

无机填料对石头纸阻燃性能和力学性能的影响

潘利文^{1,3*}, 肖阳¹, 胡治流¹, 曹德光¹, 曹修苗²

(1. 广西大学材料科学与工程学院, 广西南宁 530004; 2. 广西苏源投资股份有限公司, 广西百色 533615; 3. 广西碳酸钙产业化工程院, 广西南宁 530004)

摘要:通过熔融混炼制备石头纸,研究了不同的无机填料和 McA 阻燃剂复配对石头纸阻燃性能和力学性能的影响。结果表明,在未添加阻燃剂时,石头纸的阻燃性能为:滑石粉石头纸 > 硅灰石石头纸 > 碳酸钙石头纸。当添加 32% 硅灰石和 40% McA 时,石头纸的氧指数为 29.8%, UL-94 垂直燃烧等级达到 V-0 级(0.8 mm)。碳酸钙石头纸最大拉伸强度达到 9.9 MPa, 比硅灰石石头纸和滑石粉石头纸的最大拉伸强度分别高出 30.3% 和 26.9%。石头纸中的纤维状或片状网络结构是石头纸具有较强拉伸强度的根本原因。

关键词:石头纸;合成纸;碳酸钙;硅灰石;滑石粉

中图分类号:TS756

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0078-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.018

Effect of inorganic filler on flame retardant properties and mechanical properties of rich mineral paper

PAN Li-wen^{1,3}, XIAO Yang¹, HU Zhi-liu¹, CAO De-guang¹, CAO Xiu-miao²

(1. College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Suyuan Investment Limited by Share Ltd., Baise 533615, China;

3. Guangxi Engineering Academy for Calcium Carbonate Industry, Nanning 530004, China)

Abstract: Rich mineral paper is prepared by melt mixing refining. The effect of the combinations of McA flame retardant with different inorganic fillers on flame retardant properties and mechanical properties of rich mineral paper is studied. The results show that, without flame retardant, flame retardant performance is: talc rich mineral paper > wollastonite rich mineral paper > calcium carbonate rich mineral paper. When 32% of wollastonite and 40% of McA are added, the oxygen index of rich mineral paper can reach 29.8% and UL-94 vertical burning rating is up to V-0 rating (0.8 mm). Maximum tensile strength of calcium carbonate rich mineral paper is 9.9 MPa, which is 30.3% and 26.9% higher than that of wollastonite rich mineral paper and talc rich mineral paper, respectively. The fibrous or sheet structure of rich mineral paper is contributed to the increase of tensile strength.

Key words: rich mineral paper; synthetic paper; calcium carbonate; wollastonite; talc powder

石头纸是一种以有机聚合物(主要是聚烯烃)和无机填料为主要原料,添加少量辅助剂制成的合成纸。石头纸具有防水、防雾、防油、防虫、阻燃和无毒等多种优点,在建材、装饰、包装、印刷等方面具有很广泛的应用^[1-8],作为纤维纸的替代品,石头纸具有广阔的发展前景。石头纸中的无机填料占 70%~80%,无机填料对石头纸的各方面性能有着重要影响。

有机聚合物中作为填料使用的无机填料种类繁多,添加不同无机填料的石头纸在性能上有明显差异。碳酸钙等无机填料对有机聚合物补强增韧的研究非常广泛及深入,有些已经进入应用状态^[9-13]。笔者以三聚氰胺氰尿酸盐(McA)为基本阻燃剂,研究了碳酸钙(CaCO₃)、硅灰石和滑石 3 种无机填料

对石头纸阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料试剂与仪器

线性低密度聚乙烯(LLDPE),型号为 LL1001,熔体流动速率为 0.1 g/min,密度为 0.918 g/cm³,美国埃克森美孚公司生产;高密度聚乙烯(HDPE),型号为 F00952,熔体流动速率为 0.005 g/min,密度为 0.952 g/cm³,沙特阿拉伯基础工业公司生产;碳酸钙,粒径为 1 250 目,广西华纳新材料科技有限公司生产;硅灰石,粒径为 1 250 目,济南市富旺达化工有限公司生产;滑石粉,粒径为 1 250 目,广州文嘉化工有限公司生产;三聚氰胺氰尿酸盐(McA),粒径约 15 μm,升华温度为 440℃,深圳晶材化工有限

公司生产;其他为辅助剂。

双辊开炼机,东莞市创宏仪器设备有限公司生产;手动压片机,东莞市创宏仪器设备有限公司生产;JF-3型氧指数测定仪,南京江宁分析仪器有限公司生产;CZF-6型水平垂直燃烧测定仪,南京江宁分析仪器有限公司生产;DH-9000/5A立式鼓风干燥箱,上海和呈制造仪器有限公司生产;高速搅拌机(自制)、WDW-5微机控制电子万能试验机,济南商泰试验仪器有限公司生产;飞纳台式扫描电镜,美国FEI公司生产。

1.2 实验过程

本实验中所有石头纸配方均含有17%左右的HDPE和LLDPE混合物以及11%左右的辅助剂,其余72%为无机填料和阻燃剂,石头纸配方中无机填料和McA阻燃剂的质量分数如表1所示。将各种原料分别放到鼓风干燥箱中干燥10h,再分别配料,将除HDPE和LLDPE以外其余原料进行高速搅拌混合均匀。先将HDPE和LLDPE加到155~175℃的双辊开炼机上混炼成一层均匀的薄膜作为石头纸基体,再将搅拌料逐渐加到基体上,加完后反复混炼25~30min,最后调节辊筒间距使脱辊的片状石头纸厚度为0.2mm左右。UL-94垂直燃烧等级测试时再用手动压片机将0.2mm的石头纸压制成0.8、1.6mm和3.2mm进行测试。

表1 无机填料和McA阻燃剂质量分数 %

配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9
McA	0	0	0	10	10	10	20	20	20
碳酸钙	72	0	0	62	0	0	52	0	0
硅灰石	0	72	0	0	62	0	0	52	0
滑石粉	0	0	72	0	0	62	0	0	52

配方	10	11	12	13	14	15	16	17	18
McA	30	30	30	35	35	35	40	40	40
碳酸钙	42	0	0	37	0	0	32	0	0
硅灰石	0	42	0	0	37	0	0	32	0
滑石粉	0	0	42	0	0	37	0	0	32

1.3 测试与表征

极限氧指数按照GB/T 2406.2—2009中所述的方法进行测试,试样尺寸为140mm×52mm×0.2mm。UL-94垂直燃烧等级按照GB/T 2408—2008中所述的方法进行测试,试样长为125mm,宽为13mm。拉伸强度按照GB/T 1040.3—2006中所述方法进行测定,试样尺寸为150mm×20mm×0.2mm。撕裂强度按照GB/T 16578.1—2008中所述方法进行测定,试样尺寸为150mm×50mm×

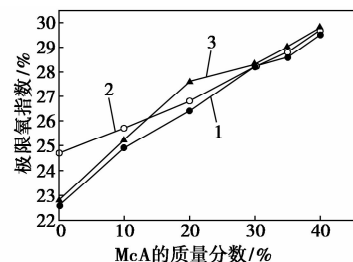
0.2mm。利用扫描电镜对石头纸的表面形貌进行观察,试样尺寸为10mm×10mm×0.2mm。

另外,增加简易的耐折度测定作为参考,具体测定方法为取50mm×50mm×0.2mm的试样对折,然后沿着对折线反复对折,记录试样断裂时的对折次数,对折上千次不断裂或填料与基体分离即为合格。

2 结果讨论

2.1 阻燃性能分析

石头纸的极限氧指数曲线如图1所示。从图1中可以看出,从总的趋势看,3种填料都是随着McA阻燃剂的增加和填料的减少,石头纸的极限氧指数不断增加,在添加25%McA时,3种填料的石头纸的氧指数都超过27%,达到难燃材料的等级。而且碳酸钙石头纸的氧指数始终最低,表明碳酸钙对石头纸的阻燃效果较差。石头纸中未加McA阻燃剂时,滑石粉石头纸的极限氧指数达到24.7%,分别比硅灰石石头纸(22.8%)和碳酸钙石头纸(22.6%)高出8.3%和9.3%,表明滑石粉对石头纸的阻燃效果优于硅灰石粉和碳酸钙。石头纸的UL-94垂直燃烧等级中,尽管3种未加McA的石头纸都在3.2mm无级别,但只有滑石粉第1次点火10s没有点燃。滑石粉阻燃机理是滑石粉的主要成分是含水硅酸镁($Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$),其受热会失去结晶水,水蒸发吸收大量的热,使得可燃气体的温度和浓度降低;而硅酸镁会覆盖在可燃物表面,隔离氧气,阻碍聚合物进一步热分解,最终达到阻燃的目的^[14]。随着McA质量分数的增加,McA成为主要的阻燃物质,填料与McA阻燃剂的协效配合成为主要的阻燃方式。在McA添加15%左右,硅灰石石头纸的极限氧指数开始超过滑石粉石头纸,在20%时达到最大差值,这是因为硅灰石具有良好的热稳定性和隔热性^[15],隔绝了热量的传播,起到很好的协效作用,当添加32%硅灰石和40%McA时,石头纸



1—碳酸钙;2—硅灰石;3—滑石粉

图1 石头纸的极限氧指数曲线

的氧指数高达 29.8%。最后 3 种石头纸的极限氧指数逐渐减少,这是因为 McA 添加量太大,而填料相对较少,填料的阻燃效果基本可以忽略。综上所述,填料添加量较大时,滑石粉对石头纸具有更好的阻燃性能;添加量中等时,硅灰石粉对石头纸具有更好的阻燃性能;添加量较小时,三者差距不大。

石头纸的 UL-94 垂直燃烧等级如表 2 所示。由表 2 可以看出,McA 的添加量较少时,石头纸的 UL-94 垂直燃烧等级逐渐提高,在添加 30% McA 时,滑石粉石头纸即可达到 V-0 级(0.8 mm),这说明 McA 的添加量才是决定 UL-94 垂直燃烧等级的根本因素,填料的影响很微弱。从表 2 中也可以看出,当添加 42% 填料和 30% McA 时,碳酸钙石头纸的垂直燃烧等级为 V-0 级(1.6 mm),低于硅灰石石头纸的 V-0 级(0.8 mm)和滑石粉石头纸的 V-1 级(0.8 mm),表明碳酸钙对石头纸的阻燃效果确实比硅灰石和滑石粉较差。

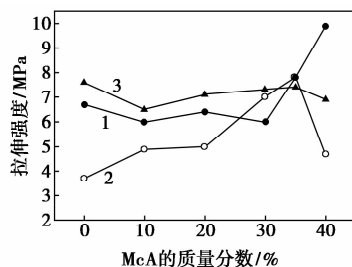
表 2 石头纸的 UL-94 垂直燃烧等级和耐折度

配方	UL-94 垂直 燃烧等级	耐折度 (1000 次)	配方	UL-94 垂直 燃烧等级	耐折度 (1000 次)
1	无级别(3.2 mm)	合格	10	V-0 级(1.6 mm)	合格
2	无级别(3.2 mm)	合格	11	V-0 级(0.8 mm)	合格
3	无级别(3.2 mm)	不合格	12	V-1 级(0.8 mm)	合格
4	V-0 级(3.2 mm)	合格	13	V-0 级(0.8 mm)	合格
5	V-0 级(3.2 mm)	合格	14	V-0 级(0.8 mm)	合格
6	V-0 级(3.2 mm)	不合格	15	V-0 级(0.8 mm)	合格
7	V-1 级(1.6 mm)	合格	16	V-0 级(0.8 mm)	合格
8	V-0 级(1.6 mm)	合格	17	V-0 级(0.8 mm)	合格
9	V-0 级(1.6 mm)	不合格	18	V-0 级(0.8 mm)	合格

2.2 力学性能分析

石头纸的拉伸强度曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出,滑石粉石头纸的拉伸强度基本稳定,随着 McA 质量分数的增加,滑石粉石头纸的拉伸强度始终保持在 6.5~7.6 MPa,而碳酸钙石头纸和硅灰石石头纸的拉伸强度变化比较大。硅灰石石头纸在不添加 McA 时,拉伸强度仅为 3.7 MPa,分别比碳酸钙石头纸(6.7 MPa)和硅灰石石头纸(7.6 MPa)低 81.1% 和 105.4%。但随着 McA 质量分数的增加,硅灰石石头纸的拉伸强度一直增加,在添加 35% McA 时达到最大拉伸强度 7.8 MPa,然后拉伸强度快速下降。碳酸钙石头纸的拉伸强度始终在 6 MPa 以上,在添加 40% McA 时更是达到 9.9 MPa,分别

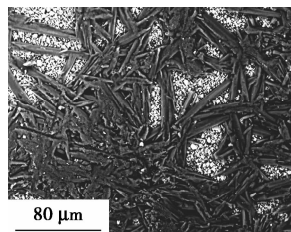
比硅灰石石头纸(7.8 MPa)和滑石粉石头纸(7.6 MPa)的最大拉伸强度高出 30.3% 和 26.9%。



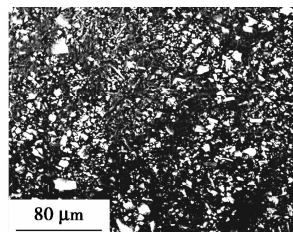
1—碳酸钙;2—硅灰石;3—滑石粉

图 2 石头纸的拉伸强度曲线

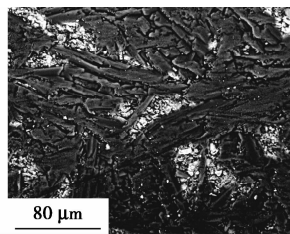
不添加 McA 的石头纸的表面形貌图如图 3 所示。结合图 2 和图 3 可以看出,石头纸具有较强拉伸强度的根本原因在于其具有由聚乙烯构成的纤维状或片状的网络结构,填料填充在网格中间。从图 3(b)可以看出,硅灰石石头纸初始拉伸强度太低的原因正是因为没有形成完整的聚乙烯网络结构。滑石粉粒子呈层状结构,硅灰石是针状结构,这些粒子结构可以起到补强增韧的作用^[16-18],但从图 3(a)、图 3(b)中可以看出,硅灰石和滑石粉的结构已被混炼过程所破坏,极大地降低了增强增韧的效果,这个问题或许可以通过使用双螺杆挤出机或者密炼机进行改进。



(a)72% 碳酸钙



(b)72% 硅灰石



(c)72% 滑石粉

图 3 不添加 McA 的石头纸的表面形貌

添加 40% McA 的石头纸的表面形貌图如图 4 所示。对比图 3(a)和图 4(a)可以发现,碳酸钙石头纸在添加 40% McA 时达到最大拉伸强度 9.9 MPa,主要是因为添加 40% McA 时,碳酸钙和 McA 比只添加碳酸钙时粒子分散性更加优良,减少应力的集中,防止产生大的裂纹。从图 4(b)中可以

看出,硅灰石石头纸在40% McA 时拉伸强度很低,这是因为没有形成完整的聚乙烯网络结构,其中含有较多的零散纤维状聚乙烯,无法有效地分散应力。

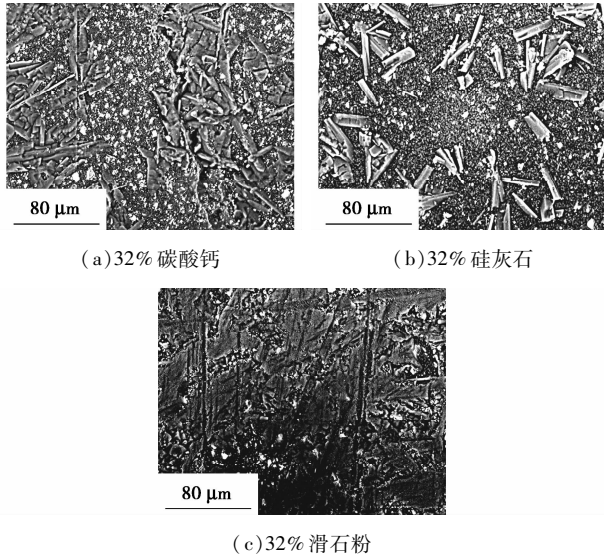
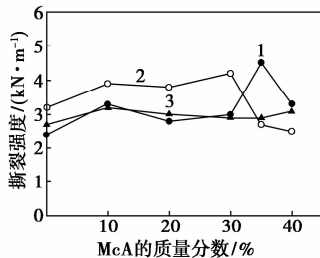


图4 添加40% McA 的石头纸的表面形貌

石头纸的撕裂强度曲线如图5所示。从图5中可以看出,McA 添加量较少时,硅灰石石头纸的撕裂强度远高于碳酸钙石头纸和滑石粉石头纸,说明硅灰石与石头纸基体有更好的相容性。而滑石粉石头纸的撕裂强度最稳定,始终保持在2.7~3.2 kN/m,但低于碳酸钙石头纸和硅灰石石头纸的撕裂强度。从图3中填料与基体的界面结合程度也可以看出,硅灰石与石头纸基体结合最紧密,碳酸钙和滑石粉与基体的界面比较明显。从表2中简易耐折度测定的结果也可以看出,只有滑石粉石头纸出现不合格,滑石粉添加量较大的石头纸折叠1 000次之后出现断裂或滑石粉与基体分离的情况,这表明滑石粉与基体的相容性确实低于碳酸钙和硅灰石。



1—碳酸钙;2—硅灰石;3—滑石粉

图5 石头纸的撕裂强度曲线

对无机填料的改性可改善无机填料与有机聚合物的相容性,提高材料的力学性能。改性方法包括物理化学改性、化学改性和机械改性3大类。对无机填料改性后再应用到石头纸中,可以比较显著地

提高石头纸的力学性能。

3 结论

(1)在未添加阻燃剂时,石头纸的阻燃性能为:滑石粉石头纸>硅灰石石头纸>碳酸钙石头纸。此时阻燃性能最好的滑石粉石头纸氧指数仅达到24.7%,UL-94垂直燃烧等级测试中,3种石头纸在3.2 mm厚度都没有级别。这说明在不添加阻燃剂的情况下,仅仅添加填料无法使石头纸脱离易燃材料的范围。

(2)硅灰石与McA阻燃剂具有更好的协效阻燃作用,当添加32%硅灰石和40% McA 时,石头纸的氧指数高达29.8%,远超过难燃材料的27%,且UL-94垂直燃烧等级达到V-0级(0.8 mm)。

(3)硅灰石石头纸在不添加McA 时拉伸强度仅为3.7 MPa,分别比碳酸钙石头纸(6.7 MPa)和硅灰石石头纸(7.6 MPa)低81.1%和105.4%。添加碳酸钙的石头纸的拉伸强度始终在6 MPa以上,在添加40% McA 时更是达到9.9 MPa,比硅灰石和滑石粉(7.6 MPa)的最大拉伸强度分别高出30.3%和26.9%。石头纸具有较强拉伸强度的根本原因在于其中的纤维状或片状网络结构。

(4)滑石粉与基体的相容性低于碳酸钙和硅灰石。

参考文献

- [1] 黄翔. 基于SWOT分析的石头纸发展与对策探讨[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(12): 120-123.
- [2] 林其水. 精美的石头会说话——新型高科技产品纳米石科环保纸[J]. 印刷工业, 2009, 9: 55-56.
- [3] Cristiano R de Santi, Ana Carolina Correa, Sati Manrich. Films of post-consumer polypropylene composites for the support layer in synthetic paper[J]. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2006, 16(2): 123-128.
- [4] 余贻骥. 浅议“石头纸”[J]. 纸和造纸, 2010, 29(5): 1-2.
- [5] 宁逸. 石头造纸——造纸技术的重大突破[J]. 福建纸业信息, 2010, 4: 11-12.
- [6] 孙艺, 张正健, 黄汝权, 等. 石头纸表面涂布改善胶印印刷适性的研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2014, 6(6): 97-101.
- [7] Sebastian Teir, Sanni Eloneva, Ron Zevenhoven. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide[J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46: 2955-2977.
- [8] Jung-Ah Kim, Gi-Chun Han, Mihee Lim, et al. Effect of hydraulic activity on crystallization of precipitated calcium carbonate (PCC) for eco-friendly paper[J]. Int J Mol Sci, 2009, 10(11): 4954-4962.

(下转第83页)

N-TiO₂^[18],提高了 TiO₂ 的光电化学和光催化性能。笔者利用 TiC 粉末在氨气气氛中煅烧的方法,一步原位制备了 C-N 共掺杂 TiO₂,对得到的样品进行系列表征并研究了其在紫外-可见光下光催化分解水产氢的活性。

1 实验部分

1.1 样品的制备

利用在 NH₃ 气氛中热处理 TiC 的方法制备碳氮共掺杂 TiO₂。具体步骤如下:室温下,将盛有一定量 TiC 粉末的小瓷舟放入管式炉中,向管式炉中通氨气,分别升温至 450、550℃ 和 600℃,在氨气气氛中保温 120 min,之后自然冷却至室温,即可得到碳氮共掺杂 TiO₂,标记为 CNT_x,其中 *x* 为煅烧温度。按上述步骤,在空气气氛下热处理 TiC 粉末,可以得到碳掺杂 TiO₂ 样品(CT),作为对照样品。

1.2 样品的表征

样品分析采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 多功能 X 射线粉晶衍射仪(Cu 靶,40 kV,40 mA)。X 射线光电子能谱(XPS)测试采用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA 系统,Mg 靶,高压为 14.0 kV,功率为 250W,通能为 93.9 eV,以 C1s(284.6 eV)峰为基准进行结合能校正。样品的 SEM 测试采用日本电子 JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜。样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)由日本岛津公司生产的(UV-3600)紫外-可见漫散射仪进行测量(200~800 nm)。

1.3 样品的光催化制氢性能评价

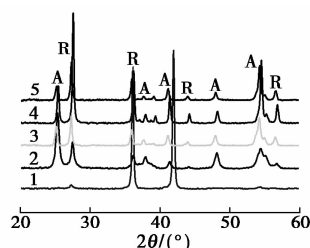
光催化活性通过紫外-可见光照下样品的光催化分解水产氢性能进行表征。光催化产氢实验在自制的石英反应瓶中进行。实验用 500 W 的氙灯(北京畅拓科技有限公司生产)提供紫外-可见光,光强度为 110 mW/cm²。光催化制氢过程如下:取 0.1 g 催化剂、200 mL 水和 20 mL 甲醇放入 360 mL 石英

瓶中,超声混合 15 min,通 N₂ 吹扫 30 min 后封闭体系并置于光源下开始光催化反应,每隔 20 min 从石英反应瓶中采集 1 次气体样品进行 H₂ 含量的定量分析(GC7980 型气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司生产)。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 表征

样品 TiC 粉末、CT 和 CNT_x 的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,当煅烧温度为 450℃ 时,样品 CNT450 的 XRD 图谱中同时出现了 TiO₂ 的锐钛矿和金红石的特征衍射峰,说明在该温度下 TiC 粉末转化为混合晶相(锐钛矿和金红石)的 TiO₂。选取锐钛矿(101)和金红石(110)的衍射峰强度为标准,计算样品中金红石相的摩尔分数约为 20%。当煅烧温度为 550℃ 时,从样品 CT550 和 CNT550 的 XRD 衍射图谱中可以看出,样品以金红石相为主,金红石型 TiO₂ 衍射峰强度显著增强,约占 72%。当煅烧温度升高至 600℃ 时,所得样品 CNT600 由锐钛矿相和金红石相组成,金红石型 TiO₂ 衍射峰强度进一步增大,约占 81%,表明在高温煅烧时 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相转变。由文献和标准 PDF 卡片可知,纯 TiO₂ 的锐钛矿(101)晶面衍射峰位于 25.3°。从图 1 中还可以看出,



1—TiC;2—CNT450;3—CT550;4—CNT600;5—CNT550
(A 为锐钛矿 TiO₂;R 为金红石 TiO₂)

图 1 样品的 XRD 图谱

(上接第 81 页)

- [9] 杨勇,王奥兰,毋伟,等. 硅灰石-三氧化二锑复合颗粒的制备及在 PA6 中的应用研究[J]. 高校化学工程学报,2014,28(6): 1302-1308.
- [10] 郑水林,卢寿慈. 重质碳酸钙/硅灰石复合填料的填充性能与填充增强原理研究[J]. 中国粉体技术,2002,8(1):1-5.
- [11] 骆振福,任晓玲,乔军,等. 不同品种碳酸钙填充 PVC 性能的研究[J]. 中国矿业大学学报,2012,41(1):69-73.
- [12] 何春霞. 不同纳米材料与石墨混合填充 PTFE 复合材料摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报,2002,19(6):111-115.

- [13] 贾娟花,苑会林,夏文广. 硅灰石填充改性尼龙 66 的研究[J]. 塑料,2005,34(6):10-13.
- [14] 孙岳玲. PP/改性滑石粉复合材料性能研究[J]. 塑料科技,2015,43(4):39-42.
- [15] 贺昌城,任世荣. 我国硅灰石及其填充塑料的研究进展[J]. 合成塑料及树脂,2003,20(2):79-82.
- [16] 陈德良,杨华明. 硅灰石深加工及应用进展[J]. 中国粉体技术,2002,8(2):38-41.
- [17] 田春香. 滑石粉等的表面改性及其填充 PP 的研究[D]. 大连:大连理工大学,2005.
- [18] 曹建红. 微细滑石粉/聚丙烯复合材料的制备及结晶行为[D]. 长沙:中南大学,2004. ■