

纳米氢氧化镁及其复合体系阻燃改性 HDPE 研究

陈 一, 赵 芳, 杨军红

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412008)

摘 要: 通过纳米氢氧化镁 (MH) 及 MH/RDP-NP (二苯基磷酸酯/热塑性酚醛树脂) 复合体系改性 HDPE。研究了 MH 颗粒大小, MH 和表面改性剂硅烷偶联剂 (SC) 用量, 及 MH/RDP-NP 复合体系中配比方式的不同对体系阻燃性能和力学性能的影响。实验结果表明: 纳米 MH 对 HDPE 的阻燃性能和力学性能影响均好于微米 MH, HDPE/纳米 MH 的质量比为 100/60 时, 其垂直燃烧等级可达 FV-2 级, 但其力学性能下降了 30%; 经质量为 MH 的 3.5% 的 SC 改性后, 其氧指数可提高 9.8%, 冲击和拉伸强度提高 20%; 配比为 3:1 的 MH/RNP-NP 占 HDPE 质量的 40% 时, 体系可达阻燃要求, 体系的垂直燃烧等级达 FV-1 级, 而其力学性能较纯树脂下降不大, 下降幅度在 20% 以内。

关键词: 高密度聚乙烯; 纳米氢氧化镁; 阻燃剂; 表面改性; 二苯基磷酸酯/热塑性酚醛树脂

中图分类号: TQ325.1+2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2009)04-0033-04

Study on the Flame-Retardancy of Nano $Mg(OH)_2$ and Its Composite in HDPE

Chen Yi¹, Zhao Fang, Yang Junhong

(Key Laboratory of New Material and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Modifies HDPE with nano-magnesium hydroxide(MH)and MH/ RDP-NP composites. Studies the effect of MH's dimension, the amount of MH and silane coupling agents(SC) and the ratio of MH/RDP-NP on the flame retardant property and mechanical property of HDPE. The results show that nano MH is better than micron MH in improving flame retardant property and mechanical property of HDPE. When the mass ratio of HDPE /nano MH is 100/60, the range of vertical burning behaviour can reach FV-2, and the mechanical property decreases about 30%. By modifying with SC of 3.5% MH mass, the oxygen index can increase 9.8% and the impact and tensile strength increase 20%. When 3:1 ratio of MH/RNP-NP accounting for 40% HDPE mass, the composites reach the requirement of flame retardancy, the range of vertical burning behaviour is FV-1, its mechanical property decreases less comparing to pure resin, and the decrease range is within 20%.

Keywords: HDPE; Nano-sized MH; flame retardant; surface-modification; RDP/NP

高密度聚乙烯 (high density polyethylene, 简称 HDPE) 具有良好的机械性能、介电性能、耐热耐寒及耐化学性能, 因而被广泛地应用于制作管材、电线电缆、注射制品、包装膜材料等重要领域, 但因 HDPE 的燃烧性能较差, 从而限制了其在某些特殊领域中的应用。虽然有卤阻燃剂有非常好的阻燃性能, 但由于其对环境的影响较大而限制了其应用, 因而各种无卤阻燃剂被广泛应用。氢氧化镁 (magnesium hydroxide, 简

称 MH) 是主要的无机金属氢氧化物阻燃剂, 具有良好的阻燃性能且相对环境友好, 但为提高其阻燃性常需大量填充 MH, 其机械性能因此大幅下降, 实用性不强^[1-2], 为解决这一问题, 笔者以纳米 MH 为填充剂改性 HDPE, 探讨不同配比方式对其阻燃性能和力学性能的影响; 并通过表面改性在一定程度上增加 MH 的憎水性以提高体系的相容性, 用来改善体系的阻燃性能和力学性能^[3-4]。磷酸酯类作为阻燃剂具有良好的

收稿日期: 2009-03-23

作者简介: 陈 一 (1982-), 男, 广东广州人, 湖南工业大学教师, 硕士, 主要从事高分子材料合成与改性, 纤维材料合成方面的研究, E-mail: yiyue514@yahoo.com.cn

促进高聚物成炭的能力,因此,本文选择二苯基磷酸酯(diphenyl phosphate,简称RDP)及热塑性酚醛树脂(phenolic novolac resin,简称NP)进行酯交换后与MH复合阻燃HDPE^[5-6]。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

HDPE: 6380M,燕山石化;微米MH: 5 000目,济南晨旭化工;纳米MH: 粒径50 nm,山东凯利隆化工有限公司;硅烷偶联剂: NY型,辽阳化工厂;二苯基磷酸酯: 浙江万盛化工有限公司;热塑性酚醛树脂: 山东莱芜化工有限公司。

高速混合机: SJ-GH型,青岛浩赛特塑料机械有限公司;螺杆挤出机: CTE-35型,英国Malvern公司;垂直燃烧仪: SH5304型,广东信禾公司;氧指数仪: SH5706型,广东信禾公司;万能力学测试仪: 深圳三思公司。

1.2 HDPE/纳米MH复合材料的制备

称取一定量纳米 $Mg(OH)_2$ 于真空干燥箱内80℃条件下放置8 h。采用一定配比方式将其与经充分干燥的HDPE混合,并投入高速混合机中混合均匀,然后投入双螺杆挤出机中,在温度控制为230℃条件下挤出冷却造粒,最后经注塑得到样条。

1.3 HDPE的表面改性

采用湿法改性,称取一定量纳米 $Mg(OH)_2$ 于真空干燥箱内80℃条件下放置8 h。称取一定量的不同配比的硅烷偶联剂,按质量比为1:5的比例,加入质量比为9:1的去离子水与乙醇。然后用冰醋酸调节其pH值为4~5,并于室温下进行磁力搅拌2 h。其后加入约30倍体积的无水乙醇,并加入 $Mg(OH)_2$ 纳米粒子。机械搅拌2 h,搅拌结束后于350 r/min转速下抽滤。抽滤后放入真空干燥箱内,于80℃条件下干燥24 h。

1.4 RDP-NP/MH/HDPE复合材料的制备

称取一定量NP和RDP,依次放入有50℃无水乙醇的三颈烧瓶中,高速搅拌至澄清,加入乙醇钠以调节体系的pH值为4,升温至150℃,并抽取期间生成的苯酚。3~4 h后,真空冷却反应体系,并先后用4%冰醋酸和无水乙醇冲洗产物。其后将产物放置于真空干燥箱内于80℃条件下干燥24 h。最后将产物和MH/HDPE混合,挤出造粒,注塑成型,方法同1.2。

1.5 氧指数测量

氧指数测量中所用实验标准为ASTMD2863-77。实验时所用试样的尺寸为120 mm×6.5 mm×3 mm。

1.6 燃烧性能测试

本实验所用的测试方法为垂直燃烧法,按GB/T2408-1996进行测试。

1.7 力学性能测试

力学性能测试主要包括缺口冲击强度测试、拉伸

和断裂伸长测试。本实验中,缺口冲击强度测试根据GB/T 1843-96进行,而拉伸和断裂伸长测试按标准GB/T2490-2000进行。

2 结果与分析

2.1 纳米MH对HDPE燃烧性能和力学性能的影响

图1为添加不同质量分数MH对HDPE氧指数的影响关系图,表1为添加不同质量分数MH对垂直燃烧等级的影响结果,此节中MH的质量分数为MH与HDPE的质量之比。

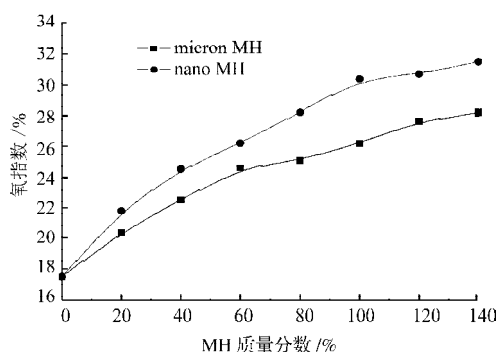


图1 MH用量对HDPE氧指数的影响

Fig. 1 The influence of MH content on the LOI of HDPE

表1 MH用量对HDPE垂直燃烧性能的影响

Table 1 The influence of MH content on the burning behaviour vertical of HDPE

MH 质量 分数 /%	燃烧等级		MH 质量 分数 /%	燃烧等级	
	HDPE/ 微米 MH	HDPE/ 纳米 MH		HDPE/ 微米 MH	HDPE/ 纳米 MH
20	低于 FV-2	低于 FV-2	80	低于 FV-2	FV-2
40	低于 FV-2	低于 FV-2	100	FV-2	FV-1
60	低于 FV-2	FV-2			

由图1及表1可知,体系的垂直燃烧等级和氧指数均随MH的增加而提高,当添加纳米MH的质量分数为HDPE的60%时,HDPE的垂直燃烧等级达FV-2级,氧指数达26.2%,体系的阻燃性能达到相应要求。同时可看出,纳米级MH混合HDPE的阻燃性能明显好于微米级MH混合HDPE的阻燃性能。

MH的阻燃机理为:MH吸热分解,产生的MgO非常稳定,覆盖在可燃物表面,起到隔热作用,并切断氧的供给,从而降低了材料表面火焰的实际温度,抑制或延缓了材料的热分解过程。同时,高温下产生的水蒸汽也可减低气相燃烧物的浓度。MH还对高分子材料有一定的促进成炭作用,并能与塑料分解产生的酸起到中和作用。由于纳米MH的粒径非常小,表面积非常大,可以更好地分散在HDPE中,覆盖HDPE并释放水蒸汽,可达到更好的阻燃效果。

MH用量对HDPE冲击强度的影响情况见图2,而与体系的拉伸强度、断裂伸长率的关系见表2。

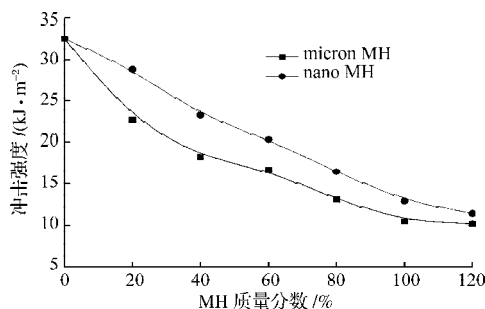


图2 MH用量对HDPE冲击强度的影响

Fig. 2 The influence of MH content on impact strength of HDPE

表2 MH添加量对体系力学性能的影响

Table 2 The influence of MH content on mechanical property of HDPE

MH 添加量 /%	力 学 性 能			
	拉伸强度 /MPa		断裂伸长率 /%	
	微米 MH	纳米 MH	微米 MH	纳米 MH
0	26.5	26.5	876.23	876.23
20	21.8	25.1	549.12	621.75
40	19.4	24.4	479.32	504.60
60	16.9	19.3	267.98	348.52
80	14.6	15.2	104.42	160.23
100	13.7	15.7	101.55	142.45

由图2与表2可知,随着MH添加量的增加,各类型MH混合体系的力学性能均呈下降趋势,纳米MH的质量分数在60%内的混合体系的力学性能明显要好于微米级的MH,其断裂伸长率和冲击强度降低很少,随着MH质量分数的增加,纳米MH的断裂伸长率逐渐下降到和微米MH接近。这是因为MH的添加量较少时,纳米MH在基体中均匀分散,两相间的界面粘附性好,易于柔顺分子链,对断裂伸长率与冲击强度均有一定帮助。随着MH填充分数的增大,纳米粒子无法均匀分散,团聚成较大的微米级粒子,因而出现和微米级填充接近的现象。故可确定在HDPE中添加纳米MH的质量分数为60%时,体系可达阻燃要求,而力学性能下降不大。

2.2 硅烷偶联剂表面处理MH对HDPE燃烧性能和力学性能的影响

对MH进行表面处理可提高体系的相容性,图3为经不同用量硅烷偶联剂湿法表面处理MH对HDPE氧指数的影响,硅烷质量分数为其与MH的质量比,表3为其对HDPE垂直燃烧级别的影响。本节中MH与HDPE的质量比为60:100。

由图3和表3可知,经硅烷偶联剂表面处理的MH/HDPE复合体系的氧指数和燃烧级别均得到了提高。这是由于硅烷偶联剂一端含有烷氧基,它是极性基团,可与MH中的OH发生作用,且少量硅烷还可以利用颗粒表面的微量水分(如结晶水、结合水)生成

硅醇[—Si(OH)₃]与MH表面的一OH形成氢键,从而在颗粒表面覆盖了一层单分子膜,而另一端的有机基团烷基则能扩散到聚烯烃的界面区域内,并与大分子链发生作用,使得纳米MH与基体HDPE结合得更加紧密,分散更均匀,有利于隔断热源。

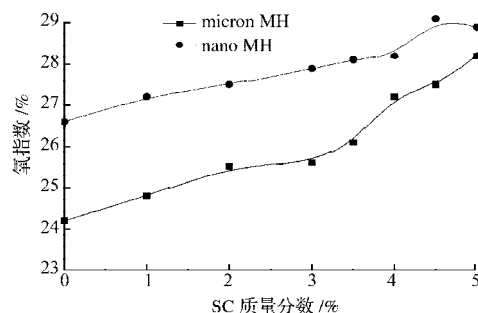


图3 硅烷偶联剂用量对HDPE氧指数的影响

Fig. 3 The influence of SC agent content on the LOI of HDPE

表3 硅烷偶联剂用量对HDPE垂直燃烧等级的影响

Table 3 The influence of SC agent content on the burning behaviour vertical of HDPE

偶联剂 用量 /%	燃 烧 等 级		偶联剂 用量 /%	燃 烧 等 级	
	MH 质量分 数为 60%	MH 质量分 数为 100%		MH 质量分 数为 60%	MH 质量分 数为 100%
0	FV-2	FV-1	3.0	FV-1	FV-0
1.0	FV-2	FV-1	3.5	FV-1	FV-0
2.0	FV-2	FV-1	4.0	FV-1	FV-0
2.5	FV-1	FV-1	5.0	FV-1	FV-0

添加质量分数为MH的3.5%的硅烷偶联剂体系可达其最佳性能,这是由于硅烷偶联剂用量较少时不能达到完全表面改性的要求,而过多的硅烷偶联剂虽然不会引起团聚,但也不会再增加改性效果。表4为硅烷偶联剂用量对体系力学性能的影响。

表4 硅烷偶联剂用量对HDPE力学性能的影响

Table 4 The influence of SC agents content on mechanical property of HDPE

硅烷偶联剂添 加质量分数 /%	力 学 性 能		
	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /(kJ·m⁻²)
0	19.3	349.23	32.5
1.0	20.5	363.87	33.6
2.0	23.8	392.98	35.8
3.0	24.9	414.64	37.9
3.5	25.4	378.76	38.4
4.0	25.7	392.15	38.2

由表4可知,对HDPE体系进行添加硅烷偶联剂表面处理,有利于提高其力学性能,其中冲击强度和拉伸强度提高较大,而断裂伸长率提高不明显,这是由于体系断裂时,先将MH从基体HDPE中拨出,表面改性提高了纳米粒子在体系中的结合紧密程度,有利于体系强度的提高,而断裂机理不同,因此改善不大。通过对体系阻燃和力学性能的综合考虑,可确定硅烷

偶联剂的最佳添加质量分数为 3.5 %。

2.3 RDP-NP/MH 复合阻燃体系对 HDPE 燃烧性能和力学性能的影响

磷酸酯类阻燃剂（尤其是双聚磷酸酯类）具有适当的分子量，同时兼有蒸汽压低、迁移性小、耐久性好、毒性低、无色、无臭、耐水解等优点。该类中的二苯基磷酸酯是液体阻燃剂，有很高的含磷量，是优良的阻燃剂且有较好的增塑效果，但 RDP 是液态物质，不易均匀加入体系中。酚醛树脂含有很高的含碳量，能在材料的烧蚀过程中形成碳架，同时燃烧时放出的烟雾量很少，且可以提高磷类阻燃剂的分解温度。将 RDP 和 NP 进行酯交换反应制得 RDP-NP，为固态物质，将其作为阻燃剂时可均匀加入 HDPE 中。根据前期研究结果^[5]，制备 RDP-NP 时，RDP 和 NP 的质量比为 3:1。本研究中重点考察了两种阻燃剂的协同作用，表 5 为加入不同质量分数 RDP-NP 和 MH 对体系燃烧性能和力学性能的影响，质量分数为 RDP-NP/MH 与 HDPE 的质量比。

表 5 MH/RDP-NP 复合体系不同配比对燃烧性能和力学性能的影响

Table 5 The influence of the different ratio of MH/RDP-NP on mechanical property and burning property of HDPE

添加质量分数/%		燃烧性能		力学性能		
MH	RDP-NP	氧指数 /%	垂直燃烧 等级	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 kJ/m ²
30	10	25.8	FV-2	21.9	523.23	26.8
20	20	26.4	FV-2	20.5	449.67	22.4
10	30	27.2	FV-1	18.8	372.44	18.9
5	35	27.3	FV-2	17.4	387.87	16.5
0	40	26.7	低于 FV-2	17.7	399.21	12.7
20	10	22.9	低于 FV-2	22.1	531.95	27.2
5	15	21.4	低于 FV-2	21.2	528.60	24.4

从表 5 可知，RDP-NP 和 MH 有较好的阻燃作用，该协同效应来源于 $Mg(OH)_2$ 在高温下脱水，有利于促进 RDP 转化为磷酸和聚偏磷酸；因此能更好地使 NP 脱水成炭，而聚偏磷酸可按碳正离子历程促使 $Mg(OH)_2$ 脱水，通过两者的相互促进，从而更好地发挥各自的阻燃作用。实验结果表明，当 MH/RDP-NP 为 10/30 时，体系的阻燃性能最好。但 RDP-NP 的增加对力学性能尤其是冲击强度有较大影响，且拉伸强度和断裂伸长率也不同程度降低，这是因为虽然 RDP 理论上具有增塑效果，但含量过高时其与基体树脂及 MH 的相容性较差，从而影响了塑性效果。综合力学和阻燃数据，确定体系中添加 MH 和 RDP-NP 的质量分别为 HDPE 质量的 30 % 与 10 % 时为体系的最佳配比，此时体系的力学性能降低幅度很小，而阻燃性能达到相应要求。

3 结论

1) HDPE/MH 体系随 MH 量的增加阻燃性增强，但力学性能下降。添加纳米 MH 体系的阻燃效果明显强

于添加微米级 MH 体系，且添加纳米 MH 体系的力学性能下降幅度较小。选择纳米 MH 添加质量为 HDPE 质量的 60 % 为最佳添加量，此时，垂直燃烧可达 FV-2 级，氧指数上升至 26.2 %，拉伸和冲击强度下降 30 %，断裂伸长率下降 50 %。

2) 经硅烷偶联剂湿法表面改性 MH 可明显提高体系阻燃性能和力学性能。当硅烷偶联剂添加质量为 MH 质量的 3.5 % 时达最佳改性效果，此时，氧指数较未改性时提高 9.8 %，冲击强度和拉伸强度较未改性时均提高 20 % 以上，断裂伸长率略升。

3) RDP-NP 可以和 MH 起到协同阻燃的效果，并减少阻燃剂用量。当体系中添加 MH 和 RDP-NP 的质量分别为 HDPE 质量的 30 % 与 10 % 时，体系垂直燃烧等级可达 FV-2 级，氧指数为 25.8 %，力学性能降低的幅度小，阻燃性能比添加纯 MH 时有显著提高。

参考文献：

- [1] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. Ou Yuxiang. Practical Technology of Flame Retardant[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 杨华明, 周灿伟, 李云龙, 等. 氢氧化镁阻燃剂的现状和发展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(5): 81-84. Yang Huaming, Zhou Chanwei, Li Yunlong, et al. The Actuality and Development of Magnesium Hydroxide Flame Retardant[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2004(5): 81-84.
- [3] 李俊, 唐国翌. 纳米氢氧化镁阻燃剂的制备和改性进展[J]. 化学矿物与加工, 2008, 37(8): 27-32. Li Jun, Tang Guoyi. Progress on Fabrication and Surface Modification of $Mg(OH)_2$ Nanometer Flame Retardant[J]. Industrial Minerals and Processing, 2008, 37(8): 31-34.
- [4] 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): 170-174. Chen Xiaolang, Yu Jie, Guo Shaoyun, et al. Effect of Surface Modification on Properties of PP/Nano-Magnesium Hydroxide Composites[J]. Polymer Materials & Engineering, 2006, 22(5): 170-174.
- [5] 潘峰, 陶杰, 张焱焱. RDP 接枝 NP 及阻燃 ABS 的制备[C]//沈健. 2006 年复合材料新进展. 南京: 延边大学出版社, 南京师范大学出版社, 2006: 177-180. Pan Feng, Tao Jie, Zhang Yanyan. RDP Grafted by NP and the Preparation of Flame-Retardant ABS[C]//Shen Jian. The new Progress of Composites in 2006. Nanjing: Yanbian University Press, Nanjing Normal University Press, 2006: 177-180.
- [6] Lee K, Yoon K, Kim J. Effect of Novolac Phenol and Oligomeric Aryl Phosphate Mixtures on Flame Retardance Enhancement of ABS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81: 173-179.

(责任编辑: 廖友媛)