

(上接第 50 页)

- [2] 郭新华,辛彦. 大豆蛋白添加量与成膜环境对大豆分离蛋白膜的影响[J]. 包装工程,2011,32(9):5—9.
GUO Xin-hua, XIN Yan. Effect of Soy Protein Isolate Dosage and Environment on Performance of Soy Protein Isolate Film[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(9):5—9.
- [3] 邵才,杨传民,王心宇. 大豆蛋白-芹菜复合纸力学性能及热封性能研究[J]. 包装工程,2011,32(5):2—4.
SHAO Cai, YANG Chuan-min, WANG Xin-yu. Research on Mechanical Properties and Heat Seal Performance of Soybean Protein Celery Composite Paper[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(5):2—4.
- [4] 陈志周,张子德. 增强剂和交联剂对大豆分离蛋白膜性能的影响[J]. 保鲜与加工,2004(2):21—23.
CHEN Zhi-zhou, ZHANG Zi-de. Effect of Intensifiers and Cross-linking Agents on Properties of Soy Protein I-

- [3] 易求实. 反向沉淀法制备纳米 Mg(OH)₂ 阻燃剂的研究 [M]. 化学试剂, 2001, 23(4): 45—47.
YI Qiu-shi. Study on Reversed Precipitation Method for Preparing Nanometer Mg(OH)₂ Based Flame Retardant Materials[J]. Chemical Reagent, 2001, 23(4): 197—199.
- [4] KUANG Kai-qian, HUANG Xin, LIAO Guang-xuan. A Comparison between Superfine Magnesium Hydroxide Powders and Commercial Dry Powders on Fire Suppression Effectiveness[J]. Process Safety and Environment Protection, 2008, 86(3): 182—188.
- [5] 吴湘峰,王标兵,胡国胜. 纳米氢氧化镁阻燃剂的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 17—19.
WU Xiang-feng, WANG Biao-bing, HU Guo-sheng. Research Progress on Flame Retardant Nano-MH[J]. Materials Review, 2007, 17—19.
- [6] GUI Hua, ZHANG Xiao-hong, LIU Yi-qun, et al. Effect of Dispersion of nano-Magnesium Hydroxide on the Flammability of Flame Retardant Ternary Composites [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(6): 974—980.
- [7] JIANG Wen-jun, HUA Xiao, HAN Qiao-feng, et al. Preparation of Lamellar Magnesium Hydroxide Nanoparticles via Precipitation Method[J]. Powder Technology, 2009, 191(3): 227—230.
- [8] DONG Hai-bo, DU Zhi-ping, ZHAO Yong-hong, et al. Preparation of Surface Modified nano-Mg(OH)₂ via Precipitation Method[J]. Powder Technology, 2010, 198(3): 325—329.
- [9] BAO Hui-yan, GUO Qian-chu. Effect of Ferulic Acid on Properties of Soy Protein Isolate Film under Different pH[J]. Food Science, 2004(9): 67—71.
BAO Hui-yan, GUO Qian-chu. Effect of Ferulic Acid on Properties of Soy Protein Isolate Film under Different pH[J]. Food Science, 2004(9): 67—71.
- [10] 王利军,辛中印. 改性明胶吸水性能的研究[J]. 皮革科学与工程, 2004(4): 45—48.
WANG Li-jun, XIN Zhong-yin. Study on Water-absorbing Properties of the Modified Gelatin[J]. Leather Science and Engineering, 2004(4): 45—48.