文章编号: 1003-9015(2010)05-0881-06

高填充量下氢氧化镁粒子尺寸对其填充聚丙烯材料性能影响

俞振海, 卢晗锋, 王春来, 陈银飞

(浙江工业大学 化材学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘 要: 氢氧化镁是一种填充在高分子材料中的环境友好型无机阻燃剂,其形貌和尺寸会对高分子材料性能产生较大的影响。论文选取四种具有相同晶相、不同粒径尺寸的片状氢氧化镁,与聚丙烯(PP)材料熔融共混,制备氢氧化镁填充量为 50%(wt)的阻燃 PP 规整样条。结果表明,尺寸不同的氢氧化镁均能在 PP 中高度分散,均可以较大地提高 PP 的阻燃性能,其中颗粒尺寸分布在 150 nm 和大于 800 nm 的氢氧化镁表现出较好的阻燃性能。但是氢氧化镁的填充使 PP 机械性能下降,其中具有 800 nm 尺寸的氢氧化镁填充对 PP 机械性能破坏最小。综合比较,800 nm 左右的片状氢氧化镁填充的 PP 复合材料综合性能最优。

关键词:氢氧化镁;粒径;机械性能;阻燃;聚丙烯 中图分类号:TQ325.14;TQ327 文献标识码:A

Effects of Particle Size on the Properties of Mg(OH)₂-Filled Polypropylene with High Filler Content

YU Zhen-hai, LU Han-feng, WANG Chun-lai, CHEN Yin-fei

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Magnesium hydroxide is an environmental friendly inorganic flame retardant filled in the polymer materials, its morphology and size can have a great influence on the properties of the doped polymer material. Four kinds of magnesium hydroxide particles with the same crystal phase and different particle sizes were prepared by coprecipitation method, and were doped in polypropylene (PP) with filling level of 50 %(wt), respectively. Results reveal that the four kinds of magnesium hydroxide particles are highly dispersed in PP, and improve the flame retardancy of the PP. The Mg(OH)₂ with particle size of ≤ 150 nm or ≥ 800 nm shows better flame-retardant effect on PP material. However, magnesium hydroxide doping will destroy the mechanical properties of PP. The Mg(OH)₂ with the particle size of $800\sim1500$ nm has a relatively better compatibility with PP, and the MH/PP composite shows the best mechanical properties.

Key words: Mg(OH)₂; particle size; mechanical properties; flame retardant; PP

1 前 言

氢氧化镁(Mg(OH)₂)作为一种无卤环保型阻燃剂,具有热分解温度高、抑烟、无毒排放等特点,广泛应用于高分子材料领域,其市场前景十分广阔^[1]。市场上氢氧化镁形貌尺寸多样,美国 Martin Marietta 公司的 Magshield TM 系列三种产品粒径分别为 4.9 μm、0.9 μm、1~1.2 μm; 美国 Lonza 公司开发了 Magnesia 系列粒径为 0.9~1.1 μm; Ameribrom 公司开发的 H5 型粒径在 1 μm 左右; 日本协和化工,开发出了薄片状和具有增强性的纤维状结晶的 Mg(OH)₂,纤维状粒子直径为 0.2~0.5 μm,长度达到 20 μm^[2]。

收稿日期: 2009-08-28; 修订日期: 2010-01-08。

基金项目:浙江省科技厅重点资助项目(2006C21079)。

作者简介: 俞振海(1984-), 男,浙江省湖州市人,浙江工业大学硕士生。通讯联系人: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

国内许多研究单位通过对合成条件的探索,可以制备得到针状,片状,棒状氢氧化镁^[3,4],达到了对氢氧 化镁形貌和尺寸的可控^[5]。

同样在无机填充复合材料中,无机颗粒的尺寸效应逐渐被人们所关注,Zhang^{16.7]}等人对不同填充量 下 3.89 μm、2.90 μm、2.33 μm 和纳米级氢氧化镁填充 EVA 和 EPDM 橡胶材料的各种性能作了对比,认 为小尺寸氢氧化镁填充材料在分散性好的前提下力学性能和阻燃性能有一定优势,但是没有继续讨论亚 微米范围内复合材料性能变化。本文选取了四种具有相同晶相,粒径尺寸处在亚微米(150~1500 nm)的片 状氢氧化镁,分别与高分子材料 PP 混合制得阻燃样条,分析了其尺寸大小对 PP 复合材料机械性能和阻 燃行为的影响。

2 实验部分

2.1 氢氧化镁制备及改性

根据文献[5]以氯化镁和氨水为原料,通过调节进料方式和进料浓度控制溶液中的晶体生长驱动力 *S* 值(在一定的热力学条件下,溶液的过饱和度可以表示晶体生长的推动力,*S* 值表示如式(1)),控制片状氢 氧化镁的尺寸大小。制备出四种不同晶粒尺寸的氢氧化镁,同时对四种氢氧化镁用 3%(wt)的硅烷偶联剂 进行湿法表面改性,改性方法见文献[8],得到具有高疏水性的氢氧化镁。四种氢氧化镁根据晶粒尺寸标 号为: MH-1(150 nm)、MH-2(350 nm)、MH-3(800 nm)、MH-4(1500 nm)

$$S = \lg \frac{[\mathrm{Mg}^{2+}] \cdot [\mathrm{OH}^{-}]^2}{K_{\mathrm{SP}}}$$
(1)

 K_{sp} 表示 Mg(OH)₂ 沉淀在常温(25℃)下的浓度积; [mg²⁺]表示溶液中镁离子的浓度,单位 mol·L⁻¹; [OH⁻] 表示溶液中氢氧根离子的浓度,通过监控 pH 值计算得到。

2.2 聚丙烯阻燃母粒和样条的制备

将四种氢氧化镁分别与聚丙烯 PP(镇海炼化 牌号 T30S)混合(氢氧化镁填充量为 50%(wt),置于高速 混合机混合 10 min,200℃下双螺杆挤出机挤出造粒。将 MH/PP 粒子用注塑机 210℃下模压成型,注塑 压力 80 MPa,保压时间 15 s,制得力学性能测试样条;将 MH/PP 粒子用平板硫化机,200℃下模压成型, 平板压力 10 MPa,保压时间 5 min,制得极限氧指数测试样条。

2.3 材料表征

(1) SEM和XRD表征

氢氧化镁晶相结构用由 Thermo X'TRA X 射线衍射仪测试 (XRD),测试条件为:电压 45 kV,电流 40 mA, Cu Ka 辐射,步长 0.04° ·s⁻¹。氢氧化镁和 MH/PP 复合材料的微观形貌由 Hitachi S-4700 型场发射 扫描电镜(SEM)测试。

(2) 力学性能测试

用 CMT5140 型微机控制电子万能试验机,按照 GB/T 1040-92 塑料拉伸性能试验方法,测定材料 拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量,拉伸速度 50 mm·min⁻¹。用 X J-300A 冲击试验机,按照 GB/T1843-1992塑料冲击试验标准,测定材料抗冲击强度。

(3) 阻燃性能测试

用 HC-2 氧指数测定仪, 按照 GB/T 2046-93 塑料极限氧指数试验方法, 测定材料极限氧指数。

(4) 热稳定性测试

采用 Perkin Elmer 的 Diamond 综合热分析仪(TG),测定样品的热稳定性,加热速度为10℃·min⁻¹,加热范围为 25~800℃。

3 结果与讨论

3.1 氢氧化镁阻燃剂表征

图1给出了四种不同尺寸氢氧化镁的 SEM 图,由图可知,四种氢氧化镁均为较规整的六方片状结构。

通过对 SEM 图中的颗粒尺寸进行统计平均(见表 1),发现 MH-1 粒径主要分布在 150 nm 左右, MH-2 分布在 350 nm 左右, MH-3 分布在 800 nm 左右, MH-4 分布在 1500 nm 左右,四种氢氧化镁在各自 的尺寸范围内具有一定的代表性。同样通过对氢氧 化镁片状厚度测算并统计平均(见表 1),发现从 MH-1 到 MH-4 厚度也是逐渐增大,其径厚比集中 在 7.6~10.6 之间,没有发生较大变化。这表明四种 氢氧化镁尺寸为按比例增加,在尺寸增大过程中形 貌没有发生较大的变形和扭曲。

图 2 为不同表观颗粒尺寸的氢氧化镁的 XRD 图,由图可知,四种氢氧化镁晶相相同。但从 MH-1 到 MH-4,其 XRD 衍射峰强度逐渐增大,通过 Scherrer 公式计算(见表 1),发现氢氧化镁表观粒度 增加的同时,其平均晶粒尺寸也增加,从 MH-1 的 24.53 nm 增加到 MH-4 的 33.52 nm。

向兰^[10]等人研究结果表明,氢氧化镁 001 晶面 与 101 晶面衍射峰强度的比值可以侧面反映出材料 表面的极性,一般 001 晶面极性弱,101 晶面极性 较强。从表 1 可知,四种氢氧化镁 *I*₀₀₁/*I*₁₀₁比值没有 像颗粒尺寸一样存在变化规律,数值有所波动,但 均集中在 0.62~0.74,没有发生较大的变化,因此可 以认为四种氢氧化镁表面极性差别不大。

活化指数是指粉体样品中表面疏水的粉体质量占粉体总质量的百分数,是粉体表面与有机聚合物 相容性的一种间接表征。具体测试方法:称取 2g 改性氢氧化镁样品,然后加入到盛有 100 mL 蒸馏水 的分液漏斗中,充分混合后静置 6 h。将沉降于烧杯底部的样品过滤,干燥,称重。用原样品质量减去 沉降于烧杯底部的样品质量,即可得到飘浮部分的质量。由下式可计算出活化指数:

Table 1

Grain size

/ nm

24.53

26.34

29 77

33.52

 I_{001}

 $/I_{101}$

0.74

0.62

0.70

0.68

$$H = \frac{m - m_1}{m} \times 100\%$$
 (2)

表1 氢氧化镁样品表征分析数据

Particle size

/ nm

157.1

351.7

850.6

1529.4

Characterization results of MH samples

Thickness

/nm

20.7

37.7

80.4

153.9

Size

Thickness

7.6

9.3

10.6

9.9

H

1%

96.4

98.2

95.8

96.6

式中: H为样品活化指数; m为样品的总质量; m1为沉降于烧杯底部样品的质量。

由表1可知,经硅烷偶联剂改性后各 氢氧化镁样品活化指数均达到95%以上, 氢氧化镁样品不存在疏水性差异。

3.2 复合材料表征

图 3 为氢氧化镁在 PP 中的 SEM 照 片,从图可知,氢氧化镁经硅烷偶联剂改

性后与材料相容性很好,可以与 PP 材料达到较好的混熔效果,四种氢氧化镁均没有出现颗粒团聚或与 PP 材料剥离的现象。从图中氢氧化镁颗粒分布状况看,小尺寸的 MH-1 和 MH-2 材料在 PP 中出现较明 显的颗粒外形,而大尺寸的 MH-3 和 MH-4 则完全与 PP 结合,尤其是 MH-4 样品几乎无法分辨其颗粒的 外形,已完全与 PP 混熔。

Samples

MH-1

MH-2

MH-3

MH-4

3.3 阻燃性能分析

从燃烧机理分析看,高分子在空气中的燃烧是一种非常激烈的氧化自由基反应,属于连锁反应历程



图 1 氢氧化镁样品的 SEM 图 Fig.1 SEM images of MH samples (a)MH-1 (b)MH-2 (c)MH-3 (d)MH-4



[10]。因此,当材料达到生成自由基的温度,燃烧 体系中增值大量活泼的羟基游离基。氧的存在使 碳氢化合物游离基分解,又形成新的羟基游离 基,如此循环使燃烧反应不断进行下去,只要降 低羟基游离基的浓度或切断氧的供应,则可达到 阻燃的目的,这也是极限氧指数可以反映材料阻 燃性能的原理所在。而氡氧化镁主要通过三种途 径提高高聚物阻燃性能:一是受热分解生成氧化 镁和水,并吸收热量降低高聚物的实际温度,从 而抑制高聚物分解和释放可燃性气体。其次生成 的金属氧化物(MgO)又是良好的耐火材料,可以 帮助提高高聚物抵抗火焰的能力,同时覆盖于高 聚物表面,起到隔绝空气阻止燃烧的目的。最后 氢氧化镁还可以影响高聚物的分解温度,也就是 可以改变引发自由基反应温度,在下一节 TG-DTG 分析中将针对性地讨论这一问题。图 4 给出了四种高填充 MH/PP 复合材料和纯 PP 的极 限氧指数情况,由图可知,相比较与纯 PP,氢氧 化镁的填充提高了 PP 的阻燃性能,氧指数从 16.9 %提高到26%左右。

从图 4 可知,随着氢氧化镁颗粒尺寸的增加, MH/PP 极限氧指数呈现先减小后逐渐增大的趋势。从氢氧化镁分解释放出水降温的角度分析,



图 3 MH/PP 复合材料 SEM 图 Fig.3 SEM images of MH/PP samples (a) MH-1/PP (b) MH-2/PP (c) MH-3/PP (d) MH-4/PP



小尺寸氢氧化镁比表面积大,表面性质活泼,可能更易促进 PP 高温下自由基反应,在受热分解过程中更 容易分解产生水汽以降低温度,因此 MH-1 填充具有相对较高的极限氧指数。同时 MH-1 样品粒径分布 集中在 50~200 nm,介于纳米级和亚微米级之间,存在纳米阻燃效果,氧指数相对提高。从分解产物的 角度看,氢氧化镁受热生成的 MgO 还能保持原来的晶型结构,所以大尺寸氢氧化镁受热分解的大而厚的 MgO 层是很好的绝热体,与高分子分解产生的残炭形成致密的碳化隔热层,覆盖于高聚物表面,起到隔 绝空气的效果;相反,小尺寸氢氧化镁受热分解的 MgO 及所形成的碳化层容易形成多孔结构,可燃物可 以通过炭层的孔进入燃烧区,因而不能达到很好的阻燃效果。因此当氢氧化镁颗粒尺寸大于 350nm,随 着尺寸进一步增加,氧指数又会进一步增加。

3.4 热稳定性分析

图 5 为纯 PP 和 MH/PP 复合材料在空气中的 TG-DTG 曲线,由图 5 可知,纯 PP 在 441.3℃开始分解, 475.1℃完全分解,分解残余量 7%。与纯 PP 相比,复合材料分解 TG 曲线均存在两个失重过程,320~450 ℃左右是由于氢氧化镁受热分解产生水蒸气失重的过程,440~490℃左右是复合材料中 PP 热分解失重过 程,最终分解残余量约 35%,这表明各 MH/PP 样品实际填充量较为一致。PP 中添加氢氧化镁阻燃剂使 复合材料热分解区间变宽,并且分解速率变慢,说明氢氧化镁可以减缓材料受热分解,提高其热稳定性。

从图 5 中还可知,氢氧化镁粒径尺寸不同时,MH/PP 热分解行为表现出一定差异。当小尺寸的 MH-1 填充 PP 时,相比较于纯 PP,复合材料的起始分解温度明显提前,分解温度峰值提前了 20℃,文献[12] 中也有类似结果。纳米氢氧化镁的阻燃作用主要发生在固体降解区外层阻止可燃物的产生^[11],但对预燃 区和固体降解区的作用很小,因此小尺寸的氢氧化镁特殊阻燃行为源于材料表面分解过程,尺寸小的氢 氧化镁由于比表面积较大,表面比较活泼,可以在较低的温度下受热分解产生水和 MgO,这与氧指数分 析相一致;其次小尺寸氢氧化镁(150 nm)可能会与 PP 发生较强相互作用,从而导致 PP 分子长链发生变化,加速了其在高温下的自由基反应,因而使复合材料分解温度提前。而随着氢氧化镁颗粒粒径尺寸的增大,复合材料最终分解温度又会增加,当平均粒径在 1500 nm 的 MH-4 填充的复合材料热稳定性最好,与纯 PP 相比较,其分解温度提高了 15℃。



图 5 MH/PP 复合材料的 TG-DTG 曲线 Fig.5 TG-DTG curves of MH/PP composites

3.5 机械性能分析

表2给出MH/PP复合材料样品的机 械性能数据,可以看出高填充量的氢氧 化镁添加到 PP 基材中使材料机械性能 遭到不同程度的破坏,其中断裂伸长率 和抗冲击强度影响最大。如50%的MH-1

Table 2 Mechanical properties of MH/PP composites				
Samples	Tensile strength / MPa	Elongation at break/ %	Elastic modulus / MPa	Impact strength $/ kJ \cdot m^{-2}$
Pure PP	32.43	95.93	1114.4	9.54
MH-1/PP	21.95	3.94	1108.3	4.95
MH-2/PP	22.46	17.14	1329.6	8.24
MH-3/PP	23.05	21.26	1533.3	9.34
MH-4/PP	22.80	22.77	1216.9	3.99

表 2 MH/PP 复合材料力学性能

添加到 PP 中,断裂伸长率从 95.93%下降至 3.94%;抗冲击强度从 9.54 kJ·m⁻²下降至 4.95 kJ·m⁻²。因此,结合阻燃性能分析,高填充量下 MH/PP 复合材料阻燃性能的提高和机械性能的恶化形成一对矛盾,如何在相同条件下使氢氧化镁阻燃材料的阻燃性能和机械性能均得到提高,是人们一直致力研究的问题^[1,12]。

同时,氢氧化镁粒径大小不仅影响 MH/PP 复合材料的阻燃性能,而且引起材料机械性能的变化更加 明显。如表 2 随着阻燃剂粒径的增加,MH/PP 复合材料断裂伸长率逐渐增大,粒径在 1500 nm 时增至最 大值 22.77%。拉伸强度、弹性模量和抗冲击强度在一定范围内逐渐增强,粒径在 800 nm 时增至最大值, 拉伸强度、弹性模量和抗冲击强度分别为 23.05 MPa、1533.3 MPa 和 9.34 kJ·m⁻²。然而氢氧化镁粒径超 过一定范围,复合材料上述机械性能开始下降,MH-4/PP 复合材料拉伸强度、弹性模量和抗冲击强度分 别下降至 22.80 MPa、1216.9 MPa 和 3.985 kJ·m⁻²。

氢氧化镁表面具有很强的极性,结合 SEM 和 XRD 分析,氢氧化镁粒径越大,比表面积就越小,其 表面能下降,比小颗粒氢氧化镁更容易与非极性高分子材料相容^[9],因此在一定范围内拉伸强度、弹性 模量和抗冲击强度随粒径增大而增强。文献^[13~15]报道,纳米材料加入到聚合物基体中具有特殊的理化和 机械性能,纳米片状氢氧化镁加入到聚丙烯基体中后可以起到一定的补强作用^[16],具有非金属合金增强 效果。但是氢氧化镁尺寸超过一定范围,可能由于颗粒很大,复合材料承受外力时容易产生空隙或裂纹, 导致出现应力集中,材料结构更容易发生变化而使力学性能下降,因此不具备小尺寸颗粒对材料的增强 作用。这表明虽然高填充量氢氧化镁在 PP 中使材料机械性能恶化,但在相同条件下其存在一适宜粒径, 在此粒径大小范围内机械性能破坏程度最小。

4 结 论

在高填充量下,尺寸不同的氢氧化镁样品均能在 PP 中高度分散,氢氧化镁的添加能使 MH/PP 复合 材料阻燃性能提高,但是材料机械性能遭到破坏。同时氢氧化镁尺寸大小对材料的阻燃性能和各种机械 性能有较大影响。其中具有 800 nm 尺寸的 MH-3 填充对 PP 机械性能破坏最小;颗粒尺寸分布在 150 nm 和大于 800 nm 的氢氧化镁表现出较好的阻燃性能。因此,在现有的加工成型条件下,片状氢氧化镁在 800 nm 左右存在一最适宜粒径,使其填充 PP 复合材料综合性能达到最佳。

参考文献:

- Rothon R N, Hornsby P R. Flame retardant effects of magnesium hydroxide [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54(2): 383-385.
- [2] JIA Xiu-wei(贾修伟). Nanometer Flame Retardant Materials(纳米阻燃材料) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学 工业出版社), 2005. 209-210.
- [3] XIANG Lan(向兰), JIN Yong-cheng(金永成), JIN Yong(金涌). Study on the growth of magnesium hydroxide crystals(氢氧化镁的 结晶习性研究) [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2003, 19(8): 838-842.
- [4] Jianping Lv, Longzhen Qiu, Baojun Qu et al. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267(3-4): 676-684.
- [5] ZHENG Min-zhu(郑敏珠), LU Han-feng(卢晗锋), LIU Hua-yan(刘华彦) et al. Morphology and size control of the Mg(OH)₂ crystals by different titration manner(滴定过程控制 Mg(OH)₂ 晶体粒径和形貌) [J]. Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2008, 37(5): 1249-1254.
- [6] Huang H H, Tian M, Liu L et al. Effect of particle size on flame retardancy of Mg(OH)₂-filled ethylene vinyl acetate copolymer composites [J]. Journal of Applied Polymer Science. 2006, 100(6): 4461-4469.
- [7] Zhang Q, Tian M, Wu YP *et al.* Effect of particle size on the properties of Mg(OH)₂-filled rubber composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(6): 2341-2346.
- [8] ZHENG Min-Zhu(郑敏珠). Control Morphology of Mg(OH)₂ in Flame-retardance and Its Modification(阻燃级氢氧化镁形貌控制 及表面改性) [D]. Hangzhou(杭州): Zhejiang University of Technology(浙江工业大学), 2008.
- [9] WU Hui-jun(吴会军), XIANG lan(向兰), JIN Yong-cheng(金永成). Preparation of highly-dispersed Mg(OH)₂ powders and influence factors(高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素) [J]. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2004, 19(5): 1181-1185.
- [10] AN Jun(安军), LIU You-xi(刘佑习). Flame-retarding of thermoplastic statisfied polyester plastic(热塑性饱和聚酯塑料的阻燃) [J]. Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1996, 12(3): 12-17.
- [11] Wilson O C, Olorunyolemi T, Jaworski A *et al*. Surface and interfacial properties of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposites [J]. Applied Clay Science, 1999, 15(12): 266-279.
- [12] Weil E D, Lewin M, Lin H S. Enhanced flame retardancy of polypropylene with magnesium hydroxide, melamine and novolac [J]. Journal of Fire Sciences, 1998, 16(5): 383-404.
- [13] Wang Z Y, Han E H, Ke W. Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradeation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(9): 1937-1947.
- [14] Shang S W, Williams J W, Söderholm K J M. Work of adhesion influence on the rheological properties of silica filled polymer composites [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(17): 4323-4334.
- [15] LIU Li-hua(刘立华), CHEN Jian-ming(陈建铭), SONG Yun-hua(宋云华). Application of nano-sized magnesium hydroxide flame retardant in flexible PVC(纳米氢氧化镁阻燃剂在软质 PVC 中的应用研究) [J]. J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学工程学 报), 2004, 18(3): 339-343.
- [16] Tai C M, Li R K Y. Studies on the impact fracture behaviour of flame retardant polymeric material [J]. Materials& Design, 2001, 22(1): 15-19.