

纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃聚丙烯复合材料研究^{*}

陈尔凡 张 婷 马 驰

T. Vladkova

(沈阳化工学院,沈阳 110142)

(保加利亚索菲亚化工冶金技术大学,索菲亚 1756)

摘要 研究了纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃聚丙烯复合材料,包括纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面偶联和⁶⁰Co- γ 辐照改性方法、改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷复配的协同效应、复配体系填充量对复合材料力学性能和阻燃性能的影响。结果表明, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在空气中经⁶⁰Co- γ 辐照后有硝基化合物和其它含 N、O 基团产生,使复合材料的力学性能提高,改性效果优于偶联剂 KH-570 改性; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与红磷起协同阻燃的最佳配比为 15:4,当复配阻燃体系的填充量为 30% 时,复合材料的氧指数提高到 31.1%。

关键词 聚丙烯 纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面处理 ⁶⁰Co- γ 辐照 偶联剂 阻燃

通用微米级的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是一种价廉、无卤、无毒、无腐蚀、稳定性好的阻燃剂^[1-2],将其用于高分子材料阻燃时一般用量要达到 50% 左右,但会使复合材料的力学性能劣化^[3]。与微米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相比,纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的比表面积大、分解温度高,阻燃效果更好;但纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒表面能高,易团聚^[4],在有机介质中难于均匀分散,所以其表面处理极为关键^[5]。美国 Solem 公司开发的 Zerogen 阻燃剂就是经表面处理的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,它在高聚物中易于分散,且用量少,已被广泛用于多种塑料^[6]。

笔者采用偶联剂改性和⁶⁰Co- γ 辐照的方法对纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行表面处理,并将其与红磷一起填充到聚丙烯(PP)中,研究了复合材料的界面形态、力学性能和阻燃性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: PPH-XD-140, 哈尔滨华澳塑料有限公司;

纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 大连富美达有限公司;

红磷: 天津市科密欧化学试剂开发公司;

硅烷偶联剂: KH-570, 南京曙光化工集团;

抗氧剂: HHZ-1010, 市售;

助抗氧剂: DLTDP, 市售;

丙酮、无水乙醇、蒸馏水: 工业品, 市售。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: TSE-35A / 400-32-11 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: NG-120 型, 无锡格兰机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: RG2000-10 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限公

司;

旋转粘度计: NDJ-79 型, 上海昌吉地质仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JEOL JSM-6360LV 型, 日本电子公司;

傅立叶红外光谱(FTIR) 仪: NEXUS470 型, 美国热电尼高力公司;

多功能表面分析系统: ESCALAB250 型, 美国 Thermo VG 公司;

氧指数仪: HC-2 型, 江宁县分析仪器厂;

垂直燃烧仪: CZF-3 型, 南京上元分析仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 偶联剂改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

以无水乙醇为溶剂将纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 配成质量分数为 20% 的浆料, 升温至 80℃, 滴加 1.0% 的偶联剂, 搅拌 1 h, 过滤洗涤, 于 110℃ 下干燥 24 h, 粉碎。称取 10 g 改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶于 150 mL 的蒸馏水中, 搅拌 1 min 后静置 45 min(至液面澄清), 刮去漂浮的粉料, 将沉入杯底的粉料过滤、烘干并称重。

(2) 辐照改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

将纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 放入⁶⁰Co- γ 射线辐照装置中, 在空气中对其进行辐照, 控制辐照时间以调节材料的辐照剂量。

(3) 复合材料试样制备

将 PP、改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (红磷)、HHZ-1010 和 DLTDP 加入高速混合机中充分混合, 然后在双螺杆

^{*} 科技部国际合作项目(10-19B), 辽宁省教育厅科学基金资助项目(202213109)

挤出机中挤出造粒, 在注塑机中成型为试样。

1.4 性能测试

改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的活化指数 H 按下式计算:
 $H = (10 - \text{沉入杯底的粉料质量}) / 10 \times 100\%$ (1)
改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的粘度用旋转粘度计在 25°C 下测定, 形貌用 SEM 观察, 表面改性情况用 FTIR 仪分析, 组成用电子能谱 (XPS) 仪测定;

复合材料的拉伸性能按 GB/T 1043 - 1992 测试, 冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试, 氧指数按 GB 2406 - 1980 测定, 阻燃等级按 UL - 94 测定。

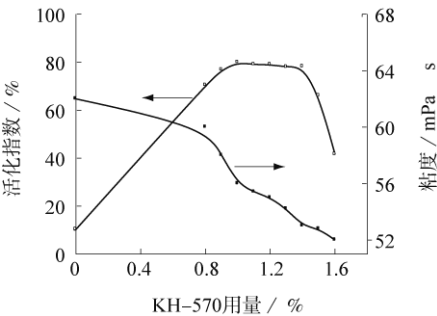
2 结果与讨论

2.1 纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的改性

将改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以 10% 的比例加入 PP 中, 同时各加入 0.5% 的 HHZ - 1010 和 DLTDP, 考察对 PP 复合材料的改性效果。

(1) 偶联剂改性

改变偶联剂 KH - 570 的用量, 得到的改性纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的活化指数和粘度如图 1 所示。



从图 1 可以看出, 随着 KH - 570 用量的增加, 体系的活化指数升高, 粘度降低。这说明随着 KH - 570 用量的增加, 体系的极性降低; 但是偶联剂用量越大, 成本就越高。

将不同用量 KH - 570 改性的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 应用于 PP 复合材料中, 其力学性能变化见图 2, 阻燃性能见表 1。

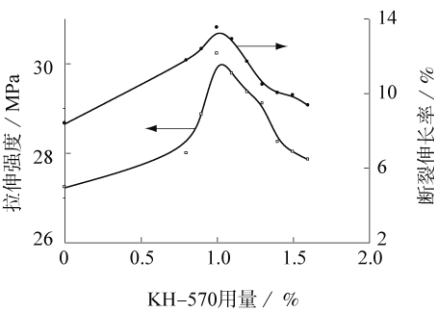


图 2 KH - 570 用量对复合材料力学性能的影响

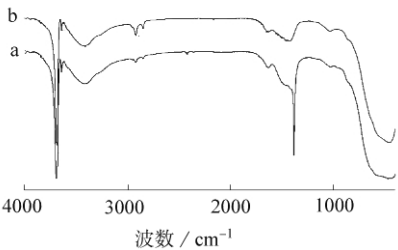
表 1 KH - 570 用量对复合材料阻燃性能的影响

KH - 570 用量 / %	熔融滴落	发烟情况	氧指数 / %	UL - 94 等级
0	有	少量	18.5	V - 2
0.8	无	少量	19.4	V - 2
1.0	无	少量	20.1	V - 2
1.2	无	少量	19.7	V - 2
1.4	无	少量	19.3	V - 2
1.6	无	少量	19.1	V - 2

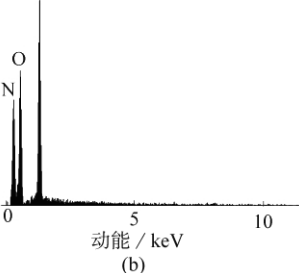
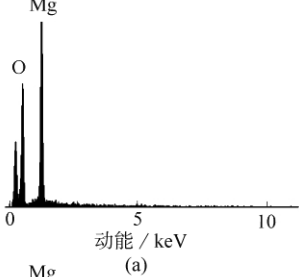
由图 2 可以看出, 随着 KH - 570 用量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都是先提高后降低, 当 KH - 570 用量为 1.0% 时力学性能最好。这是因为纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的比表面积是一个定值, 随着偶联剂用量的增加, 表面有机物的包覆量逐渐增大, 改性效果逐渐增强; 但偶联剂用量继续增大时改性层变厚, 偶联剂分子间的作用力小于 PP 分子间的作用力, 反而影响了复合材料的力学性能。从表 1 可以看出, 改变 KH - 570 用量对复合材料的阻燃性能没有明显的影响。

(2) ^{60}Co - γ 辐照改性

将 ^{60}Co - γ 辐照后的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行 FTIR 和 XPS 表征, 结果见图 3 和图 4。



a—未改性; b— ^{60}Co - γ 辐照改性
图 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 FTIR 谱图



a—未改性; b— ^{60}Co - γ 辐照改性
图 4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 XPS 谱图

从图 3 可以看出, 经⁶⁰Co-γ 辐照改性的纳米 Mg(OH)₂ 在 1384 cm⁻¹ 处产生了强峰, 说明有硝基化合物生成。由图 4 可发现, 经辐照后纳米 Mg(OH)₂ 中有 N 元素出现, 且能谱中 O/Mg 的比值为 2.301, 高于标准比值 1.549, 说明 O 的含量也有很大的提高。按硝基化合物中 N/O 的比值 0.438 看, 经辐照后 Mg(OH)₂ 中有硝基化合物和其它含 N、O 基团产生。

将⁶⁰Co-γ 辐照后的纳米 Mg(OH)₂ 填充到 PP 中, 力学性能测试结果见图 5, 阻燃性能见表 2。

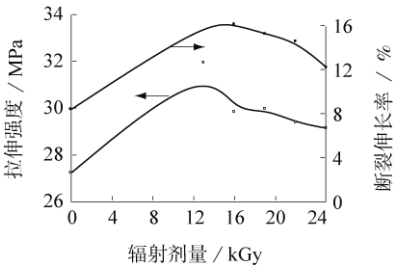


图 5 辐射剂量对复合材料力学性能的影响

表 2 辐射剂量对复合材料阻燃性能的影响

辐射剂量 / kGy	熔融滴落	发烟情况	氧指数 / %	UL-94 等级
0	有	少量	18.5	V-2
13	有	少量	21.0	V-2
16	无	少量	20.4	V-2
19	无	少量	21.6	V-2
22	无	少量	20.8	V-2
25	无	少量	20.7	V-2

从图 5 可以看出, 辐照后复合材料的拉伸强度和断裂伸长率也是先提高后降低。当辐照剂量为 13 kGy 时, 复合材料的拉伸强度为 31.94 MPa, 断裂伸长率为 16.27%。辐照改性后复合材料的力学性能损失比偶联剂改性时小, 这说明含 N 化合物增强了 Mg(OH)₂ 与 PP 的相容性, 使复合材料的力学性能得到提高^[8], 但改变辐射剂量对复合材料的阻燃性能也没有太大的影响。

根据上述改性效果, 选择经 13 kGy⁶⁰Co-γ 辐照改性的 Mg(OH)₂。

2.2 Mg(OH)₂ 与红磷复配的影响

Mg(OH)₂ 虽无毒低烟, 但填充量大易造成加工性能差, 力学性能损失大。无机阻燃剂红磷的主要特点是高效, 但易潮、易氧化。若将红磷与 Mg(OH)₂ 并用, 可望大大降低 Mg(OH)₂ 的用量, 使材料的加工性能得以改善, 减少力学性能损失。在前期研究工作的基础上, 改变 Mg(OH)₂ 与红磷的配比 (总量为 20%, 同时加入 0.5% 的 HHZ-1010 和 DLTDP) 对 PP 改性, 其结果如表 3 所示。

表 3 Mg(OH)₂ 与红磷复配对复合材料性能的影响¹⁾

Mg(OH) ₂ / 红磷	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / J·m ⁻²	氧指数 / %	UL-94 等级
10:2	29.48	15.17	0.30	19.4	V-2
10:4	29.49	15.43	0.26	19.6	V-2
10:6	27.83	14.77	0.28	20.4	V-1
10:8	26.52	14.12	0.26	21.2	V-1
10:10	27.99	13.11	0.24	20.5	V-1
15:4	26.96	12.32	0.28	21.4	V-1
25:4	25.32	12.21	0.21	19.5	V-1

注: 均无熔融滴落, 发烟较少。

从表 3 可以看出, 当 Mg(OH)₂ 与红磷配比达到 15:4 时, 氧指数达到最大值 21.4%, 比单独使用一种阻燃剂时的氧指数 (18.5%) 高。这是由于复配体系在燃烧过程中除了发挥各自的阻燃作用外, Mg(OH)₂ 还在高温下脱水, 促使红磷充分转化为磷酸和聚偏磷酸^[9], 而聚偏磷酸的强烈脱水作用又促使 Mg(OH)₂ 的脱水反应进行得更彻底, 体现出协同阻燃效应。考虑力学性能和阻燃性能的要求, Mg(OH)₂ 与红磷的配比选择为 15:4。

2.3 复配体系用量的影响

增大阻燃剂的用量可以提高阻燃效果, 但力学性能却会有所损失, 在 Mg(OH)₂ 与红磷复配的条件下, 改变其用量填充到 PP 中, 测量其力学性能和阻燃性能, 结果见图 6 和表 4。

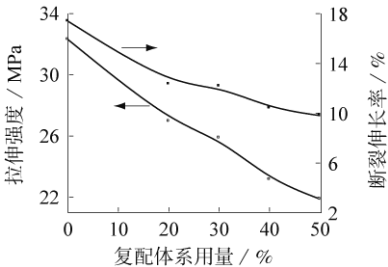


图 6 复配体系用量对复合材料力学性能的影响

表 4 复配体系用量对复合材料阻燃性能的影响

用量 / %	熔融滴落	发烟情况	氧指数 / %	UL-94 等级
10	有	少量	21.8	V-2
20	无	少量	25.3	V-1
30	无	无	31.1	V-0
40	无	无	32.4	V-0
50	无	无	34.1	V-0

从图 6 可以看出, 随着复配体系用量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都呈下降趋势, 而阻燃效果大大提高。在复配体系填充量达到 30% 以上时阻燃效果达到了 V-0 级, 而此时的拉伸强度仅从 32.30 MPa 降低到 25.87 MPa, 损失较小。

3 结论

Mg(OH)₂ 经⁶⁰Co-γ 辐照后有硝基化合物和其

它含 N、O 基团产生, 其改性效果优于偶联剂 KH-570 改性, 且辐射剂量为 13 kGy 时效果最佳; 红磷的加入能使 PP 的阻燃性提高, 当 $Mg(OH)_2$ 与红磷的配比为 15:4 时协同阻燃效果最佳; $Mg(OH)_2$ /红磷复配体系的用量为 30% 时, 复合材料的氧指数可提高到 31.1%, 达到了阻燃要求, 拉伸强度和断裂伸长率仍可达 25.87 MPa 和 12.16%。

参 考 文 献

[1] Weber M. Mineral flame retardants-overview and future trends[J]. Ind Miner, 2002, 24(2): 19-22.
[2] 刘喜军, 李青山, 王慧敏, 等. 纤维级 $Mg(OH)_2$ 超细粉的应用[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(3): 333-336.
[3] Homsy P R, Watson C D. Magnesium hydroxide-a combined

flame retardant and smoke suppressial filler for thermoplastic[J]. Plast Rubb Process, 1978, 6(5): 169-173.
[4] Gleiter H. Nanostructured materials[J]. Acta Metalurgica Sinica, 1997, 33(2): 30-33.
[5] Velasco J I, Morhain C, Arencon D, et al. Low-rate fracture behaviour of magnesium hydroxide filled polypropylene block copolymer. Polymer Bulletin, 1998, 45(4): 615-618.
[6] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 153-168.
[7] 葛世成. 塑料阻燃实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 83-90.
[8] 李玉海, 肖福仁, 王玉辉, 等. 强流脉冲离子束辐照对 M2 高速钢的表面改性[J]. 材料研究学报, 2005, 19(6): 613-617.
[9] 郭锡坤, 杨建荣. 红磷增效 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 阻燃聚丙烯的研究[J]. 中国塑料, 1993, 7(4): 46-50.

STUDY ON FLAME RETARDANT PP COMPOSITE FILLED WITH NANOMETER MAGNESIUM HYDROXIDE

Chen Erfan, Zhang Ting, Ma Chi

(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

T. Vladkova

(Sofia University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia 1756, Bulgaria)

ABSTRACT Flame retardant PP composite filled with nanometer magnesium hydroxide was studied, including coupling agent or $^{60}Co-\gamma$ radiation modifying nanometer magnesium hydroxide, the cooperative phenomena of nanometer magnesium hydroxide with red phosphorus, effects of filled amounts of compound flame-retardants on the mechanical properties and flame retardance. The results showed that nitro-compound and other radicals including N and O were produced by $^{60}Co-\gamma$ radiation. The efficiency of surface modification with $^{60}Co-\gamma$ radiation was better than the one with KH-570 coupling agent. The optimal proportion of nanometer magnesium hydroxide and red phosphorus was 15:4. The oxygen index of the composite was enhanced up to 31.1% as the weight fraction of the compound flame retardants was 30%.

KEYWORDS polypropylene, nanometer magnesium hydroxide, surface modification, $^{60}Co-\gamma$ radiation, coupling agent, flame retardation

探索通用塑料高性能化新途径

近日, 中科院长春应用化学所的科技人员在共混高聚物相态结构辐射稳定化及其应用的研究方面取得重要进展。他们研究了共混工艺、条件的选择与控制及辐射效应、共混物的辐射加工等问题, 解决了高聚物稳定化的关键技术, 大幅提高了高聚物共混体系的力学性能, 为辐射加工改性工程塑料的高性能化提出了新途径。专家认为, 该成果达到国内先进水平, 具有较好的应用前景。(吉省政网)

日本开发新型环保聚氨酯人造革

据了解, 日本最近开发一种新型人造革, 该材料是使用高密度孔纺出由不同聚合物构成的超细复合丝来获得特殊密度的非织造布, 并浸渍分散于水中的特殊聚氨酯液, 通过短时间凝固, 在致密的纤维间渗入聚氨酯。

该人造革的表面和内面结构都酷似天然皮革, 折弯时表皮膜的皱纹不明显。该材料除了纤维结构致密外, 还在表面

设置了多孔层, 使耐久性进一步提高。在制造工序中, 不使用有机溶剂, 二氧化碳的排放量不到以往制造方法的 1/3; 而且纺丝工序、非织造布工序、聚氨酯成型工序实现连续化, 大幅缩短了制造时间。(环球聚氨酯)

可用于制造汽车前灯罩的 PBT

Lanxess 公司推出两种聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)品级: Pocan KU2-7003 和 TP006-004。它们可用于制造汽车前灯罩, 替代耐高温热塑性塑料如共聚碳酸酯和聚醚砜, 且在价格上更有优势。两种产品均具有优异的表面性能, 而且可以直接金属化, 不需底漆预处理, 可以在 160℃ 下使用。KU2-7003 已经用于雪铁龙 C2 和 C3 汽车前灯。两种品级加工时都不会释放挥发性气体, 积垢非常少, 这使金属化的灯罩表面性能更好。两种材料的流动性都好, 适合于制造大型和几何形状复杂的灯罩。此外, 另一种用于灯罩的脱模性更好的 Pocan 也即将商品化。(郝玉军)