

表面改性方法对 PP/Mg(OH)₂ 无卤阻燃体系性能的影响^{*}

张志永¹ 冯钊¹ 李书娟¹ 孙忠祥² 刘海龙² 郑长富¹ 尹建志¹

(1. 大连轻工业学院化工材料学院, 大连 116034; 2. 大连亚泰科技新材料有限公司, 大连 116001)

摘要 以聚丙烯(PP)为基体树脂,加入采用不同表面改性方法处理的氢氧化镁[Mg(OH)₂]制备无卤阻燃PP复合材料。探讨了化学法和辐射法对PP/Mg(OH)₂无卤阻燃复合材料阻燃性能和力学性能的影响。结果表明,用烷烃类偶联剂Ao-03进行表面改性的PP/Mg(OH)₂具有较好的阻燃性能和力学性能,氧指数可以达到23.8%;拉伸强度变化不大,断裂伸长率达20%,是未处理PP/Mg(OH)₂的9.5倍;冲击强度也最高,为未处理PP/Mg(OH)₂的7倍。

关键词 表面改性 聚丙烯 无卤 阻燃 氢氧化镁

聚丙烯(PP)是一种产量大且性能较为优异的塑料材料,具有优异的力学性能、良好的绝缘性和耐化学药品性等特点。但PP的氧指数仅为17.8%,容易燃烧且易出现熔滴和流延起火现象,燃烧过程中产生的大量不饱和气体可加剧火焰传播,从而限制了其进一步应用。

高分子材料的阻燃研究经历了含卤阻燃、低卤阻燃到无卤阻燃的发展过程^[1~7]。由于含有卤素阻燃剂的塑料制品在燃烧时会产生大量烟及有毒、有腐蚀性的气体,对人体的呼吸道及其它器官造成危害,甚至引起窒息而威胁生命,目前工业发达国家已开始禁止使用含有卤素阻燃剂的塑料制品。

氢氧化镁(Mg(OH)₂)是近年来开发的一种新型无机阻燃剂,具有热稳定性好、不产生有毒气体、不腐蚀加工设备、价格便宜等优点。与同类无机阻燃剂相比,具有更好的抑烟效果,分解温度高达390~420℃,比目前常用的无机阻燃剂氢氧化铝高出140℃,可以使添加Mg(OH)₂的合成材料承受更高的加工温度,有利于加快挤出速度,缩短模塑时间,同时亦有助于提高阻燃效率,是目前最有发展前途的无机环保阻燃剂,成为近几年各国研究的热点^[8~10]。但Mg(OH)₂表面具有亲水疏油性,在高聚物中的分散性及与高聚物之间的相容性欠佳,不仅导致材料力学性能大幅度下降而失去使用价值,而且会使制品表面“起酸”、产生白斑或失去光泽^[11]。为此必须对Mg(OH)₂表面进行有效处理,国内外有许多人作了相关研究^[12,13]。

笔者以PP为基体,采用不同表面改性方法及不同种类处理剂处理Mg(OH)₂,制备PP/Mg(OH)₂无卤阻燃复合体系,重点探讨了采用不同表面改性方法及不同种类处理剂对PP/Mg(OH)₂无卤阻燃复

合体系阻燃性能、力学性能和形态结构的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: PPS-401,美国飞利浦公司;

Mg(OH)₂: 粒径分别为2.5 μm(5 000目)、5 μm(2 500目)、10 μm(1 250目),大连亚泰新材料科技有限公司;

硼酸锌: 市售;

甲苯: 市售;

硅烷偶联剂: KH550,市售;

烷烃类偶联剂: Ao-03,市售;

双马来酰亚胺: 市售;

抗氧剂: 市售;

三氧化二锑: 市售;

其它助剂: 市售。

1.2 仪器与设备

双辊开炼机: SK-150型,江苏科亚化工装备有限公司;

高速加热混合机: GRH-10-II型,辽宁阜新热源设备厂;

万能制样机: HY-W型,河北承德设备机械厂;

氧指数测定仪: HC-2型,江宁县分析仪器厂;

拉力试验机: LJ-5000A型,广州实验仪器厂;

冷压机: 自制;

冲击试验机: UJ-20型,河北承德材料试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JEM-1200EX,日本电产公司;

^{*} 大连市青年科技基金资助项目(2003-99)

收稿日期: 2006-01-16

塑料制品液压机: Y71 - 100 型, 大连机械制造厂;

多功能高强度紫外线灯: JZMQ 型; 天津市紫晶特种光源有限公司。

1.3 表面改性方法

(1) 化学方法

将表面处理剂用适量的惰性溶剂稀释后, 喷淋于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末上, 在室温下于低速捏合机中搅拌混合 30 min, 然后升温至 90°C , 用较高搅拌速度处理 60 min。

(2) 辐射法

在强度为 $0.40 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 下对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行紫外光照射, 时间为 2 h。

1.4 试样制备

将经表面改性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 PP 及其它助剂按配方称量并混合, 将混合物置于双辊开炼机上于 $167 \sim 172^\circ\text{C}$ 混炼制成片材, 用液压机在 184°C 、7 MPa 下模压成型, 冷却后用万能制样机制备标准试样。

1.5 性能测试

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

试样的冲击断面经真空镀金后, 在加速电压 25 kV、放大倍数 3000 倍的情况下进行 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 表面改性方法对材料燃烧性能的影响

图 1 示出表面改性方法对 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系燃烧性能的影响。

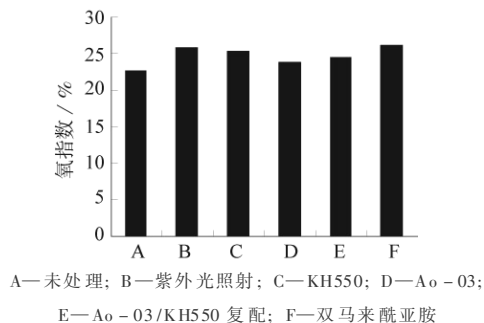


图 1 表面改性方法对 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (100/90) 复合体系氧指数的影响

从图 1 可以看出, PP 中加入未经处理的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后, 其氧指数从纯 PP 的 17.8% 提高到 22.7%, 具有了阻燃作用。而采用辐射法表面处理

的复合体系的氧指数为 25.9%, 比未经处理的复合体系的氧指数提高 14%。采用化学表面处理法的复合体系的氧指数与表面处理剂种类密切相关, 使用双马来酰亚胺表面改性的复合体系的氧指数最高, 为 26.1%, 使用 Ao-03 表面改性的复合体系的氧指数较低, 为 23.8%。可见 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有提高 PP 阻燃性能的作用, 表面处理方法能够改善其阻燃效果, 其中, 采用辐射法改性和使用双马来酰亚胺改性的复合体系的阻燃效果较好。

2.2 表面改性方法对材料力学性能的影响

(1) 拉伸强度

图 2 示出表面改性方法对 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系拉伸强度的影响。

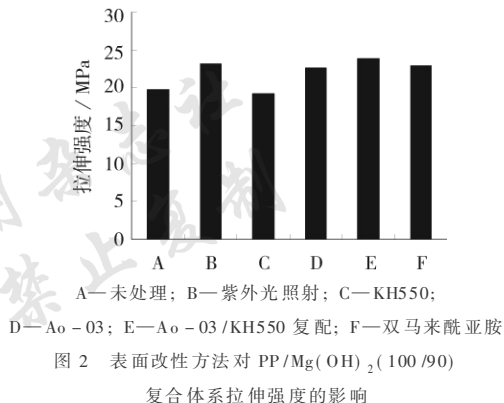


图 2 表面改性方法对 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (100/90) 复合体系拉伸强度的影响

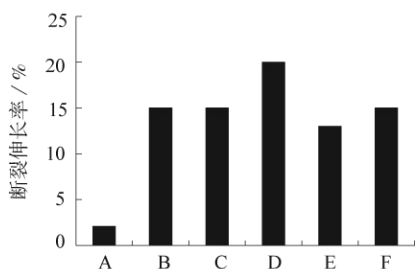
由图 2 可以看出, 不同表面改性方法对 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系拉伸强度的影响相差不大。未处理的复合体系的拉伸强度为 19.8 MPa; 经 KH550 表面改性的 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系的拉伸强度最低, 为 19.2 MPa; 经 Ao-03/KH550 复配表面改性的 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系的拉伸强度最高, 达到 23.9 MPa, 比未处理的提高 20.7%。可见 Ao-03/KH550 复配处理剂对提高 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系拉伸强度的效果比较明显。

(2) 断裂伸长率

图 3 示出表面改性方法对 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系的断裂伸长率的影响。

由图 3 可以看出, 未处理的复合体系的断裂伸长率仅为 2.1%, 而经过表面处理的 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系的断裂伸长率大幅度提高。经 Ao-03 表面改性的 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系的断裂伸长率最高, 达到 20%, 是未处理复合体系的 9.5 倍, 说明表面处理可以明显提高 PP/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系的断裂伸长率。

(3) 冲击强度



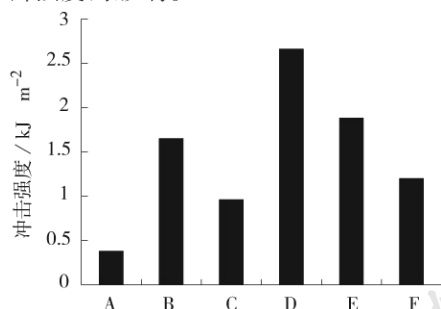
A—未处理; B—紫外光照射; C—KH550;

D—Ao-03; E—Ao-03/KH550 复配; F—双马来酰亚胺

图3 表面改性方法对 PP/Mg(OH)₂ (100/90)

复合体系断裂伸长率的影响

图4 示出表面改性方法对 PP/Mg(OH)₂ 复合体系的冲击强度的影响。



A—未处理; B—紫外光照射; C—KH550;

D—Ao-03; E—Ao-03/KH550 复配; F—双马来酰亚胺

图4 表面改性方法对 PP/Mg(OH)₂ (100/90)

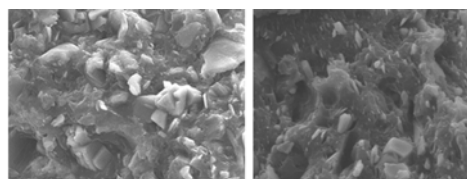
复合体系冲击强度的影响

由图4可知,经过表面改性的复合体系的冲击强度都有较大提高。经 Ao-03 表面改性的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系的冲击强度最高,为 2.7 kJ/m²,是未经处理的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系的 7 倍;经 Ao-03/KH550 复配改性的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系的冲击强度也较高,达到 1.9 kJ/m²。可见表面改性可以有效提高 PP/Mg(OH)₂ 复合体系的冲击强度。

2.3 表面改性方法对材料形态结构的影响

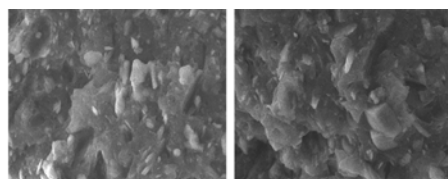
图5为采用不同表面改性方法处理的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系试样脆断面的 SEM 照片。由图 5a 可以看到,用 KH550 处理的 Mg(OH)₂ 在 PP 基体中的分散不均匀,两者之间存在明显的界限, Mg(OH)₂ 颗粒以团聚的形式分散在基体树脂中,同时断面上还有很多光滑的空洞。这易导致材料从 Mg(OH)₂ 团聚体与 PP 基体之间的界面处断裂,从而使复合材料的冲击强度与其它处理方法处理的相差很大。从图 5c、图 5d、图 5e 中可以看到,树脂基体中都或多或少的有 Mg(OH)₂ 团聚体存在,对复合材料的冲击强度影响较大。图 5b 为用 Ao-03 改性的复合体系试样的脆断面,几乎看不到裸露的

Mg(OH)₂ 颗粒, Mg(OH)₂ 被处理剂包覆,同时处理剂与 PP 有着良好的相容性,从而使 Mg(OH)₂ 的分散程度得到明显改善,这使复合体系的力学性能损失与其它表面处理方法相比较小。



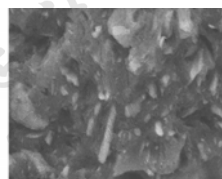
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

a—KH550; b—Ao-03; c—Ao-03/KH550 复配;

d—紫外光照射; e—双马来酰亚胺

图5 不同表面改性方法处理的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系试样脆断面的 SEM 照片 (×3000 倍)

3 结论

(1) Mg(OH)₂ 使 PP 的阻燃性能得到明显的改善。其中使用双马来酰亚胺表面改性的复合体系的阻燃性能最好,氧指数达到 26.1%,经紫外光照射表面改性的复合体系和 KH550 表面改性的复合体系的氧指数也达到 25% 以上。

(2) 不同表面改性方法对复合体系力学性能的影响不同。不同表面改性方法对 PP/Mg(OH)₂ 复合体系拉伸强度影响相差不大,用 Ao-03/KH550 复配表面改性的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系拉伸强度最高。表面改性对 PP/Mg(OH)₂ 复合体系断裂伸长率影响较大,用 Ao-03 表面改性的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系的断裂伸长率最高,是未经处理复合体系的 9.5 倍。表面改性对 PP/Mg(OH)₂ 复合体系的冲击性能有明显影响,用 Ao-03 表面改性的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系冲击强度最高,是未经处理的 PP/Mg(OH)₂ 复合体系冲击强度的 7 倍。

(3) SEM 微观形态分析表明, Ao-03 明显改善了 Mg(OH)₂ 与 PP 基体的界面结合状态,使

Mg(OH)₂ 在 PP 中的分散更均匀。因此,采用 Ao-03 改性处理的 Mg(OH)₂ 对 PP 的力学性能影响较小。

参考文献

- 1 高文华,郭锡坤,陈长喜,等.无机阻燃剂 Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 填充 PP 的研究.塑料科技,1992(6):1
- 2 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.中国塑料,1993,7(4):46
- 3 刘敏江,卢秀萍,冯建新.聚丙烯无卤阻燃体系的研究.塑料,1999,28(6):24
- 4 王旭,齐明东,唐政剑.膨胀阻燃聚丙烯的研究.塑料科技,2000(4):12
- 5 张斌,胡德生.不同偶联剂对水镁石填料表面的改性研究(I).塑料工业,1995,23(5):40
- 6 冯嘉春,陈鸣才,张秀菊,等.稀土偶联剂(REC)对 PP/Mg(OH)₂ 体系性能的影响.中国塑料,2000,14(10):57

- 7 安悦,项素云. PP/Mg(OH)₂ 阻燃性能和流变行为研究.中国塑料,1997,11(4):30
- 8 Carpentier F. Haring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations. Polymer Degradation and Stability,2000,69:83
- 9 Norio T. Function of inorganic powder surface by the grating of polymers. Journal of Polymer,1996,45(6):421
- 10 项素云.聚丙烯/氢氧化镁阻燃复合材料的性能与结构.塑料科技,1995(3):1
- 11 杨鸿.氢氧化镁阻燃复合材料的性能的结构.无机盐工业,2001,3(3):6
- 12 欧玉春,方晓萍.无卤聚丙烯复合体系的研究.机车电传动,2003,12(增刊):57
- 13 Montezinl F. Lopez Cuesta. Retardant and mechanical properties of a copolymer PP/PE containing brominated compounds/antimony trioxide blends and magnesium hydroxide or talc. Fire and Material,1997,21:245

INFLUENCE OF SURFACE TREATMENT OF MAGNESIUM HYDROXIDE ON THE PROPERTIES OF PP/Mg(OH)₂ NONHALOGENIC FLAME-RETARDANT SYSTEM

Zhang Zhiyong¹, Feng Na¹, Li Shujuan¹, Sun Zhongxiang², Liu Hailong², Zheng Changfu¹, Yin Jianzhi¹

(1. Department of Chemical and Material Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China;

2. Dalian Yatai Science and Technology New Material Company, Dalian 116001, China)

ABSTRACT Different kinds of nonhalogenic flame-retardant composites were made by polypropylene (PP) as a basic material and magnesium hydroxide[Mg(OH)₂] as filler treated with different surface treatment methods. The influences of chemical surface treatment and radialization surface treatment on the mechanical properties and flame-retardant properties of the composites were discussed. The results showed that the flame-retardant composite modified by Ao-03 had better flame-retardant property and good mechanical properties. The oxygen index could reach to 23.8%. While the tensile strength kept constant, its elongation at break came up to 20%. It was 9.5 times the elongation of the material in which Mg(OH)₂ was untreated and it was 7 times the impact strength of the composites in which Mg(OH)₂ was untreated.

KEYWORDS surface treatment, polypropylene, nonhalogen, flame-retardant, Mg(OH)₂

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商:十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂;抗氧剂:1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商:三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商:核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售:POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

总公司地址:北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话:010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处:东圃商业大厦 A-802(510660)

电话:020-82580538 82580439

上海湖盟化工公司:中山北路 2918 号 1-1415(200063)

电话:021-62164991 51272622