

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.026

# 超细氢氧化镁在 PVC 压延膜中应用

彭鹤松<sup>1</sup>, 吴维冰<sup>1</sup>, 邱文福<sup>1</sup>, 冯才敏<sup>1,2</sup>

(1. 江西广源化工有限责任公司, 江西吉安 331500; 2. 顺德职业技术学院轻化与材料学院, 广东佛山 528333)

**摘要:**表征了超细氢氧化镁(MH)的基本物理性能,并将其应用在聚氯乙烯(PVC)压延膜中。研究了氢氧化镁(MH)部分替代三氧化二锑后, PVC 压延膜的阻燃性能、烟释放性能和力学性能。结果表明,采用 MH 部分替代三氧化二锑后, PVC 压延膜的 LOI 值有所提高,烟密度明显下降;当三氧化二锑用量为 2 份、MH 用量为 4 份时, LOI 提高的幅度最大,烟密度下降的幅度最大;添加 MH 后, PVC 压延膜的拉伸强度略有下降;当三氧化二锑为 2 份, MH 为 4 份时, PVC 压延膜的拉伸强度仅下降 1.8%。添加 MH 后, PVC 压延膜的密度和表面硬度都有所增加,增加幅度不大。SEM 观测表明,添加 MH 后,残炭表面形成较多的 MgO 微球,提高阻燃性能,但添加 MH 过多时,会破坏残炭的致密性,从而降低了力学性能。

**关键词:**超细氢氧化镁; 聚氯乙烯压延膜; 烟密度; 阻燃; 拉伸强度

**中图分类号:** TQ314.263 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0143-05

## Application of Ultrafine Magnesium Hydroxide on the PVC Calendaring Film

Peng Hesong<sup>1</sup>, Wu Weibing<sup>1</sup>, Qiu Wenfu<sup>1</sup>, Feng Caimin<sup>1,2</sup>

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co., Ltd., Ji'an 331500, China; 2. College of Light Chemical Engineering and Materials Engineering, Shunde Polytechnic, Foshan 528333, China)

**Abstract :** The basic physical properties of magnesium hydroxide (MH) were characterized, and applied on the polyvinyl chloride (PVC) film. The flame retardant properties, smoke production performance and tensile strength of PVC film were investigated when diantimony trioxide was replaced by MH partially. It is found that the limiting oxygen index (LOI) value is improved and the smoke density of PVC film decreases when diantimony trioxide is replaced by MH as the mass ratio of MH to Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 4 : 1. When the MH is added into PVC film, the tensile strength of PVC film declines, and then the tensile strength of PVC film presents 1.8% decreases when the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 2 Phr, and MH is 4 Phr. The density and harness of PVC film increases when MH is introduced into PVC film, with slight change range. It is observed by scanning electron microscope that a lot of MgO microspheres are formed, but it destroys the compactness of char when too much more MH is added.

**Keywords :** ultrafine magnesium hydroxide ; polyvinyl chloride calendaring film ; smoke density, flame retardant, tensile strength

聚氯乙烯(PVC)压延膜广泛应用于充气玩具膜、大棚膜、人造皮革、灯箱广告膜、粮食储藏膜、防渗土工膜、包装膜、盐膜、工业用薄膜、台布膜、地板革、坑布革、防水卷材等制品中<sup>[1]</sup>。随着经济的发展, PVC 压延制品得到快速的发展<sup>[2]</sup>。

PVC 压延膜中通常需要添加增塑剂来提高膜的柔软性及其它性能。然而,在 PVC 中添加增塑剂后, PVC 的阻燃性能会变差。为了改善 PVC 的阻燃性能,通常在体系中添加少量的三氧化二锑作为

协效阻燃剂,提高 PVC 的阻燃性能。但是 PVC 与三氧化二锑匹配在获得高效阻燃的同时,产生了大量的有毒有害烟雾,对环境和人体都造成了巨大的伤害。因此,研究高效低烟的 PVC 阻燃体系具有重要的意义<sup>[3]</sup>。氢氧化镁(MH)是无机阻燃剂,具有一定的抑烟作用,同时能释放水气,稀释可燃气体和空气,从而起到阻燃作用,应用于不同高分子基材的阻燃改性,获得了较好的效果<sup>[4-9]</sup>。但是,在 PVC 制品中, MH 作为三氧化二锑的替代剂兼抑烟剂研究

**通信作者:** 彭鹤松,高级工程师,主要从事无机非金属粉体生产加工与应用开发

**收稿日期:** 2021-08-12

**引用格式:** 彭鹤松, 吴维冰, 邱文福, 等. 超细氢氧化镁在 PVC 压延膜中应用[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 143-147.

Peng Hesong, Wu Weibing, Qiu Wenfu, et al. Application of ultrafine magnesium hydroxide on the PVC calendaring film[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 143-147.

的不多。

笔者选取了江西广源化工有限责任公司生产的特殊改性超细 MH 应用于 PVC 压延膜中,采用极限氧指数 (LOI)、烟密度、拉伸强度和表面硬度等指标分析了 MH 替代三氧化二锑后 PVC 压延膜的阻燃性能和力学性能,获得了性价比高的配方体系,为超细 MH 的应用及降低 PVC 的使用成本推广提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及配方

PVC : 牌号 SG5, 甘肃银达化工有限公司;

超细 MH : GY-3000, 江西广源化工有限责任公司;

复合稳定剂 ( 钡铬锌稳定剂 ) : HL-45, 石家庄聚源丰化工有限公司;

超细  $\text{CaCO}_3$  : GY-616, 江西广源化工有限责任公司;

邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) : 市售。

### 1.2 主要仪器及设备

开炼机: KY-3203 型, 东莞市厚街开研机械设备有限公司;

压片机: KY-3201-A 型, 东莞市厚街开研机械设备有限公司;

万能材料试验机: CMT-6104 型, 美斯特工业系统 ( 中国 ) 有限公司;

电子比重计: DH-300 型, 北京仪特诺电子科技有限公司;

激光粒度仪: MS-3000E 型, 英国马尔文仪器有限公司;

比表面积仪: NOVE2000e 型, 美国康塔仪器有限公司;

烟密度仪: ATS-JCY-03 型, 上海埃提森仪器科技有限公司;

LOI 测试仪: JF-3 型, 扬州昌哲试验机械有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : SU8010 型, 日本日立 HITACHI 公司;

水平垂直燃烧测试仪: CZ9040 型, 扬州昌哲试验机械有限公司。

### 1.3 试样制备

按表 1 配方称取原料进行配料, 经充分搅拌后在双辊开炼机混炼成膜, 混炼温度  $170^\circ\text{C}$ , 混炼时间 10 min ; 将混炼好的物料按一定厚度下料取膜, 在

小型压片机上压片, 温度  $160^\circ\text{C}$ , 保压 3 min ; 将压制好的片材经自动取样器裁剪后进行性能测试。

表 1 PVC 压延膜质量配方 份

| 材料          | 试样编号           |                |                |                |                |                |                |                |                |                 |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|             | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> | 7 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 9 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> |
| PVC (SG5)   | 50             | 50             | 50             | 50             | 50             | 50             | 50             | 50             | 50             | 50              |
| DOP         | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25              |
| 稳定剂 ( 钡铬锌 ) | 2              | 2              | 2              | 2              | 2              | 2              | 2              | 2              | 2              | 2               |
| 碳酸钙 (GY616) | 30             | 30             | 30             | 30             | 30             | 30             | 30             | 30             | 30             | 30              |
| 三氧化二锑       | 3              | 2              | 2              | 2              | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1              | 1              | 1               |
| 超细 MH       | 0              | 4              | 8              | 12             | 4              | 8              | 12             | 4              | 8              | 12              |

### 1.4 性能测试

粒径分布: 采用激光颗粒分布测量仪测量  $\text{CaCO}_3$  粒子粒径分布。

拉伸强度按 GB/T 1040-2018 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

密度按 GB/T 611 方法测试。

比表面积: 采用液氮吸附比表面积多点测试。

烟密度按照 GB/T 8627-2007 测试。

白度按照 GB/T 5950-2008 测试。

吸油量按照 GB/T 5211.15-2014 测试。

邵氏硬度 D 按 GB/T 2411-80 测试。

垂直燃烧按照 GB/T 2408-2008 测试。

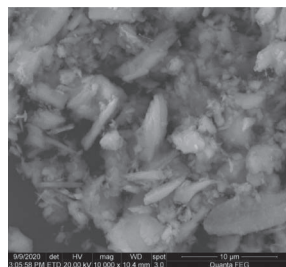
LOI 按照 GB/T 2406.2-2009 测试。

SEM 观察: 低电压模式下, 未喷金直接观察, 电压是 2 kV。

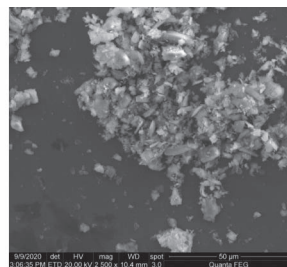
## 2 结果与讨论

### 2.1 超细 MH 的性能

图 1 为超细 MH 的 SEM 照片。由图 1 的 SEM 照片可以看出, MH 呈长条形的颗粒状。表 2 为超细 MH 的性能。由表 2 可以看出, 超细 MH 的粒径达到超细的标准, 且比表面积大, 白度也满足生产需求。



(a)



(b)

a—放大 10 000 倍; b—放大 2 500 倍

图 1 超细 MH 的 SEM 照片

表 2 超细 MH 的性能

| 规格型号    | D50 / $\mu\text{m}$ | D97 / $\mu\text{m}$ | 比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 白度   | 吸油量 / $(\text{mL} \cdot 100 \text{ g}^{-1})$ |
|---------|---------------------|---------------------|-------------------------------------------|------|----------------------------------------------|
| GY-3000 | 4.154               | 14.857              | 12.566                                    | 92.5 | 32                                           |

## 2.2 MH对PVC压延膜阻燃性能的影响

### (1) 残炭微观形貌分析。

图2示出不同MH含量及三氧化二锑的PVC压延膜残炭的SEM照片。

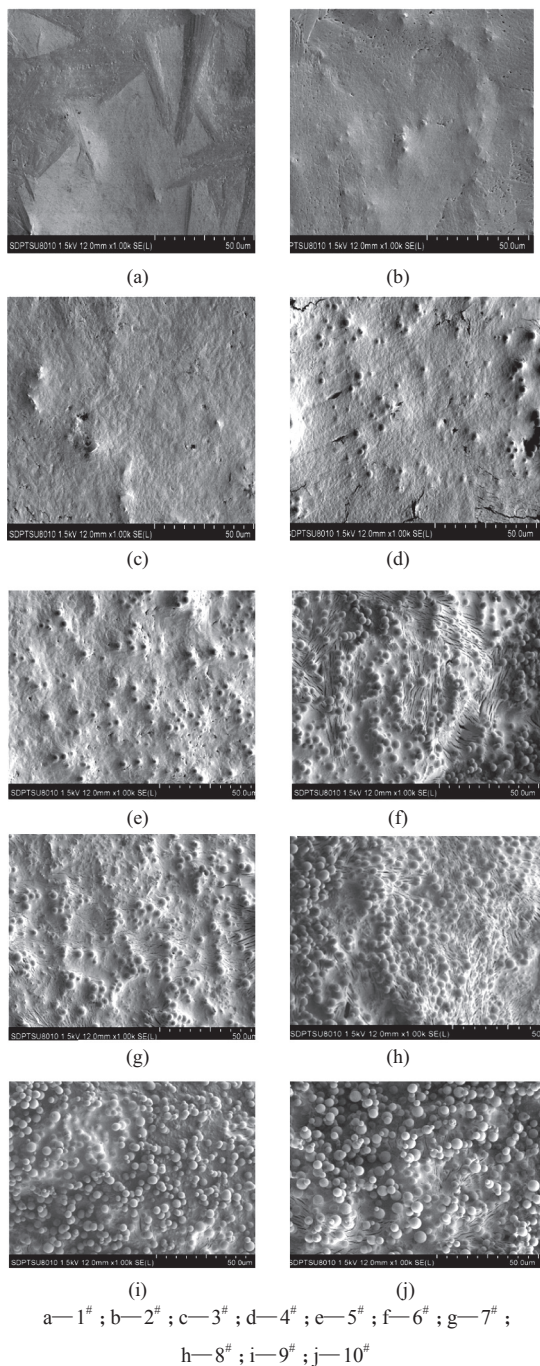


图2 不同MH含量及三氧化二锑的PVC压延膜残炭的SEM照片

由图2可看出,只添加三氧化二锑作为协效剂,残炭表面平整,没有明显的裂纹;当三氧化二锑的含量下降,相同MH含量的情况下,残炭表面形成了更多的微球,并逐步形成更多的裂缝;同时,当三氧化二锑含量相同时,随着MH的增加,残炭表面

逐渐出现裂纹,当MH含量为12份时,裂纹最为明显。由此可见,MH替代部分三氧化二锑后,在残炭表面形成了耐火的MgO微球,这些微球能在一定程度上提供覆盖功能,提高阻燃性能;同时,MH在燃烧过程中释放出来的水气能稀释可燃性气体和空气,并且,释放的水气过多时也会在一定程度上破坏炭层的致密性,从而降低阻燃性能<sup>[10-15]</sup>。因此,从SEM照片看,三氧化二锑的添加量为2份,MH添加量为4份时,残炭的致密性最佳。

### (2) MH对PVC压延膜LOI的影响。

图3示出不同MH的PVC压延膜的LOI。由图3可以看出,当三氧化二锑用量为2份时,随着MH的添加量的增大,复合材料的LOI值逐步增大,其中MH添加量为12份时,LOI值最高;当MH的添加量为4份时,复合材料的LOI值与未替代前的复合材料LOI值一致。当三氧化二锑用量为1.5份和1份时,复合材料的LOI值先下降后升高。当三氧化二锑用量为1.5份,MH的添加量达到8份时,复合材料的LOI值与未替代的复合材料基本相当。当三氧化二锑用量为1份,复合材料的LOI值下降较为明显,仅在MH添加量为12份时,复合材料的LOI值仍然低于未替代的复合材料。由此可见,采用MH部分替代三氧化二锑时,最佳配方体系为三氧化二锑用量为2份、MH用量为4份,三氧化二锑的使用量要保持在1.5份以上<sup>[10-11]</sup>。

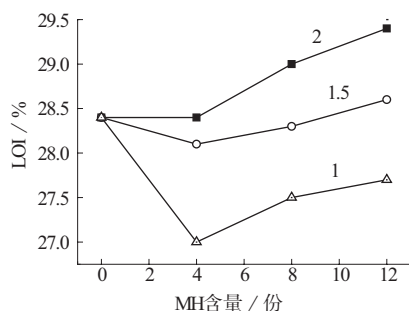


图3 MH及三氧化二锑的不同含量PVC压延膜的LOI

### (3) MH对PVC压延膜的烟气释放性能的影响。

图4示出MH对PVC压延膜的最大烟气释放性能的影响。由图4可看出,添加MH后,PVC压延膜的最大烟气释放量明显下降,且随着MH含量的增加,PVC压延膜的最大烟气释放量逐渐下降。当三氧化二锑为1份,MH为12份时,PVC压延膜的最大烟气释放量最小为71%;在三氧化二锑份数增加,在相同的MH含量下,烟气释放量也会增加。可见,MH具有一定抑烟功能,且烟气主要来源CI与三氧化二锑的反应,起到气相阻燃的作用<sup>[12-13]</sup>。

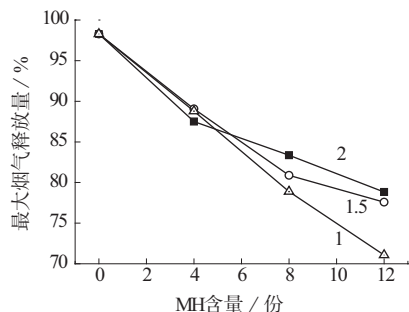


图4 MH对PVC压延膜的最大烟气释放性能的影响

图5示出MH对PVC压延膜的烟密度等级的影响。可以看出,随着MH添加量的增大,烟密度等级逐步下降;在相同三氧化二锑份数的情况下,MH的增加能进一步降低烟密度等级;当MH含量增大到12份时,烟密度等级差距变小。由此可见,MH的抑烟效果具有一定的饱和性;当MH为4份时,抑烟效果的性价比最高<sup>[5-10]</sup>。

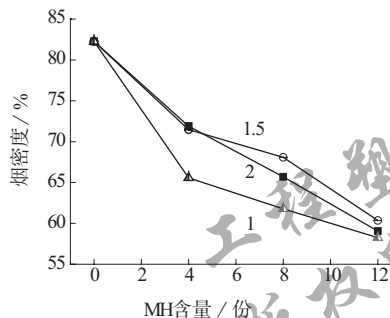


图5 MH及三氧化二锑对PVC压延膜的烟密度等级的影响

### 2.3 MH对PVC压延膜物理性能的影响

#### (1) MH对PVC压延膜密度的影响。

表3是不同MH的PVC压延膜的密度。由表3可以看出,随着MH含量的增加三氧化二锑含量的减少,PVC压延膜的密度有所提高,增加幅度约为2.3%,但是变化不明显。

表3 不同MH的PVC压延膜的密度  $\text{g}/\text{cm}^3$ 

| 项目 | 试样编号           |                |                |                |                |                |                |                |                |                 |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|    | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> | 7 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 9 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> |
| 密度 | 1.475          | 1.484          | 1.510          | 1.524          | 1.488          | 1.503          | 1.523          | 1.478          | 1.505          | 1.518           |

#### (2) MH对PVC压延膜拉伸强度的影响。

图6示出不同MH的PVC压延膜的拉伸强度。由图6可以看出,随着MH含量的增大,PVC压延膜的拉伸强度逐渐下降。当三氧化二锑含量为2份,MH含量为4份时,拉伸强度下降最少,仅下降1.8%;当三氧化二锑含量为2份,MH含量为12份时,拉伸强度最差,为12.8 MPa,比未加MH的PVC压延膜的拉伸强度下降了10%。由此可见,采用MH替代部分三氧化二锑,拉伸强度出现不同程

度下降,但下降幅度较小,能满足压延膜的力学性能要求。

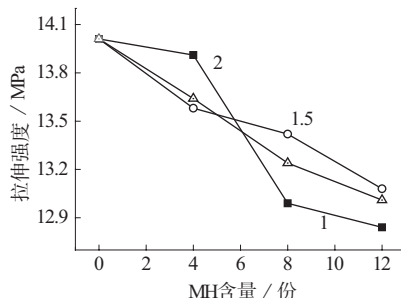


图6 不同MH及三氧化二锑的PVC压延膜的拉伸强度

#### (3) MH对PVC压延膜硬度的影响。

图7示出不同MH的PVC压延膜的硬度。可以看出,添加MH后,PVC压延膜的表面硬度都有一定的增加,除了三氧化二锑含量为1.5份和2份,MH含量为4份时,出现了硬度下降的现象。总体而言,增加MH用量,PVC压延膜的表面硬度略有提高,但是变化幅度不大。

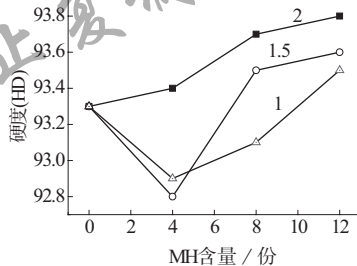


图7 MH及三氧化二锑的不同含量PVC压延膜的硬度

### 3 结论

(1) 采用超细MH在PVC压延膜中替代部分三氧化二锑具有明显的效果,最佳配方体系为三氧化二锑用量为2份、MH用量为4份,三氧化二锑的使用量要保持在1.5份以上。

(2) 添加MH后,PVC压延膜的最大烟释放和烟释放等级都明显下降,当MH含量为4份时,烟释放等级和最大烟释放的下降幅度最大。

(3) 从SEM分析结果看,添加MH后,残炭形成较多的MgO微球,同时会破坏残炭致密性,三氧化二锑的含量为2份,MH含量为4份时,残炭的致密性最佳。

(4) 添加MH后,PVC压延膜的拉伸强度略有下降,添加4份MH后,PVC压延膜的拉伸性能下降1.8%,能满足使用要求。

#### 参考文献

- [1] 王林. PVC压延双向拉伸膜的应用和发展[J]. 塑料科技, 2003(4):21-23.

- Wang Lin. Process technology of PVC calendaring biaxial stretching film[J]. *Plastics Science and Technology*, 2003(4):21-23.
- [2] 王林,雷淑英,王志远. PVC在压延制品中的应用[J]. *聚氯乙烯*, 2006(12):1-4.
- Wang Lin, Lei Shuying, Wang Zhiyuan. The application of PVC in calendaring products[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2006(12):1-4.
- [3] 郑康奇,姜宏伟. 导热阻燃软质PVC的制备及性能研究[J]. *绝缘材料*, 2016, 49(9):42-46.
- Zheng Kangqi, Jiang Hongwei. Preparation and properties of soft pvc with thermal conductive and flame retardancy[J]. *Insulating Materials*, 2016, 49(9):42-46.
- [4] 王国振. 具有高效阻燃和抑烟性能的聚苯乙烯建筑塑料的制备与性能研究[J]. *塑料科技*, 2021, 49(8):49-52.
- Wang Guozhen. Preparation and performance of polystyrene building plastics with high efficiency flame retardant and smoke suppression properties[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(8):49-52.
- [5] 吴江兵,熊玉竹,李宜航,等. 植酸锡包覆氢氧化镁对聚脲阻燃性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(4):166-170.
- Wu Jiangbing, Xiong Yuzhu, Li Yihang, et al. Influence of PA-Sn@MH on the flame retardant property of polyurea[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(4):166-170.
- [6] 周城,刘鹏,张海松,等. 阻燃改性氢氧化镁/低密度聚乙烯的性能研究[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(3):29-35.
- Zhou Cheng, Liu Peng, Zhang Haisong, et al. Properties of flame retardant modified magnesium hydroxide / low density polyethylene[J]. *Insulating Materials*, 2021, 54(3):29-35.
- [7] 刘帅东,张泽,崔永岩. 含磷化合物改性氢氧化镁及其在EVA中应用研究[J]. *塑料工业*, 2021, 49(1):126-130.
- Liu Shuaidong, Zhang Ze, Cui Yongyan. Study on modified magnesium hydroxide by phosphorus-containing compound and its application in EVA[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(1):126-130.
- [8] 刘帅东,崔永岩. 无卤复合协效阻燃乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的性能研究[J]. *塑料科技*, 2020, 48(11):37-41.
- Liu Shuaidong, Cui Yongyan. Study on the performance of halogen-free composite synergistic flame retardant ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48(11):37-41.
- [9] 王雪,李洪成,李荣勋. 阻燃型NBR/PVC发泡材料的研究[J]. *聚氯乙烯*, 2013, 41(2):23-28.
- Wang Xue, Li Hongcheng, Li Rongxun. Research on flame retardant NBR / PVC foaming materials[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2013, 41(2):23-28.
- [10] 许硕,季琦,王雪,等. 羟基锡酸锌-还原氧化石墨烯杂化材料与氢氧化镁对PVC的协效阻燃作用[J]. *中国塑料*, 2018, 32(3):110-115.
- Xu Shuo, Ji Qi, Wang Xue, et al. Synergistic effect of zinc hydroxystannate / reduced graphene oxide hybrid and magnesium hydroxide on flame-retardant PVC[J]. *China Plastics*, 2018, 32(3):110-115.
- [11] 白仁斗,黄潇,唐菲,等. 锡基氢氧化镁对软质PVC阻燃性能影响研究[J]. *云南化工*, 2021, 48(5):46-48.
- Bai Rendou, Huang Xiao, Tang Fei, et al. Study on the effect of tin based magnesium hydroxide on flame tetardant properties of soft PVC[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2021, 48(5):46-48.
- [12] 吴建宁,孟桂花,周劲位,等. 改性氢氧化镁/PVC复合材料的制备[J]. *合成材料老化与应用*, 2015, 44(1):16-18.
- Wu Jianning, Meng Guihua, Zhou Jinwei, et al. Preparation of modified magnesium hydroxide / PVC composites[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2015, 44(1):16-18.
- [13] 杨玲. 羟基锡酸锌包覆氢氧化镁对软质PVC燃烧性能的影响[J]. *消防科学与技术*, 2010, 29(8):685-688.
- Yang Ling. Effect of zinc hydroxystannate coated magnesium hydroxide on combustion properties of soft PVC[J]. *Fire Science and Technology*, 2010, 29(8):685-688.
- [14] 张永兆,陈军. 氢氧化镁表面有机化及在阻燃PVC中的应用[J]. *塑料工业*, 2010, 38(S1):132-135.
- Zhang Yongzhao, Chen Jun. Surface organification of magnesium hydroxide and the application in flame-retardant PVC[J]. *China Plastics Industry*, 2010, 38(S1):132-135.
- [15] 刘昌伟,张红霞. 三聚氰胺对硅橡胶/氢氧化镁/水滑石复合材料阻燃性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(5):139-141.
- Liu Changwei, Zhang Hongxia. Influence of melamine on flammability of Si rubber / Mg(OH)<sub>2</sub> / hydrotalcite composite[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(5):139-141.