

表面改性氢氧化镁阻燃聚丙烯的研究进展

刘愚潇¹, 金 静^{2*}, 舒中俊², 卢林刚³

(1. 中国人民武装警察部队学院研究生部, 廊坊 065000; 2. 中国人民武装警察部队学院消防工程系, 廊坊 065000; 3. 中国人民武装警察部队学院科研部, 廊坊 065000)

摘要:聚丙烯是综合性能良好的五大通用塑料之一,但是其易燃的特点限制了其在很多领域的应用。氢氧化镁(MH)作为一种环境友好型的无机阻燃剂,常被用于阻燃聚丙烯,但是未经改性的 MH 极性高,易团聚,与基体的相容性差,难以在聚合物基体中均匀分散,在导致阻燃效率低的同时,对复合材料的力学性能也有很大的负面影响,为提高 MH 在聚合物基体中的界面相容性,往往需要对 MH 进行表面改性。本文总结了近几年来以表面化学改性、表面接枝改性、微胶囊化改性三种方法改性的 MH 阻燃聚丙烯的研究进展,并对其下一步的研究方向进行了展望。

关键词:氢氧化镁; 表面改性; 阻燃; 聚丙烯

引言

聚丙烯(PP)是一种综合性能良好的通用高分子材料,具有易加工、抗腐蚀、低成本等优势,被广泛应用于汽车、家电、电线电缆及建筑等行业。一般工业生产的聚丙烯树脂主要以等规聚丙烯(*i*PP)为主,*i*PP 是一种高结晶的高立体定向性的热塑性树脂,其分子中的甲基分布在主链的同一侧,分子因结构规整度高而容易结晶,因此具有良好的抗热性能,熔点相对较高,但是与聚乙烯相比,其独特的分子结构及螺旋状晶体会导致其分子链更易受光和热而氧化降解,其燃烧过程中产生的熔融滴落物又会扩大火势的蔓延,因此对其进行阻燃改性是十分必要的^[1,2]。金属氢氧化镁(MH)阻燃剂因具有价格低廉,分解温度高,同时兼具阻燃、消烟、填充三大功能,无毒无二次污染,且易于与其他组分产生阻燃协同效应等优势,在阻燃高聚物方面得到广泛的应用^[3~5]。根据《2012—2015 年中国氢氧化镁市场分析报告》的数据显示,随着环保意识的增强,国外无机阻燃剂的应用量不断增大,其中美国、西欧、日本的无机阻燃剂消费量分别占阻燃剂总消费量的 60%、50%、64%,根据国外资料显示,西方发达国家 MH 阻燃剂消费量约占无机阻燃剂消费量的 30%以上。目前我国生产阻燃级 MH 的技术不够成熟,产品档次较低,主要依靠进口。就其阻燃机理,MH 属于添加型阻燃剂,主要是在气相和凝聚相中起阻燃作用,在聚合物降解时,MH 阻燃剂分解吸热并产生大量的水蒸气,降低聚合物的表面温度,同时它们分解产生氧化镁覆盖于聚合物的表面形成炭层,阻止凝聚相和气相界面之间的热量和物质的传递,从而起到阻燃作用,而且氧化镁又具有较大的表面积,可吸收烟和小分子可燃物,具有良好的抑烟性能^[6,7]。但是 MH 的表面极性高,与聚合物的相容性差,阻燃效率低,对其进行表面改性,能够赋予其亲油性能,改善其在聚合物基体中的分散,从而提高复合材料的综合性能^[8~10]。目前常用的表面改性方法包括表面化学改性、表面接枝改性及微胶囊化改性。

1 表面化学改性

表面化学改性是指通过无机粒子表面与表面改性剂之间的物理化学吸附作用或化学反应,改变粒子

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.07.003

收稿:2016-10-26;修回:2017-03-30;

基金项目:国家自然科学基金重点项目(21472241),河北省自然科学基金项目(B2015507044);

作者简介:刘愚潇(1992—),女,在读硕士,主要研究方向为消防功能材料,E-mail:m15369609110@163.com;

* 通讯联系人,金静(1986—),女,讲师,主要研究方向为高分子改性,E-mail:jinj@iccas.ac.cn.

的表面结构和状态,从而达到表面改性目的的一种处理方法^[11]。MH 的常用改性剂主要有表面活性剂、偶联剂和硅油等。表面活性剂主要分为阴离子、阳离子、两性离子和非离子表面活性剂等几种,其中适合于改性 MH 的一种是具有“双亲结构”的是阴离子表面活性剂(如高级脂肪酸及其对应的盐、磷酸酯等),其分子链一端是非极性的亲油基团,另一端的极性亲水基团可在水中解离生成亲水性阴离子,并与表面带正电荷的 MH 颗粒形成吸附作用(也有研究认为是产生了离子键^[12]);另一种是在水中不会发生解离但能较好地溶解于水和有机溶剂中的非离子表面活性剂(如聚氧乙烯型、多元醇型),其亲水基团主要由具有一定数量的含氧基团(如羟基和聚氧乙烯链)构成。而偶联剂(如硅烷偶联剂与钛酸酯偶联剂)也具有“双亲结构”,但与阴离子表面活性剂不同的是,其亲水端的反应官能团能与 MH 表面的羟基发生反应,形成化学键合。

对 MH 进行表面化学改性,能改善 PP/MH 复合材料的阻燃性能和力学性能,使得复合材料的氧指数(LOI)和冲击强度得到不同程度的提高^[13,14],但不同类型改性剂的改性效果各不相同。Chen 等^[15,16]分别对比了硅烷偶联剂与硅油、钛酸酯偶联剂与硬脂酸锌对 MH 的表面改性效果及改性后的 MH 阻燃 PP 复合材料的阻燃性能和力学性能,发现四种表面改性剂都能提高 MH 与 PP 的相容性,改善 MH 颗粒在 PP 基体中的分散(如图 1、2 所示)。与硅油相比,硅烷偶联剂能使得 MH 在 PP 中更好地分散,从而更好地提高复合材料的阻燃性能和热稳定性;当 PP/MH/硅烷偶联剂的质量配比为 100/100/2 时,复合材料的 LOI 可由未经改性前的 28.2%提高至 29.6%,热分解温度可由 272.1℃提高到 300.1℃,另外在改性剂用量较少(<2phr)时,硅烷偶联剂改性的复合材料的力学性能明显优于硅油,而当用量较多(>2phr)时,硅油改性的复合材料的力学性能会优于硅烷偶联剂;与硬脂酸锌相比,钛酸酯偶联剂能使复合材料获得更高的 LOI,当 PP/MH/钛酸酯的质量配比为 100/100/2 时,复合材料的 LOI 可由未经改性前的 28.2%提高至 30.2%。Hideko 等^[12]分别利用月桂酸(DA)和十二烷基磷酸酯(DP)对 MH 进行表面改性,对比分析了不同 PP/MH 体系的界面结构与宏观性能之间的关系,发现 PP/MH-DA 和 PP/MH-DP 复合材料的连续性较 PP/MH 好,认为 DA 和 DP 因强烈的离子键作用而被固定在 MH 表面,使得改性后的 MH 与 PP 基体的相容性得到了明显改善。测试结果表明,很少量的有机改性剂就能大幅提高复合材料的力学性能和阻燃性能,当在 PP/MH-DP 体系中添加 1.8%(wt)的 DP 时,复合材料的性能最好,热释放速率峰值与纯 PP 相比降低了约 39%(如图 3 所示)。

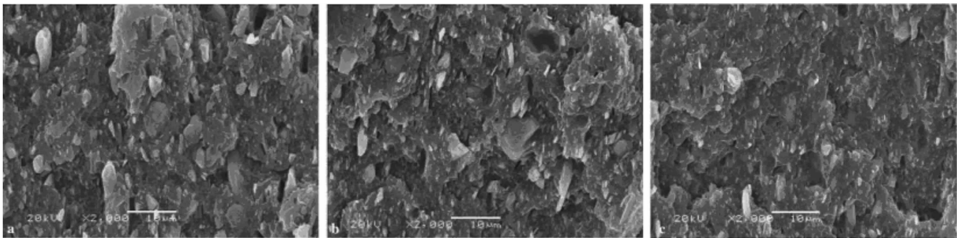


图 1 PP/MH 复合材料冲击断面 SEM 照片^[15]
(a)未改性;(b)硅烷改性;(c)硅油改性

Figure 1 SEM photos of the impact fracture surfaces of the PP/MH composites^[15]
(a)no treatment; (b) silane modified; (c) silicone oil modified

对不同类型的改性剂进行复配使用也能取得良好的改性效果。黄涛^[17]对比了硬脂酸、硬脂酸钠、硅烷偶联剂和铝酸酯偶联剂四种改性剂对 MH 改性效果,经筛选后将改性效果优良的改性剂进行两两复配再对比,结果发现,当硅烷偶联剂/硬脂酸用量为 4%(wt),其中硅烷偶联剂/硬脂酸的质量配比为 3:1 时,制得的改性 MH 效果最好,MH 平均粒径为 5.424 μ m;用该改性 MH 阻燃 PP,当其添加量为 40%(wt)时,复合材料的综合性能最好,LOI 达 26.3%,垂直燃烧等级为 UL 94 V-1 级别。

另外,MH 的制备方法也会对改性效果造成一定的影响。白俊红^[18]分别以聚乙烯醇、脂肪醇聚氧乙

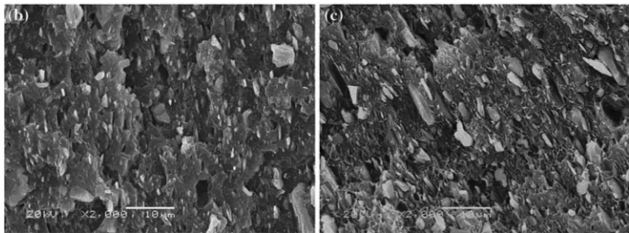


图 2 MH 粒子 SEM 照片^[16]
(a) 钛酸酯改性; (b) 硬脂酸锌改性

Figure 2 SEM photos of the impact fracture surfaces of the PP/MH composites^[16]
(a) titanate modified; (b) zinc stearate modified

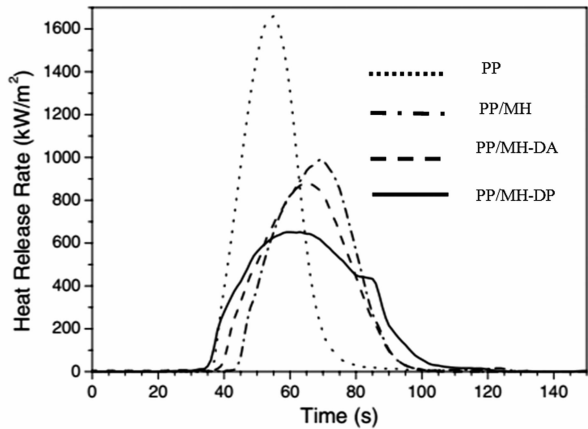


图 3 不同复合体系热释放速率曲线图^[12]
Figure 3 The HRR curves of PP/MH composites^[12]

烯醚和对乙酰氨基酚为表面改性剂,采用直接沉淀法和超重力法,分别制备了改性 MH,通过对比,优选出聚乙烯醇为最佳表面改性剂,超重力法为最优制备法。当 PP 中添加 30%(wt)以超重力法制备的聚乙烯醇改性 MH 时,PP/MH 复合材料的 LOI 可由未改性前的 24.0%提高至 29.3%,而拉伸强度可由 29.25MPa 提高至 30.12MPa。一方面,由超重力法制备的 MH 粒度小且分布较窄,在 PP 基体中能均匀分散,从而使阻燃性能得到较大的改善;另一方面,改性后 MH 的表面亲水性减弱,亲油性增强,使得其在 PP 中的分散性和界面相容性均得到改善,从而在保证其阻燃效果的同时降低 MH 对力学性能的恶化程度。

过渡金属化合物常被用于催化许多有机反应如氧化脱氢和酯化反应,有研究利用其催化成炭的性能将其应用于膨胀阻燃 PP 体系^[19,20],取得了良好的协同效应。Sheng 等^[21]将硝酸铜作为特殊的表面改性剂,通过浸渍法首次将其引入到 MH 表面,硝酸铜在 MH 表面原位生成金属氧化物催化剂,在炭层的形成过程中,催化促进 PP 分子链参与反应,使得残炭量提高(如图 4 所示)。测试结果表明,当添加 0.2%(wt)的硝酸铜时,即可使复合材料的 LOI 由未添加前的 29.6%提高到 34.2%,UL 94 达到 V-0 级别, HRR 由 187kW/m²降至 155kW/m²。

虽然用低分子量的表面活性剂和偶联剂改性 MH 的方法被研究者所普遍采纳,但有研究发现,这些低分子量的化合物会从 PP/MH 复合材料的内部迁移至外表面,从而导致复合材料的力学性能被恶化,同时其表面将发生局部炭化或膨胀现象^[22]。

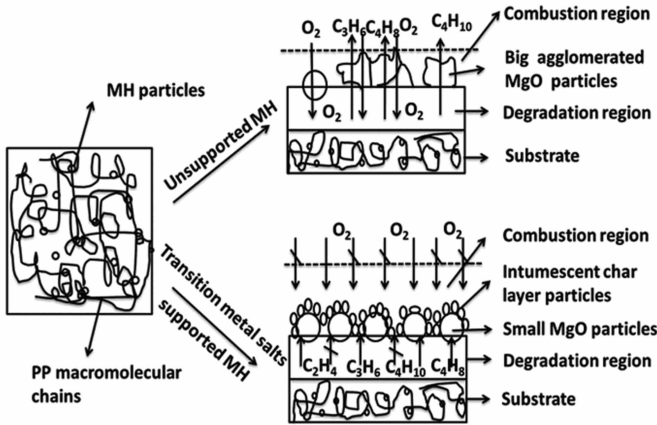


图 4 硝酸镧对 PP/MH 复合材料的阻燃机理^[21]

Figure 4 Flame-retarding mechanism of the transition metal lanthanum nitrate containing PP/MH composites^[21]

2 表面接枝改性

表面接枝技术是通过化学键的方式使得一种外来物质黏附于另一种基体物质之上的过程。接枝大分子表面改性剂(具有更好的界面稳定性)可以有效解决低分子量的表面改性剂存在的迁移问题,改善无机填料在 PP 基体中的分散,从而提高复合材料的力学性能和加工性能^[22],但是不具备阻燃基团的改性剂又会恶化复合材料的阻燃性能^[15],对此,研究采用具有阻燃基团的有机物对 MH 进行接枝改性,在增强 MH 表面亲油性的同时,协同增强复合材料的阻燃性能。

Chen 等^[22]制备了具有阻燃性的含磷聚合物(α -苯乙烯磷酸与苯乙烯共聚物)以接枝改性 MH,结果发现,该改性 MH 能够明显改善 PP 的综合性能,且其阻燃性能、力学性能和热稳定性均优于以硬脂酸镁改性 MH 阻燃 PP 复合材料的性能;含磷聚合物改性 MH 的粒径可随改性剂主链上磷酸基团比重的增大和改性剂添加量的增加而减小,而 MH 的粒径越小,复合材料体现出的综合性能越好。当改性剂主链上磷酸基团比重最大,改性剂添加量达 7%(wt)(占 MH 的质量配比)时,复合材料的 LOI 可由硬脂酸镁改性剂改性得到的 27.5% 提高至 30.7%,拉伸强度可由 18.3MPa 提高到 24.4MPa,初始分解温度可由 330℃ 提高至 392℃。改性 MH 粒径越小,其在 PP 基体中的分散越好(如图 5 所示),同时,小粒径的 MH 粒子还能阻碍 PP 链节的移动,减缓热量和气体的交换,抑制复合材料的分解和燃烧过程,从而提高复合材料的力学和阻燃性能。

韩忆等^[23]将有机磷系阻燃剂 DOPO 与无机 MH 通过硅烷偶联剂进行接枝,得到 D-MH 复合型阻燃剂,其化学结构示意图如图 6 所示。结果表明,PP/D-MH 体系的阻燃性能较 PP/MH 体系有显著提高,一方面是由于对 MH 进行的有机化接枝反应提高了 MH 与 PP 基体的相容性,另一方面是因为复合型阻燃剂 D-MH 中的有机链段 DOPO 及硅烷偶联剂提供的 Si-O 结构发挥了催化成炭的凝聚相阻燃作用,延缓了体系的热降解过程,有效降低了材料燃烧过程中的热释放速率和总释热量;另外,PP/D-MH 体系的力学性能较 PP/MH 体系有所改善,但由于 DOPO 的刚性分子结构与 PP 分子链缠结及相互作用效果有限,其力学性能改善效果不大。

3 微胶囊化改性

微胶囊化改性技术即包覆改性技术,采用 MH 作为芯材,有机高分子材料作为壁材,通过包覆改性形成微胶囊阻燃剂。微胶囊包覆技术与表面化学改性和表面接枝改性技术相比,优势在于形成微胶囊

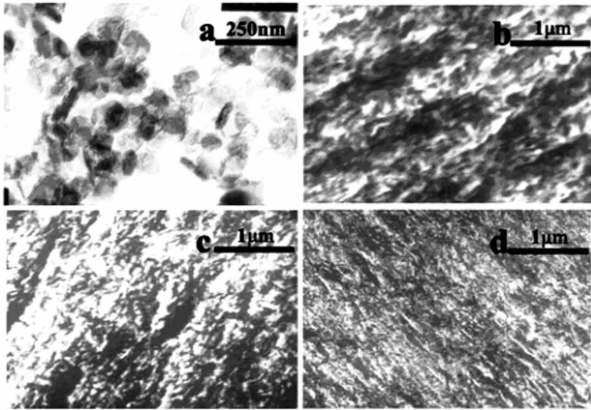


图 5 复合材料 TEM 照片^[22]

(a)PP/P0;(b)PP/P1-1;(c)PP/P2-1;(d)PP/P2-3

Figure 5 TEM photos of PP/MH composites^[22]

(a)PP/P0;(b) PP/P1-1;(c) PP/P2-1;(d) PP/P2-3

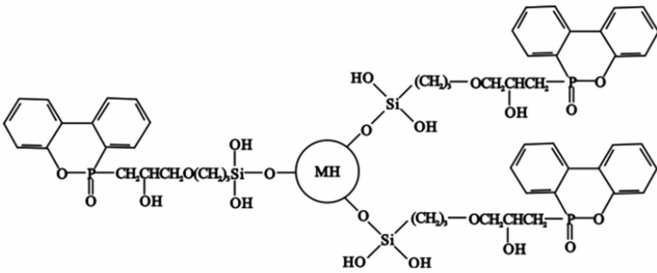


图 6 D-MH 复合型阻燃剂结构^[23]

Figure 6 The structure of D-MH compositing flame retardant^[23]

时,阻燃剂被壁材包裹,保留了本身性质,并与外界隔离,在壁材的保护下还能耐受更高的加工温度和压力,当复合材料遇火并产生高温时,壁材熔融破裂将阻燃剂释放并发挥阻燃作用;其缺点是包覆过程难度大,对实验条件要求高^[24]。

刘生鹏^[25]采用填料/乙烯基硅烷/单体原位共聚对 MH 进行表面改性,以期改善 MH 的表面性能,促进 MH 在 PP 中的分散,提高 MH 与基体之间的界面粘结性能。第一步是利用表面接枝改性的方法,将硅烷 γ -Mps 接枝于 MH 表面,生成乙烯化 MH(MMH),MMH 提高了无机粒子表面的亲油性,有利于与表面活性剂形成稳定的胶束;第二步是将 MMH 与单体原位乳液进行原位共聚合反应,乳化剂的增溶作用使得单体进入胶束,在引发剂的作用下,单体与 MMH 表面接枝的不饱和双键发生共聚,生成的聚合物形成壁材包裹于 MMH 表面,从而形成微胶囊结构,两步反应过程如图 7 所示。测试结果显示,经原位共聚改性后的 MMH 制备 PP/MMH 复合材料的粒子与基体的界面粘结性比 PP/MH 复合材料有所增强,冲击强度有显著的提高,而 MMH 明显提高了复合材料的 UL 94 测试等级。

Liu 等^[26]将 PP-g-MA 完全溶解于乙酸丁酯溶剂中,再将干燥的 MH 置于溶液中搅拌均匀,待乙酸丁酯完全蒸发,制备出 PP-g-MA 包覆 MH,PP-g-MA 一端的马来酸酐基团与可 MH 的羟基基团发生反应,另一端是与 PP 基体相同的 PP 链接,这使得改性后的 MH 颗粒在 PP 中有了更好的兼容性和分散性。对比发现,将 PP-g-MA 作为表面接枝改性剂制备的 PP/改性 MH 复合材料,比将其作为增容剂直接与 PP/MH 共混制备出的 PP/MH/PP-g-MA 复合材料能起到更好的分散效果,测试结果表明,被 PP-g-MA 包覆的 MH 显著改善了阻燃复合材料的阻燃性能和力学性能,当改性 MH 添加量为 55%(wt)(其

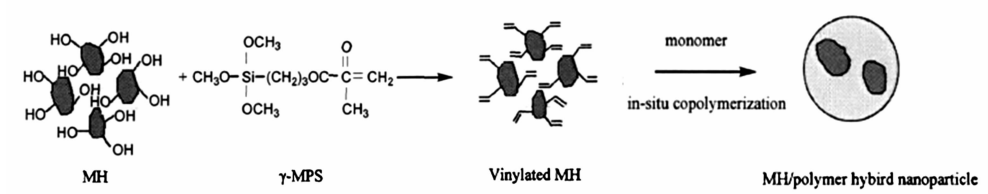


图 7 硅烷接枝改性与原位共聚合反应过程^[25]

Figure 7 The process of the grafting modification and in-situ copolymerization^[25]

中 PP-g-MA 添加量占 MH 的 3%(wt))时,复合材料的 UL 94 测试等级可由直接加入 MH 与 PP-g-MA 时的 V-1 级提高到 V-0 级,拉伸强度可由 27.2MPa 提高至 31.3MPa,初始分解温度相差不大。此外,随着改性 MH 中 PP-g-MA 含量的增加,复合材料的拉伸强度也逐渐增加,当其添加量为 9%(wt)时,拉伸强度可达 33.2MPa。

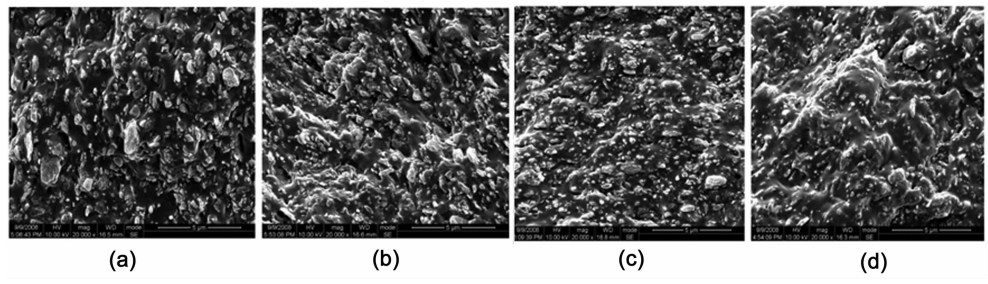


图 8 复合材料的 SEM 照片^[26]

(a) PP/MH, (b) PP/MH/PP-g-MA, (c) 3%(wt) PP-g-MA 包覆 PP/MH, (d) 9%(wt) PP-g-MA 包覆 PP/MH

Figure 8 SEM photos of PP/MH composites^[26]

(a) PP/MH, (b) PP/MH/PP-g-MA, (c) PP/MH encapsulated by 3%(wt) PP-g-MA,
(d) PP/MH encapsulated by 9%(wt) PP-g-MA

4 结语

几种不同的表面改性手段都能改善 MH 粒子的表面性质,大大提高其与 PP 基体的相容性,从而提高阻燃 PP 的综合性能,但是对应的阻燃效果还是各有优劣。目前最常用的改性方法还是表面化学改性法,但是表面改性剂本身对阻燃无益,而表面接枝改性法则能引入具有阻燃效果的基团,与 MH 共同起到协效阻燃的作用;微胶囊包覆技术在阻燃领域虽已得到广泛应用,但是将 MH 作为芯材来阻燃聚丙烯的研究还是相对较少;此外,还有一些新型的表面改性手段,如层层自组装等方法应用于改性 MH 阻燃 PP 方面的研究还是比较少见。同时,现有研究中关于不同种类改性方法之间改性效果的对比及作用机理的探讨也还不够完善。为此,寻找更为高效的改性 MH 阻燃体系,不断加强对不同改性方法、不同改性剂和各反应官能团与 MH 颗粒之间的作用机理的探讨,深化对体系阻燃机理的研究,以获得综合性能良好、具有工业应用价值的高性能 PP 将成为未来的发展方向。

参考文献:

[1] Liu Y, Li J, Wang Q. J Compos Mater, 2007, 41(41): 1995~2003.
[2] Chen X L, Yu J, Luo Z, Guo S, He M, Zhou Z. Polym Adv Technol, 2011, 22(5): 657~663.
[3] Suppakarn N, Jarukumjorn K. Comp, Part B: Eng, 2009, 40(7): 613~618.
[4] Suihkonen R, Nevalainen K, Orell O, Honkanen M, Tang L, Zhang H J. Mater Sci, 2012, 47(3): 1480~1488.
[5] Cao H, Zheng H, Yin J, Lu Y, Wu S, Wu X. J Phys Chem C, 2010, 114(41): 17362~17368.

- [6] Tang H, Zhou X B, Liu X L. *Proced Eng*, 2013, 52(52): 336~341.
- [7] Sain M, Park S H, Suhara F, Law S. *Polym Degrad Stab*, 2004, 83(2): 363~367.
- [8] Huang K Y, Fu K S. *Sci Technol Adv Mater*, 2016, 11(4): 1~8.
- [9] G KICKELBICK. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 83~114.
- [10] Zhang S W, Zhou S X, Yuming W A, Wu L M. *Langmuir: Acs J Surf Coll*, 2005, 21(6): 2124~2128.
- [11] Wang S, Ward R S, Tian Y, Jiang X, Mccrea K, Curtin S. *US*, US9255176. 2016.
- [12] Hideko T O, Mai S, Yasunari I. *J Macromol Sci, Part-B: Phys*, 2011, 50: 463~483.
- [13] 张现军. 聚丙烯/氢氧化镁/POE 三元无卤阻燃复合材料的研究. 山西:中北大学硕士学位论文, 2010.
- [14] 解竹柏. 国外塑料, 2014, 32(3):38~41.
- [15] Chen X, Jie Y, Guo S. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(5): 4943~4951.
- [16] Chen X, Yu J, Guo S, Lu S, Luo Z, He M. *J Mater Sci*, 2009, 44(5):1324~1332.
- [17] 黄涛. 氢氧化镁阻燃剂的表面改性及在聚丙烯中的应用研究. 上海:华东理工大学硕士学位论文, 2015.
- [18] 白俊红. 改性超细氢氧化镁阻燃剂的制备. 山西:中北大学硕士学位论文, 2014.
- [19] Wu N, Ding C, Yang R. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95(12): 2589~2595.
- [20] Su X, Yi Y, Tao J, Qi H. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97(11): 2128~2135.
- [21] Sheng Y, Li P, Chen Y. *Adv Polym Technol*, 2014, 33(S1).
- [22] Chen D, Zheng Q, Liu F, Xu K, Chen M. *J Therm Compos Mater*, 2010, 23(2): 175~192.
- [23] 韩忆, 吕高鹏, 刘渊, 王琪. 塑料工业, 2013, 41(5): 30~32.
- [24] 武海虹, 路绍琰, 张文燕, 宋达, 郝晓翠, 王俐聪. 应用化工, 2016, 45(6): 1175~1180.
- [25] 刘生鹏. 聚丙烯/氢氧化镁复合材料的改性、微结构与性能. 湖北:华中科技大学博士学位论文, 2009.
- [26] Liu M F, Wang Q, Liu Y. *Polym Plast Technol Eng*, 2010, 49: 367~372.

View on Progress of Surface Modification of Magnesium Hydroxide in Flame Retardant Polypropylene

LIU Yu-xiao¹, JIN Jing^{2*}, SHU Zhong-jun², LU Lin-gang³

(1. *Graduate Faculty, Chinese People'S Armed Police Froces Academy, Langfang 065000, China;*

2. *Department of Fire Investigation, Chinese People'S Armed Police Froces Academy, Langfang 065000, China;*

3. *Department of Scientific Research, Chinese People'S Armed Police Froces Academy, Langfang 065000, China)*

Abstract: Polypropylene is one of the five general plastics, which has a good comprehensive performance. However, its poor flame retardancy restricts its further applications. As a type of environmentally friendly inorganic flame retardant, magnesium hydroxide (MH) is extensively applied in flame retardant polypropylene, but the strongly polar MH flame retardant leads to the poor compatibility between MH particles and the polymer matrix, as well as the poor dispersion of MH in polymer matrix, which not only results in the low flame retardant efficiency, but also brings severe negative influences to the mechanical properties of composites. To Improve the interface compatibility between flame retardant particles and polymer matrix, it is essential to change the surface performance of filler. This paper presents a summary of the main advances in different methods of surface modification for MH in flame retardant polypropylene in recent years, including the surface chemical modification, surface grafting modification and microencapsulation. The trends of future developments of the surface modification of MH in flame retardant polypropylene composites have been proposed based on this view.

Key words: Magnesium hydroxide; Surface modification; Flame retardant; Polypropylene