

振动诱导技术在新型阻燃聚合物材料中的应用研究

Study on Impact of Vibration Inducement on Novel Mineral Flame Retardant Material for Polymer

曾广胜, 瞿金平, 周南桥

(华南理工大学 聚合物新型成型
装备国家工程研究中心, 广州 510640)

ZENG Guang-sheng, QU Jin-ping, ZHOU Nan-qiao
(National Engineering Research Center of Novel
Equipment for Polymer Processing, South China
University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 研究了振动诱导作用下无机阻燃剂(氢氧化镁+氢氧化铝)在聚丙烯(PP)中的分散性能,以及由此引起的制品力学性能和阻燃性能的变化。实验结果表明:随着振动频率和振幅的增加,无机阻燃剂的分散性能、制品的力学性能和阻燃性能也会相应增加,拉伸强度、冲击强度和氧指数可分别提高约 32%、39% 和 10%,但其增加的速度是逐渐减少的,并最终达到一个稳定值。

关键词: 振动; 阻燃; 聚合物; 无机物

中图分类号: O 321; TQ 320.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)09-0022-04

Abstract: A research about the dispersing, physical and flame retardant performance of $Mg(OH)_2 + Al(OH)_3 + PP$ under the impact of vibration field is present. Experiment results show that, with the increase of frequency and swing, the dispersing, physical and flame retardant performances are improved greatly, tension strength, impact strength and oxygen index have increased about 32%, 39% and 10%, and finally arrive a steady value.

Key words: vibration; flame retardant; polymer; mineral

聚合物材料因其特有的物理化学性能以及低廉的价格,在社会生活中得到了越来越广泛的应用。但由于大部分生产和使用的聚合物材料都容易燃烧,且发烟量大,每年给世界各国造成大量的人员伤亡和巨大的经济损失。因此,对聚合物阻燃剂的研究历年来是国内外研究者着力开发的课题。最早使用的聚合物阻燃剂是以卤系阻燃剂为主,但是卤系阻燃剂在阻燃过程中会放出大量的有毒气体,无论对火灾中的救护工作还是灾后的恢复工作都会造成很大困难。据火灾报告统计,火灾中真正烧灼致死的人数仅占 15%,而 85% 的人是死于毒烟导致的窒息^[1],所以无卤阻燃剂以其低发烟量和无毒性的优点应用日趋广泛,大有取代卤系阻燃剂的趋势,其中以氢氧化镁($Mg(OH)_2$)和氢氧化铝($Al(OH)_3$)为代表的新型无机阻燃剂以其特有的高阻燃性、无毒、无烟等性能而得到飞速发展^[2-7]。但是,由于氢氧化镁和氢氧化铝等无机材料

在聚合物中的分散性差、无机颗粒的团聚现象严重、混合不均匀,这样就会降低聚合物材料的力学性能,同时也会影响阻燃剂阻燃性能的发挥。本研究将运用振动挤出方法,将振动场引入聚合物挤出成型的全过程^[8-10],使得无机阻燃剂能够在聚合物材料中均匀混合,提高制品的力学性能并充分发挥无机阻燃剂的阻燃特性。

1 实验

1.1 主要实验材料

聚丙烯树脂(PP),粒料,牌号为 T30S,熔指为 3.2g/10min,中国石化武汉凤凰股份有限公司; $Mg(OH)_2$ 及 $Al(OH)_3$ 均为分析纯(简称 MA),粒径为 20nm 以下,已表面处理,东莞梅立泰化工有限公司生产。

1.2 实验设备

SJDD-260 电磁动态塑化挤出机 (瞿金平发明, 该设备的螺杆在转动的同时会有一个沿轴向的往复式振动); ZD-45 压片机 (自制); 数据采集系统 (自制); 荷兰 Philip XL-30 型扫描电子显微镜 (SEM); HY-W 万能制样机 (河北省承德试验机厂, 1996 年出品); CP-25 型冲片机 (上海化工机械四厂, 1999

年出品); Instron 公司 5566 型台式电子万能材料试验机; Instron 公司 POE2000 摆锤冲击试验机 (2001 年引进); HC900- OI 氧指数测试仪 (江宁方山分析仪器设备三厂)。

1.3 实验步骤

图 1 为实验工艺流程图, 其中实验所用振动参数如表 1 所示。

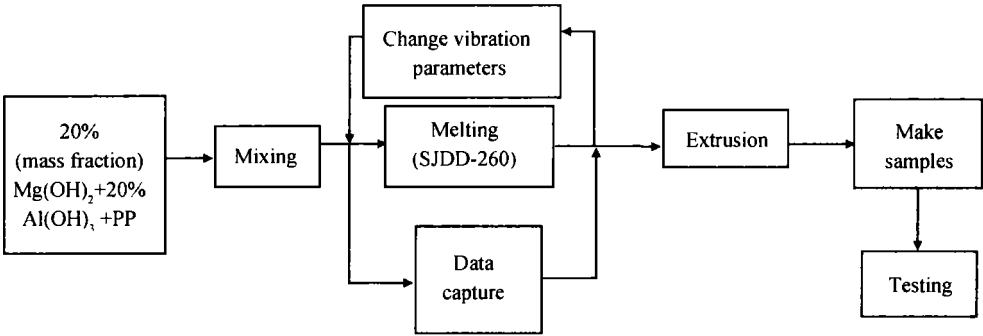


图 1 实验工艺流程图
Fig. 1 Flow chart for experiment

表 1 实验用振动参数组合

Table 1 Parameters of vibration for experiment

Vibration amplitude, <i>A</i> /mm	Vibration frequency, <i>f</i> /Hz					
	0	5	10	15	20	25
0	E	-	-	-	-	-
0.5	-	E	E	E	E	E
1	-	E	E	E	E	E
1.5	-	E	E	E	E	E
2	-	E	E	E	E	E

E denotes the valid vibration parameters combination for experiment; - denotes the null combination for experiment.

2 实验结果讨论

2.1 振动参数对阻燃剂分散性的影响

将挤出试样经液氮脆断后, 用电镜扫描试样横断面可得到图 2 SEM 照片。图 2a 为未加振动时的 MA 在 PP 中的分散图, 其中的 MA 团聚体很大, 其一维尺寸达到了 7~9 μm, 而且与 PP 基体的相容性很差, 图中有大块的 MA 团聚体露在基体的表面。这说明在稳态(未加振动)挤出过程中, MA 粒子不能在 PP 材料中很好地分散。而图 2b~f 是加了振动以后的挤出物电镜图片, 其中 A 为振幅, f 为振动频率。通过对比可以看出, 随着振动频率和振幅的增加, MA 颗粒在 PP 中的分散性增加、颗粒平均粒径减少, 经统计, 图 2d 中的平均粒径约为 2~3 μm, 比稳定挤出的粒径减

少了约 67%。特别是在图 2f 中, 当振动频率为 25 Hz, 振幅为 2 mm 时, 可以看出, MA 粒子在 PP 中的分散效果非常好, 粒径非常均匀。

2.2 振动参数对试样力学性能的影响

图 3 为试样的拉伸强度、冲击强度与振动参数之间的关系曲线。从图 3 可以明显地看出, 随着振动频率和振幅的提高, 拉伸强度和冲击强度迅速增加, 但其增加速率是逐渐减少的。当振动强度(A·f)达到一定值后, 再提高振动频率(f)或振幅(A), 试样的拉伸强度和冲击强度将不再发生大的变化, 即达到一稳定值。如图 3a 中, 试样的拉伸强度最高增加了约 32%, 而图 3b 中, 试样的冲击强度可提高约 39%。这说明, 振动对试样冲击强度的影响要大于拉伸强度, 这可能是因为冲击强度对应力集中敏感性要大于拉伸强度的缘故。

2.3 振动参数对试样阻燃性能的影响

图 4 为试样氧指数与振动参数之间的关系曲线。如图 4 所示, 随着振幅和频率的增加, 氧指数也迅速增加, 当其增加到一定值后就趋于稳定, 图中氧指数的最大增加幅度约为 10%。

2.4 振动场的作用机理

目前, 关于振动场对无机粒子在聚合物中分散性的作用机理说法不一。这里可按照 Tadmor^[11] 理论, 将 MA 粒子团聚块简化为由连接杆连在一起的两个小球, 状如哑铃。这两个小球之间存在作用力 F₀, 且与聚合物熔体一起流动。当外加振动场时, 振动波就

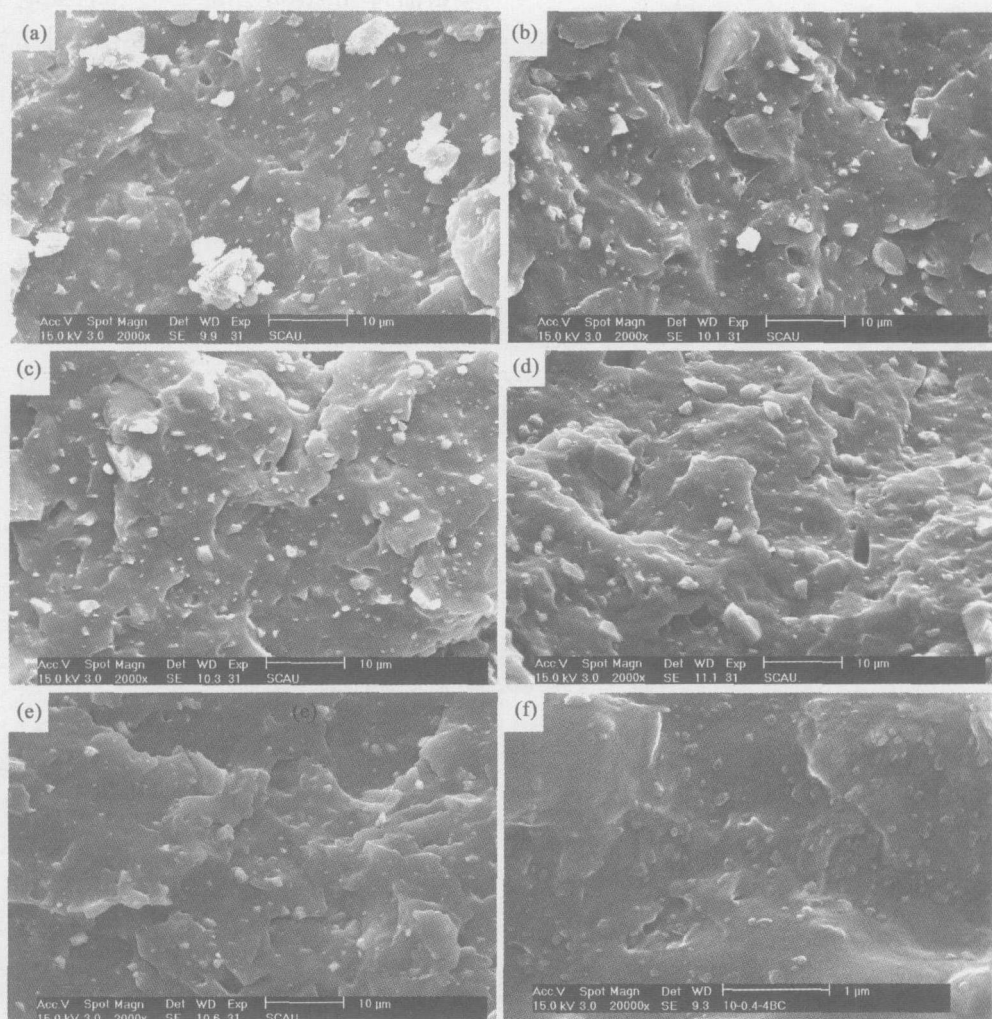


图2 试样在不同振动参数下的 SEM 照片(20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ + 20% $\text{Al}(\text{OH})_3$ + PP)

(a) $f = 0\text{Hz}$, $A = 0\text{mm}$; (b) $f = 10\text{Hz}$, $A = 0.5\text{mm}$; (c) $f = 10\text{Hz}$, $A = 1.5\text{mm}$; (d) $f = 15\text{Hz}$, $A = 0.5\text{mm}$;
(e) $f = 15\text{Hz}$, $A = 1.5\text{mm}$; (f) $f = 25\text{Hz}$, $A = 2\text{mm}$

Fig. 2 SEM photos of the samples with varied vibration parameters (20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ + 20% $\text{Al}(\text{OH})_3$ + PP)

(a) $f = 0\text{Hz}$, $A = 0\text{mm}$; (b) $f = 10\text{Hz}$, $A = 0.5\text{mm}$; (c) $f = 10\text{Hz}$, $A = 1.5\text{mm}$; (d) $f = 15\text{Hz}$, $A = 0.5\text{mm}$;
(e) $f = 15\text{Hz}$, $A = 1.5\text{mm}$; (f) $f = 25\text{Hz}$, $A = 2\text{mm}$

会在聚合物熔体内部传递, 如果将聚合物熔体沿振动方向简化为一条波动的绳索, 那么两个小球(MA 粒子)就可以简化为绳索上不同位置的两个点, 且两点之间连接是刚性的, 如图 5 所示。假设施加 $= A \sin t$ 的正弦振动, 则振动施加于球 1 和球 2 的速度分别为 $v_1 = A \cos t_1$ 和 $v_2 = A \cos t_2$, 假设球 1 不动, 则球 2 相对于球 1 的相对速度 v_{21} 为:

$$v_{21} = 2A \sin \frac{(t_1 + t_2)}{2} \sin \frac{(t_1 - t_2)}{2} \quad (1)$$

同时由动量定理可得振动场施加于球 2 的作用力 F_2 为(假设球 2 的质量为团聚块质量 m 的一半, 这样不影响分析结果的正确性):

$$F_2 = 1/2 m v_{21} \quad (2)$$

当 $F_2 > F_0$ 时, 两小球分开, 即 MA 粒子团聚块被打散, 而由(1), (2) 式可得, F_2 与振动频率、振幅 A 、团聚块质量 m 以及团聚块的直径有关(其中团聚块质量和直径可由 t_1 和 t_2 表示, t_1 与 t_2 相差越大, 则表示团聚块质量和直径越大, t_1 与 t_2 分别表示振动波传递到团聚块 1 和 2 时的时间), A, m 越大, 则 F_2 越大, 所以团聚块就越容易被打散, 但是当团聚块被打散后, 它的质量(粒径)就会下降, 这样就会反过来使 F_2 下降(公式 2), 所以, 振动场作用下, MA 粒子的分散性并不是无限制地增加的, 而是有一个平衡点, 即 $F_2 = F_0$ 。当 MA 粒子在 PP 中的分散性增加后就会减少试样内

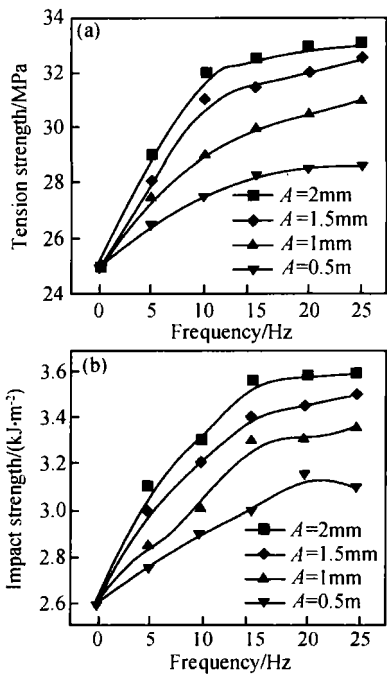


图3 含 20% Mg(OH)₂ 和 20% Al(OH)₃ 的 PP 试样的拉伸强度、冲击强度与振动参数之间的关系曲线
(a) 拉伸强度; (b) 冲击强度

Fig. 3 Relationship between the tension strength, impact strength and the vibration parameters in 20% Mg(OH)₂+ 20% Al(OH)₃+ PP
(a) tension strength; (b) impact strength

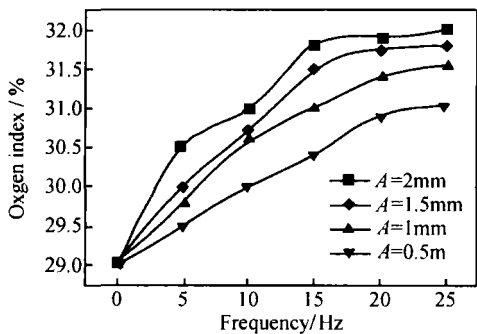


图4 含 20% Mg(OH)₂ 和 20% Al(OH)₃ 的 PP 试样氧指数与振动参数之间的关系曲线

Fig. 4 Relationship between oxygen index and vibration parameters in 20% Mg(OH)₂+ 20% Al(OH)₃+ PP

部的应力集中、填充 PP 分子间的空隙, 这样就会提高试样力学性能(拉伸强度和冲击强度)。同时分散性能的提高也明显地增加了无机粒子在 PP 中的比表面积, 进而提高阻燃性能。

3 结论

- (1) 振动场的引入可以大大提高 MA 在 PP 中的分散性, 从而提高了制品的力学性能和阻燃性能。
- (2) 随着振动频率和振幅的增加, 无机阻燃剂的分散性能、制品的力学性能和阻燃性能也会相应增加, 拉伸强度、冲击强度和氧指数可分别提高约 32%, 39% 和 10%, 但其增加的速度是逐渐减少的, 并最终达到一个稳定值。
- (3) 振动技术的具体应用以及振动场在不同环境下的作用机理还有待进一步研究。

参考文献

[1] 欧育湘. 工程塑料用新型阻燃剂[J]. 江苏化工, 2000, 28(2): 25-29.

[2] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 100-150.

[3] HONKOM P D, ROSE R, HACH W. High-efficiency flame retardant for flexible polyurethane foam[J]. Plastics Compounding, 1998, 1: 47- 48.

[4] 欧育湘. 阻燃剂[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997. 1- 10.

[5] 陈耀庭. 阻燃剂发展前景及无机阻燃母料的研制[J]. 上海塑料, 2000, 26(4): 4- 6.

[6] 秦华军, 张立新. 阻燃剂的现状与展望[J]. 华北工学院学报, 2001, 76, (2): 46- 50.

[7] 史翎, 段雪. 阻燃剂的发展及在塑料中的应用[J]. 塑料, 2002, 3(3): 34- 37.

[8] 瞿金平. 塑化挤出新概念[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1992, 20(4): 1- 8.

[9] 曾广胜, 瞿金平. 聚合物粘弹性及其力学性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2005, 33(2): 14- 19.

[10] 曾广胜, 瞿金平, 徐百平. 纯振动场作用下聚合物粘弹性能的微观研究[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 92(2): 9- 14.

[11] 塔德莫尔 Z, 戈戈斯 C G. 聚合物加工原理[M]. 耿孝正译. 北京: 化学工业出版社, 1987. 216- 250.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20074010); 国家自然科学基金仪器基金资助项目(20027002)

收稿日期: 2005-02-04; 修订日期: 2005-08-01

作者简介: 曾广胜(1975-), 男, 博士研究生, 主要从事聚合物材料及成型加工设备研究. 联系地址: 华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心(510640)。

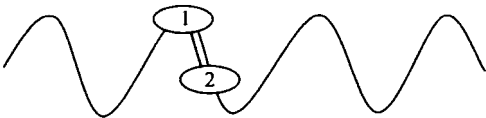


图5 振动简图
Fig. 5 Sketch map of vibration