

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.023

氢氧化镁表面改性及在高密度聚乙烯中的应用

张红霞, 苏桂仙, 张宁, 刘昌伟, 李光辉

(唐山师范学院化学系, 河北唐山 063000)

摘要:采用硬脂酸钠/聚乙二醇(NaSt/PEG)为复合改性剂,对氢氧化镁(MH)阻燃剂进行表面改性研究。采用活化指数、接触角、样品在液体石蜡中悬浮液体积、红外光谱、热失重等对改性前后的MH进行表征分析。并将改性前后的MH应用于高密度聚乙烯(PE-HD),测试其阻燃性能和力学性能。结果表明,NaSt/PEG的质量比为3:1,改性温度为80℃,改性时间为1h时,MH的表面改性效果最佳,活化指数达到97.7%,接触角高达135°。当改性MH添加量为30%,PE-HD/MH复合材料的极限氧指数提高到24.6%,拉伸强度为12.3 MPa,验证了复合改性后的MH与PE-HD有较好的相容性。

关键词:氢氧化镁;复合改性;硬脂酸钠;聚乙二醇;高密度聚乙烯

中图分类号: TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0117-05

Surface Modification of Magnesium Hydroxide and Its Application in High Density Polyethylene

Zhang Hongxia, Su Guixian, Zhang Ning, Liu Changwei, Li Guanghui

(Department of Chemistry, Tangshan Normal College, Tangshan 063000, China)

Abstract : Magnesium hydroxide (MH) flame retardant was complex modified by sodium stearate / polyethylene glycol (NaSt / PEG). The MH before and after modified was characterized by activation index, contact angle, volume of suspensions in liquid paraffin, infrared spectroscopy and thermo gravimetric analysis. Then the flame retardancy and mechanical properties of the high density polyethylene (PE-HD) after addition of MH were tested. The results showed that when the mass ratio of NaSt and PEG was 3 : 1, the reaction temperature was 80℃ and the reaction time was 1 h, the modification effect was the best, the activation index reached 97.7% and the contact angle was up to 135°. When the addition amount of the modified MH was 30%, the limit oxygen index of the complex material increased to 24.6% and the tensile strength was 12.3 MPa, illustrating the compatibility between the modified MH and PE-HD was good.

Keywords : magnesium hydroxide ; complex modification ; sodium stearate ; polyethylene glycol ; high density polyethylene

氢氧化镁(MH)因具有阻燃、消烟、阻滴、安全等特点,是目前最有发展前途的环境友好型无机阻燃剂之一^[1]。与氢氧化铝相比,MH具有更好的热稳定性、更高的促进基材成炭和显著提高极限氧指数(LOI)的能力,分解温度高达340~490℃,更能满足许多塑料的混炼和加工成型^[2]。但MH与树脂基体的相容性较差且阻燃效率低,添加量要50%以上才能使聚烯烃材料达到阻燃要求,使复合材料的力学性能受很大影响而达不到使用要求^[3],因此需

要对MH进行表面改性处理^[4-5]。对MH表面改性可在一定程度上改善MH的亲油性,从而提高其在复合材料中的相容性^[6],并达到提高材料力学性能和阻燃性的效果^[7-8]。

MH表面改性通常采用干法和湿法^[9]。硅烷偶联剂^[10-11]和钛酸酯偶联剂^[12]耐水性差,只能在惰性有机溶剂中使用,一般采用干法改性。阴离子表面活性剂在水中具有良好的稳定性,一般采用湿法改性。一种表面改性剂往往不能达到预期改性目的,

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2017144),唐山师范学院博士基金项目(2014A03)

通讯作者:张红霞,讲师,主要从事高分子材料的改性研究 E-mail: hxzhang2008@163.com

收稿日期: 2018-04-24

引用格式:张红霞,苏桂仙,张宁,等. 氢氧化镁表面改性及在高密度聚乙烯中的应用[J]. 工程塑料应用,2018,46(7):117-121.

Zhang Hongxia, Su Guixian, Zhang Ning, et al. Surface modification of magnesium hydroxide and its application in high density polyethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):117-121.

可将两种或多种表面改性剂相结合进行复合改性^[12]。硬脂酸钠 (NaSt) 是一种阴离子型表面活性剂,一般采用湿法改性,其碳链长,表面改性效果好^[13]。聚乙二醇 (PEG) 是一种非离子型表面活性剂,也可用于湿法改性,其通过空间位阻稳定机制,吸附于颗粒表面,形成微胞,使颗粒间产生排斥,可达到分散颗粒的目的^[14]。笔者采用 NaSt 和 PEG 作为复合改性剂,对 MH 进行表面改性,并将改性后的 MH 用于高密度聚乙烯 (PE-HD) 的阻燃。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 5200B, 南韩石化公司;

抗氧化剂 1010: 纯度大于 99%, 德国巴斯夫公司;

MH, NaSt, 液体石蜡, PEG (分子量为 2000): 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

1.2 主要仪器和设备

热重 (TG) 分析仪: TGA4000 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: TENSOR37 型, 德国 Bruker 公司;

接触角测量仪: JC2000DM 型, 上海中晨数字技术设备有限公司;

双辊混炼机: SK-16 型, 苏州科晟泰机械设备有限公司;

平板硫化机: QLB350 型, 苏州科晟泰机械设备有限公司;

万能制样机: WZY-240 型, 苏州科晟泰机械设备有限公司;

电子万能试验机: KT877S 型, 苏州科晟泰机械设备有限公司;

智能氧指数测定仪: ZR-01 型, 青岛山纺仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) MH 阻燃剂的复合改性。

准确称取 12 g MH 粉末, 用去离子水配成 6% (质量分数) 的浆料置于 250 mL 的单口烧瓶中, 加入一定量的 NaSt 和 PEG 改性剂, 搅拌混合均匀。加热至 80℃, 以 100 r/min 搅拌速度反应 1 h, 自然冷却至室温, 对产物进行抽滤, 用去离子水洗涤 3 次, 烘箱 110℃ 干燥 12 h, 研磨过 150 μm (100 目) 筛, 得到改性 MH。改性剂的具体用量详见表 1。

(2) 改性 MH 阻燃剂在 PE-HD 中的应用。

将改性 MH 阻燃剂 (质量分数 30%)、PE-HD

表 1 NaSt/PEG 改性 MH 的配方

材料	配方编号					g
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
NaSt	0	0	0.72	0.72	0.72	0.72
PEG	0	0.72	0.36	0.24	0.18	0

和占总质量 1% 的抗氧化剂 1010 在双辊混炼机上塑化均匀, 再移至 220 mm × 170 mm × 4 mm 的模具中在平板硫化机上压片。采用万能制样机裁制哑铃型样条和长条形样条。

1.4 测试及表征

活化指数测试: 准确称取 3.00 g 左右的改性 MH, 研磨均匀, 置于 500 mL 分液漏斗中, 加入 60 mL 去离子水, 震荡均匀, 静置 2 h, 收集漂浮于水面上的样品, 抽滤, 在 110℃ 烘箱中干燥 12 h, 称重, 活化指数则为漂浮部分样品的质量与样品总质量的比值。

悬浮液体积测试: 准确称取 0.50 g MH 粉末并放入 10 mL 具塞量筒中, 加入液体石蜡至 10 mL 刻度线, 充分摇匀后, 记录不同时间的悬浮液体积。

接触角测试: 将改性前后的 MH 粉末用无水乙醇充分润湿, 铺板, 自然干燥后用接触角测量仪测试接触角^[15]。

FTIR 表征: MH 粉末与 KBr 按 100 : 1 的比例混合均匀压片, 测试波长范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹。

TG 表征: 氮气气氛, 升温速率 20℃ / min, 温度范围 30 ~ 800℃。

LOI 测定: 依据 GB/T 2406.2-2009, 样品尺寸 100 mm × 10 mm × 4 mm。

拉伸性能测试: 依据 GB/T 1040-2006, 采用 125 mm × 25 mm × 4 mm 的哑铃型样条, 拉伸速率 10 mm / min。

2 结果与讨论

2.1 NaSt/PEG 配比对改性 MH 活化指数的影响

图 1 为不同 NaSt/PEG 配比改性 MH 的活化指数。由图 1 可知, 随着 NaSt/PEG 配比的增大,

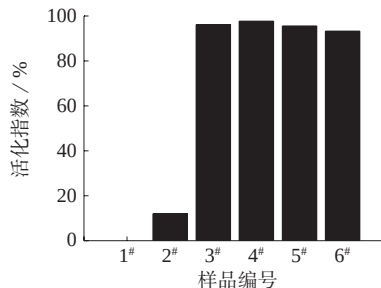


图 1 不同 NaSt/PEG 配比改性 MH 的活化指数

活化指数先增大后略有减小,其中以 NaSt/PEG 为 3 : 1 时,改性 MH 的活化指数最高,高达 97.7%,比单用 NaSt 改性的提高了 3.3%。这是由于添加 PEG 后,改性剂在水中的分散性增强,更容易在 MH 表面形成包覆。NaSt/PEG 配比对活化指数影响不大,这是由于 PEG 为非离子型表面活性剂,在水中会因为空间位阻稳定机制吸附于颗粒表面,起到分散的作用,对活化指数影响不大。

2.2 NaSt/PEG 配比对悬浮液体积的影响

图 2 是不同 NaSt/PEG 配比改性 MH 在液体石蜡中沉降曲线。由图 2 可知,未改性 MH 和改性 MH 在液体石蜡中沉降先后快慢,在图上显现为开始的沉降曲线较陡,后期较缓。2 h 时,未改性 MH 在液体石蜡中悬浮液体积为 6.4 mL,而改性 MH 在液体石蜡中悬浮液体积基本都大于 8.0 mL。这是由于改性后 MH 粉体在液体石蜡中不易团聚、分散性增强,使其在液体石蜡中悬浮液体积大,而未改性 MH 具有亲水疏油的特点,易团聚在一起加快沉降,在液体石蜡中悬浮液体积小。相同时刻,NaSt/PEG 复合改性的 MH 在液体石蜡中悬浮液体积大于单一使用 PEG 或 NaSt 改性 MH 的悬浮液体积,说明 NaSt/PEG 复合改性 MH 在液体石蜡中的分散性更好。NaSt/PEG 配比对 MH 在液体石蜡中悬浮液体积略有影响,同一时间,配比为 3 : 1 时,样品在液体石蜡中悬浮液体积最大。

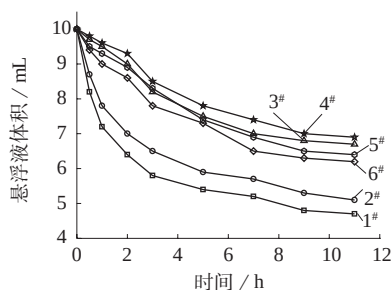


图 2 NaSt/PEG 配比对 MH 在液体石蜡悬浮液体积的影响

2.3 改性前后 MH 的接触角

为了更加直观表征添加 PEG 对改性 MH 的影响,对未改性 (1[#]), NaSt 改性 (6[#]) 和 NaSt/PEG 复合改性 (4[#]) 的 MH 进行了接触角测试,结果见图 3。水滴落在未改性 MH 制得的平整表面上时,立刻铺展,亲水性高,测得接触角约为 0°; NaSt 改性 MH 的接触角约为 118°,是大于 90°的,说明其有了一定的亲油性;而 NaSt/PEG 复合改性的 MH 的接触角高达 135°,远大于 90°,说明其亲油性很好,有明显

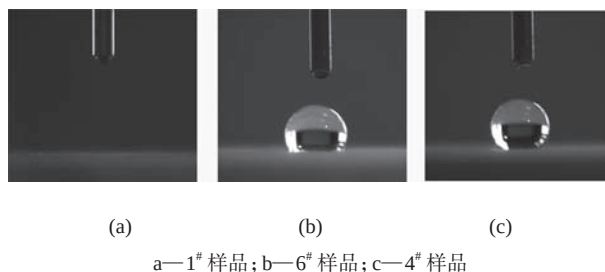


图 3 改性前 MH 和改性后 MH 的接触角照片

的疏水性。由此可知 NaSt/PEG 复合改性 MH 的效果要优于单用 NaSt 改性 MH 的效果。

2.4 改性前后 MH 的红外光谱分析

图 4 为改性前后 MH 的 FTIR 谱图。由图 4 可看出,3699 cm^{-1} 处为 MH 中 O—H 的特征吸收峰;单用 NaSt 改性后 MH (6[#]) 在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 附近出现甲基和亚甲基的 C—H 振动峰,在 1569 cm^{-1} 附近出现羧酸盐离子 C=O 键伸缩振动峰,表明 NaSt 和 MH 粉体表面产生化学吸附,形成化学键;采用 NaSt/PEG 配比 3 : 1 改性的 MH (4[#]) 在 1114 cm^{-1} 处出现饱和脂肪醚的 C—O—C 键伸缩振动峰^[16],说明 PEG 也吸附在 MH 的表面。

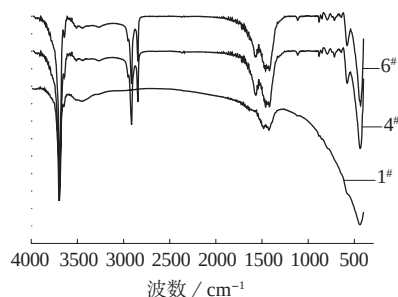


图 4 改性前后 MH 的 FTIR 谱图

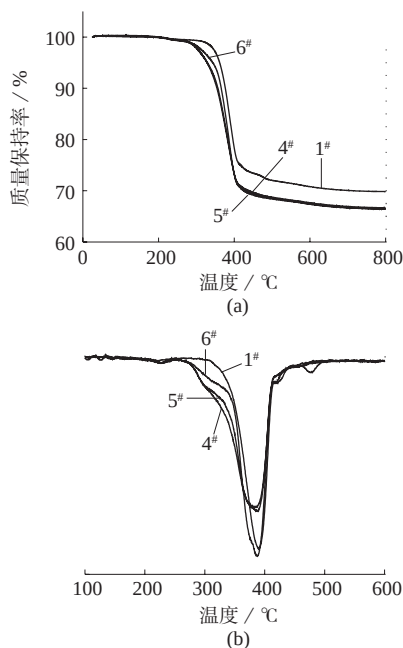
2.5 改性前后 MH 的 TG 和 DTG 分析

图 5 为改性前后 MH 的 TG 和微分热重 (DTG) 曲线。改性 MH 比未改性 MH 的起始分解温度低约 40℃,热分解温度范围宽约 50℃,800℃残炭率降低约 3%,说明改性剂成功吸附在 MH 表面。4[#] 和 5[#] 曲线的重合度非常高,有可能是用量太少导致的。

2.6 改性前后 MH 阻燃剂在 PE-HD 中的应用

选用 NaSt/PEG 配比为 3 : 1 的改性 MH (4[#]) 作为阻燃剂,应用到 PE-HD 中,添加量为 30%。为了更好对比,将未改性 MH (1[#])、单用 NaSt 改性的 MH (6[#]) 也分别以同样添加量应用到 PE-HD。表 2 为 PE-HD/MH 复合材料的阻燃性能与拉伸性能。

由表 2 可以看出,添加未改性 MH 的 PE-HD /MH 复合材料的拉伸性能劣化严重,阻燃性能有



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图5 改性前后 MH 的 TG 和 DTG 曲线

表2 PE-HD/MH 复合材料的阻燃性能和拉伸性能

材料	LOI/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
纯 PE-HD	18.1	18.0	568
PE-HD/MH (1#)	21.8	7.5	125
PE-HD/MH (6#)	23.7	11.8	456
PE-HD/MH (4#)	24.6	12.3	480

所提升;添加 NaSt 改性 MH 的 PE-HD/MH 复合材料的拉伸强度为 11.8 MPa,比纯 PE-HD 的拉伸强度有所降低,但不明显,LOI 提升到 23.7%;添加 NaSt/PEG 复合改性 MH 的 PE-HD/MH 复合材料的拉伸强度为 12.3 MPa,断裂伸长率达到 480%,比纯 PE-HD 的拉伸性能略有降低,LOI 提升到 24.6%。说明改性提高了 MH 在聚合物材料中的相容性和分散性。

3 结论

(1) NaSt/PEG 配比对 MH 的活化指数和 MH 在液体石蜡中悬浮液体积有一定的影响,当改性温度为 80 °C,改性时间为 1 h 时,NaSt/PEG 配比为 3 : 1, MH 的改性效果最佳,活化指数达到 97.7%,接触角高达 135°,改性 MH 在液体石蜡中悬浮液体积也最大。

(2) 红外分析结果表明,NaSt 和 PEG 在 MH 表面发生化学吸附,改性是成功的。

(3) TG 和 DTG 分析结果表明,改性剂吸附在 MH 表面,作为阻燃剂可在更低的温度下保护基体聚合物。

(4) NaSt/PEG 复合改性 MH 对 PE-HD/MH 复合材料的阻燃性能提升明显,而拉伸性能与纯 PE-HD 相比下降不明显。

参考文献

- [1] 李峙,王树伦,张清辉. 塑料用无机阻燃剂及其处理技术研究现状[J]. 工程塑料应用,2008,36(9):78-81.
Li Zhi, Wang Shulun, Zhang Qinghui. Research status of inorganic retardants for plastics and treatment technology[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(9):78-81.
- [2] 李少康. 无机镁铝阻燃剂及其应用发展趋势浅析[J]. 无机盐工业,2003,35(3):11-12.
Li Shaokang. Application trend of inorganic $Mg(OH)_2-Al(OH)_3$ flame retardant[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003, 35(3):11-12.
- [3] Hornsby P R, Watson C L. Magnesium hydroxide—A combined flame retardant and smoke suppressant filler for thermoplastics[J]. Plastics & Rubber Processing & Application, 1986(6):169-175.
- [4] 张志永,冯钠,李书娟,等. 表面改性方法对 PP/Mg(OH)₂ 无卤阻燃体系性能的影响[J]. 工程塑料应用,2006,34(3):35-38.
Zhang Zhiyong, Feng Na, Li Shujuan, et al. Influence of surface treatment of magnesium hydroxide on the properties of PP / $Mg(OH)_2$ nonhalogenic flame-retardant system[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(3):35-38.
- [5] 陈嘉琳,张鑫,李世杰,等. NaSt 表面改性复合阻燃材料及在 PE-LD 上应用[J]. 工程塑料应用,2016,44(10):120-125.
Chen Jialin, Zhang Xin, Li Shijie, et al. Surface modification of inorganic composite flame retardant with sodium stearate and its application on PE-LD composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):120-125.
- [6] 刘立华,宋云华,陈建铭,等. 硬脂酸钠改性纳米氢氧化镁效果研究[J]. 北京化工大学学报,2004,31(3):31-34.
Liu Lihua, Song Yunhua, Chen Jianming, et al. Surface modification of nano-sized magnesium hydroxide by sodium stearate[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 31(3):31-34.
- [7] 陈晓浪,于杰,郭少云,等. 表面改性对聚丙烯/纳米氢氧化镁复合材料性能的影响[J]. 高分子材料与工程,2006,22(5):170-173.
Chen Xiaolang, Yu Jie, Guo Shaoyun, et al. Effect of surface modification on properties of PP filled with nano- $Mg(OH)_2$ composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(5):170-173.
- [8] Hippel U, Mattila J. Compatibilization of polyethylene/aluminium hydroxide (PE / ATH) and polyethylene / magnesium hydroxide (PE / MH) composites with functionalized polyethylenes[J]. Polymer, 2003, 44:1193-1198.

- [9] 冯钠,刘建辉,常素芹. 氢氧化镁表面化学改性及其在塑料中的应用研究进展[J]. 塑料科技,2012,40(1):99-103.
- Feng Na, Liu Jianhui, Chang Suqin. Research progress on surface chemical modification of magnesium hydroxide and its application in plastics[J]. Plastics Science and Technology,2012,40(1):99-103.
- [10] Wang Nianyi, Liu Zhiqi, Li Lijuan, et al. Surface modification of magnesium hydroxide by A-174 silane[J]. Advanced Materials Research,2014,881-883:1 424-1 430.
- [11] Lan Shengjie, Li Lijuan, Xu Defang, et al. Surface modification of magnesium hydroxide using vinyltriethoxysilane by dry process[J]. Applied Surface Science,2016,382:56-62.
- [12] 尹燕,徐艳春,张洋,等. 复合型表面活性剂对 MH 改性的效果[J]. 沈阳化工大学学报,2014,28(3):206-209.
- Yin Yan, Xu Yanchun, Zhang Yang, et al. Effect of composite surfactant on modification of magnesium hydroxide[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology,2014,28(3):206-209.
- [13] 胡春艳,周志明,刘兴隆. 硬脂酸系列对天然重晶石粉末的表面改性[J]. 应用化工,2010,39(2):237-239.
- Hu Chunyan, Zhou Zhiming, Liu Xinglong. Series of stearic acid surface-modified natural barite powder[J]. Applied Chemical Industry,2010,39(2):237-239.
- [14] Liu Q, Gao L, Yan D S, et al. The effect of heat-treatment on the performance of sub-micron SiC_p-reinforced α - β sialon composites:I.Preparation of agglomerate-free starting powders[J]. Journal of the European Ceramic Society,1997,17(4):581-585.
- [15] 李倩,宋锡瑾,裴宁,等. 水镁石粉体表面改性及表面能测算[J]. 材料科学与工程学报,2011,29(5):729-733,752.
- Li Qian, Song Xijin, Pei Ning, et al. Surface modification and surface free energy calculation of brucite[J]. Journal of Materials Science and Engineering,2011,29(5):729-733,752.
- [16] 苏瑜,庞浩,王斌,等. 聚羧酸系混凝土减水剂的研究——大分子单体的制备与表征[J]. 精细化工,2012,29(2):187-191.
- Su Yu, Pang Hao, Wang Bin, et al. A new polycarboxylate type superplasticizers—preparation and characterization of macromonomer[J]. Fine Chemicals,2012,29(2):187-191.

日本宝理塑料加强车用 POM 材料生产

日本宝理塑料对旗下聚甲醛(POM)塑料产品做了进一步产品升级,使之更符合中国环境法规的要求。随着中国环保政策力度的不断加大,越来越多的挥发性产品或生产过程中产生有毒挥发性气体的产品被列入不合格名单。由于POM塑料生产时会产生甲醛等挥发性有毒气体,因而对该材料的监管审核也是十分严格。尽管在2017年,日本宝理公司推出的低VOC材料能够有效减少VOC排放量,但该材料仍然被环境部登记在册并做封存处理。

公司对通过认定的POM产品做了进一步的改良,使之在耐久性上更加符合汽车的使用要求。同时在针对于日系汽车的油箱而研发的高黏度POM供应紧张的状态下,公司将于2019年在富士工厂增产相关产品,以满足市场需求。

日本宝理的低VOC产品线包括Duracon M90-45LV——拥有经改良后的耐候性材料。与其他材料相比,它所释放的甲醛含量极低。Duracon M90-45LV的特点是改善了耐候性,增强了耐紫外光性和相应的物理性能。而另一种是NW-02LV,它是一种高滑动材料,具有极佳的摩擦磨损特性。这些材料不仅减少了VOC排放量,有助于改善工厂环境,同时还可以减少模垢,从而降低模具维护的频率。

POM是一种没有侧链、高密度、高结晶性的线型聚合物。热稳定性好,不易分解,加工温度范围宽(约50℃),对酸碱稳定性较好。是具有优异的综合性能的工程塑料。有着良好的物理、机械和化学性能,尤其是有优异的耐摩擦性

能。俗称赛钢或夺钢,为第三大通用塑料。适于制作减磨耐磨零件,传动零件,以及化工,仪表等零件。主要用于齿轮,轴承,汽车零部件、机床、仪表内件等起骨架作用的产品。

(慧聪网)

东丽 PPS 复合材料市场份额有望达到 30%

日本东丽公司将增强其PPS材料生产能力。公司将在位于名古屋的分工厂新增生产设备,预计2019年下半年投入使用。生产能力有望每年增加3000t左右。

在6月份,位于欧洲的首家东丽PPS复合材料生产基地开始投入使用。早在2017年的8月份,日本东丽公司就宣布,将在匈牙利生产基地新建一家生产PPS复合物的工厂。

公司表示,欧洲的PPS市场正在迅速扩大,越来越广泛地应用于汽车行业以及工业应用中。东丽工业公司PPS业务包括上游原材料、聚合物的制造以及树脂、纤维、薄膜产品的销售。在2017年,公司的市场增长率就达到7%~8%的水平。实现2连增,目前东丽工业公司在日本、中国、韩国、美国和匈牙利共有8个PPS复合物制造基地。PPS聚合物产品的年产能达到了27600t。2018年公司PPS材料市场份额预计将达到30%。

PPS树脂是高性能材料,不仅能够汽车电力、动力系统中提供优良的化学性能和力学性能,还是天然的阻燃剂。由于欧洲在燃料使用和排放方面的规定较为严格,越来越多的供应商选用PPS树脂用于汽车动力系统和传感器中。

(中塑在线)