

改性纳米氢氧化镁/微囊红磷无卤阻燃 HDPE 的研究

陈 一, 刘石刚, 肖澄月, 张 静, 刘文勇

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 株洲 412000)

摘要:通过熔融共混制备了高密度聚乙烯(HDPE)/湿法表面改性纳米氢氧化镁(MH)/微囊红磷(MRP)无卤阻燃复合材料,研究了原料配比及表面改性对体系性能的影响。得出结论:湿法改性 MH 有效地将偶联剂附在 MH 上,但也使得粒子尺寸略微增大。通过 SEM 观察发现表面改性有利于阻燃剂在树脂中的分散。加入 MRP 和 MH 产生协同效应,有效地提高了体系的阻燃性,且对力学性能影响有限。HDPE/MH/MRP 质量比为 100/50/7.5 时可得到很好的阻燃效果和力学性能。

关键词:高密度聚乙烯;纳米氢氧化镁;微囊红磷;表面改性;阻燃性

引言

HDPE 是应用最为广泛的通用塑料,因其良好的机械性能、介电性能、耐热耐寒及耐化学性能被应用于制作管材、电线电缆、注射制品等重要的生产生活用品。因其阻燃性差,各种阻燃剂在其中的运用被广泛研究。氢氧化镁(MH)是近年来研发的一种新型无公害无机阻燃剂,具有分解温度高、热稳定性好等优点,并特别适合于加工温度较高的聚合物,且价格便宜,被广泛应用于聚合物阻燃^[1,2]。但其阻燃效率较低,在聚合物中的添加量通常在 60%以上,且与聚合物的相容性较差,分散不均^[3,4],会大幅度恶化材料的力学性能和流变性。为了改善 MH 在聚合物中的分散性,提高阻燃复合材料的性能,有研究证明粒径小的纳米 MH 可较大程度提高体系的阻燃和力学性能^[5],但由于其粒子小,易团聚。通过对 MH 的表面处理,可以改善其在聚合物基体中的分散性,提高复合材料的性能。表面改性主要又分为干法和湿法两种,干法即直接高速混合,湿法改性则是将 MH 与改性剂在溶剂中改性^[6~9]。本文采用偶联剂类如硅烷、钛酸酯等改性剂在乙醇溶剂中对纳米 MH 进行湿法改性,拟提高纳米 MH 在体系中的分散性。同时,微囊红磷作为磷系阻燃剂,在微囊化后可有效提高红磷在阻燃方面的运用^[10],而微囊红磷与氢氧化镁的复合阻燃在聚合物中的阻燃作用也有一些研究,但多集中与微米级别的 MH 的复配^[11~13],且对和改性后的纳米 MH 复配研究较少。本文将微囊红磷和改性纳米 MH 进行复配并在 HDPE 中协效阻燃,考察了其阻燃的效果和对力学性能的影响,并得到在此体系中的最佳配方。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

HDPE, 7200 注射型,台湾台塑;纳米氢氧化镁,粒径小于 50nm 上东凯利隆化工;钛酸酯, KH560 硅烷偶联剂,株洲风华化工;微囊红磷,湘潭大学高科技有限公司; SJ-GH 高速混合机,青岛浩赛特塑料机械有限公司; 7200 注射型,台湾台塑;CTE-35 双螺杆挤出机, HTF90WE 注塑机,宁波海天集团股份有限公司; Nicolet 380 型红外光谱仪,塞默飞世尔公司; SH5706 氧指数仪,广东信禾公司;万能力学测试仪器,深圳三思公司; D8 Advance 型 X-衍射仪,德国布鲁克公司; S-3000N 型扫描电镜,日本日立公司。

1.2 HDPE 无卤复合阻燃体系的制备

项目来源:湖南省教育厅基金项目(10C0598);湖南工业大学大学生创新性项目(HDPE 的无卤阻燃性能研究);

作者简介:陈一(1982—),男,汉族,硕士,讲师,主要从事高分子材料的合成与改性、纤维材料的合成和高分子无卤阻燃的研究。E-mail: yiyue514@yahoo.com.cn; Tel: 139733296600.

以无水乙醇为溶剂将纳米 MH 配成质量分数为 7%~10%的浆料置于乳化机内,升温至 60℃,后分别向乳化器中缓慢加入质量为 MH 的 3%的表面改性剂硅烷偶联剂及钛酸酯,加热至 75℃,反应 4h。将产物抽滤后静置 0.5h,最后将产品放到干燥箱中于 110℃干燥 8h。以一定配比将改性纳米 MH、MRP 与经充分干燥的 HDPE 混合,并投入高速混合机中混合均匀,后投入双螺杆挤出机挤出造粒,再经注塑机注塑样条待测。

1.3 测试与表征

湿法表面改性 MH 由红外光谱仪和 X-衍射仪进行表征;燃烧性能中垂直燃烧按 GB/T 2408-1996 进行测试;氧指数所用实验标准为 GB/T 2406-93;力学性能中缺口冲击强度测试根据 GB/T 1843-96 进行。拉伸和断裂伸长按标准 GB/T 2490-2000 进行测试。表面形态通过 SEM 观察喷金断面。

2 结果与分析

2.1 湿法表面改性 MH 的结构表征

为了提高纳米填充料和微囊红磷在树脂中的相容性,将纳米 MH 通过质量分数为 3%硅烷和钛酸酯进行湿法改性后,通过红外光谱和 X 衍射进行表征,如图 1、2 所示。从图 1 的红外光谱图可见,湿法改性后的纳米 MH 除在 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ CH_2 和 CH_3 的 C—H 伸缩峰外,其余基本和未改性的纳米 MH 一致,并未再显示出强烈的硅烷和钛酸酯的特征峰,这种情况和用干法高速共混改性基本一致,一方面说明表面改性剂在纳米 MH 表面进行了包覆,另一方面说明较小量的改性剂即使在有溶剂的湿法改性下也未堆积并在表面使红外光谱出现明显吸收。图 2 为不同改性 MH 的 X 衍射图谱,由图可见, MH 的各特征晶面如 001、101 等特征面均未发生明显位移,这说明晶形并未发生明显改变。而其特征峰的强度发生了变化,改性后 001 晶面衍射强度大幅增加,这说明极性弱的 001 晶面较极性强的 101 晶面暴露更多,纳米 MH 的表面极性有所削弱,改性效果明显。同时,依据 Debye-Scherrer 公式即 $D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算可得晶粒尺寸。其中, D_{hkl} 为沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径, k 为 Scherrer 常数, λ 为入射 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角($^\circ$), β 为衍射峰的半高峰宽(rad)。表 1 为通过该公式计算出来的分别改性而得的 MH 的粒径。由表 1 可见,纳米 MH 经湿法改性后,不同晶面所计算的晶粒平均粒径略微增大,这说明湿法改性时由于溶剂存在,在将纳米粒子被表面改性剂包覆时产生一定程度团聚,但总体而言仍处于纳米范围内。

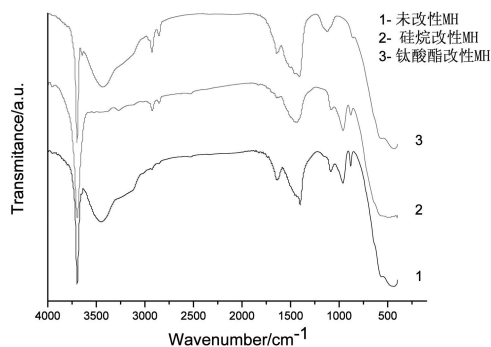


图 1 纳米 MH 的红外光谱

Figure 1 IR pattern of different nano-MH

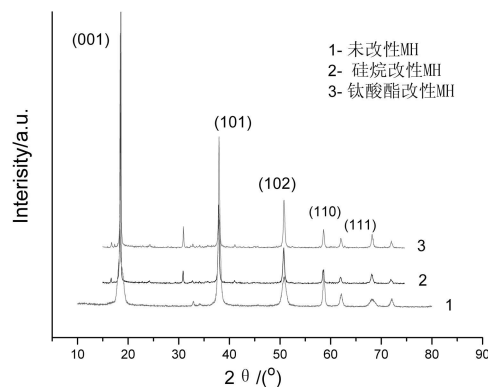


图 2 纳米 MH 的 X 衍射谱

Figure 2 XRD pattern of different nano-MH

2.2 湿法表面改性对 HDPE/MH/MRP 体系性能的影响

由于纳米 MH 在填充料中是主要成分,MRP 用量较少,所以我们主要对 MH 进行改性并考察其对 HDPE/MH/MRP 体系的影响。表 2 为不同改性剂对体系阻燃性能和力学性能的影响。从表中可见,通过对 MH 进行湿法表面改性后体系的阻燃性和力学性能均有较大提高。这是由于偶联剂的存在使纳米粒子可以在基体树脂中更好地分散,防止纳米粒子的凝聚。图 3 分别为改性前和两种改性剂改性后的扫

描电镜图片。由图可见,未改性的复合体系的切片表面可明显看到填充剂的聚集,个别地方还有较大的粒子存在,极大地影响了复合体系的性能,而经过表面改性的复合体系表面平整,未看出有明显的粒子团聚,说明纳米粒子在体系中较好地分散。通过数据比较,发现钛酸酯改性较硅烷改性氧指数略低,而冲击强度和断裂伸长率较高,在下文配方中 MH 均采用钛酸酯进行表面改性。

表 1 Debye-Scherrer 公式计算的氢氧化镁晶粒尺寸

Table 1 Size of MH particles obtained from its XRD pattern estimated by Scherrer equation					
衍射角/(°)	米勒指数(hkl)	计算的晶粒尺寸/(nm)			
		未改性	硅烷改性	钛酸酯改性	
9.3	001	17.66	72.38	79.47	
19.0	101	55.39	55.39	63.91	
25.4	102	14.99	51.14	48.30	
29.3	110	45.17	50.20	50.19	
31.1	111	35.28	36.69	30.58	

表 2 表面改性对 HDPE/MH/MRP 体系的影响

Table 2 The influence of surface modification on HDPE/ME/MRP composites					
100 份 HDPE+50 份 MH+10 份 MRP	垂直燃烧 等级	氧指数/ %	冲击强度/ (KJ/m ²)	拉伸强度/ (MPa)	断裂伸长率/ (%)
未改性	FV-2	26.1	22.6	17.9	204.3
3%硅烷改性	FV-0	29.4	26.4	19.3	284.6
3%钛酸酯改性	FV-0	29.2	27.7	19.6	313.6

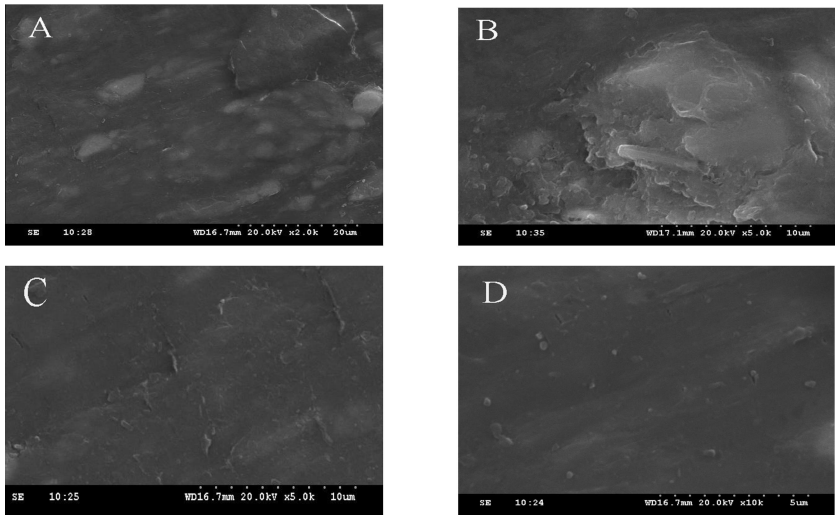


图 3 HDPE/MH/MRP 复合材料切片表面扫描电镜照片
(A,B 为未改性体系,C 为硅烷改性,D 为钛酸酯改性)

Figure 3 Pictures of the surface of HDPE/MH/MRP slice taken by SEM
(A,B: no modification, C: modified by silane, D: modified by titanate

2.3 HDPE/MH/MRP 复合材料配比对阻燃性的影响

HDPE/MH/MRP 复合材料配方对燃烧性能的影响主要通过氧指数和垂直燃烧等级进行研究。图 4 和表 3 分别为不同改性 MH 用量下 MRP 的用量对体系燃烧性的影响。复合材料均为 HDPE100 份,

MH 采用钛酸酯改性。由图 4 可以得出,在 40、50、60 份 MH 下,红磷用量的增加均提高了体系的氧指数,但幅度不大。50 份 MH 和 7.5 份 MRP 氧指数既可达到 27。通过表 3 可见,50 份 MH 和 10 份 MRP 可达到垂直燃烧等级 FV-0 级,基本不燃,但一定程度发烟。而降低 MH 的量至 40 份时,即使加大 MRP 用量,体系阻燃性能仍然不佳,这是因为红磷会燃烧,过多反影响阻燃性能。综合比较,发现 50 份 MH 10 份 MRP 的阻燃性要好于 80 MH 的阻燃性,这说明 MH 和 MRP 起到了协同的效果。这是因在燃烧时红磷先被氧化,再吸收 MH 受热放出的水后水化成磷酸,磷酸可进一步脱水生成偏磷酸,进而聚合生成聚偏磷酸,在可燃性碳化物表面上形成玻璃状物质覆盖于聚合物表面,抑制燃烧。所以,我们确定较好的阻燃配方为 100 份 HDPE 中添加 50 份纳米 MH 和 7.5~10 份 MRP。

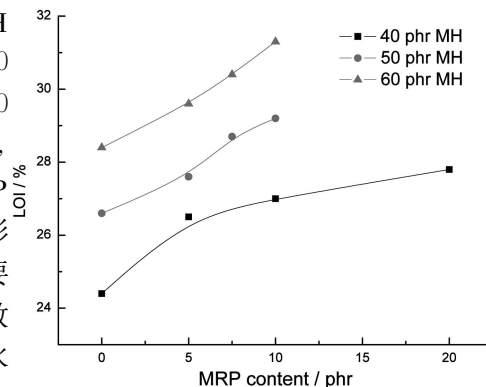


图 4 MRP 添加量对 HDPE/MH/MRP 氧指数的影响

Figure 4 Influence of MRP content on the LOI of HDPE/MH/MRP

表 3 HDPE/MH/MRP 复合体系的垂直燃烧等级和现象

Table 3 The vertical burning behavior and phenomena of HDPE/MH/MRP composites in burning

样品(份)	垂直燃烧等级	燃烧现象说明
40 /50/60 份 MH	FV-2/ FV-2/ FV-2	不易熄,有熔滴
60 份 MH +5/7.5/10 份 MRP	FV-0/ FV-0/ FV-0	基本不燃,或迅速熄灭,无熔滴,但随 MRP 增加烟量增加,10 份时烟量较大
50 份 MH +5/7.5/10 份 MRP	FV-1/ FV-0/ FV-0	难燃自熄,少量样品前期出现熔滴,红磷 10 份后基本不燃,但烟大
40 份 MH +5/10/20 份 MRP	低于 FV-2/低于 FV-2/ FV-2	红磷少时可燃,大块熔滴掉下。红磷量多后会自熄,但烟量很大

(所有配方中 HDPE 均为 100 份)

2.4 HDPE/MH/MRP 复合材料配比对力学性能的影响

表 4 为配比对体系冲击和拉伸性能的影响。由表可见,随填充物份数的增加,体系的强度和断裂伸长率呈明显下降趋势,拉伸强度的下降幅度较小,这是因为纳米 MH 是刚性粒子所致。观察 MH 和 MRP 分别对力学性能的影响发现,两者的增加均对体系的力学性能造成一定影响。综合上节配比对阻燃性的研究,HDPE/MH/MRP 为 100/50/7.5 时,阻燃性能要远好于添加 60 份 MH 的复合材料,而力学性能也不低于纯添加 MH 的材料。所以可以认为 MH/MRP 阻燃体系起到了协效阻燃的效果,且对力学性能影响不大。如需进一步提高复合材料的力学性能,则需进一步改善 MRP 粒子在体系中的分散程度。

表 4 HDPE/MH/MRP 复合体系的力学性能

Table 4 The mechanical properties of HDPE/MH/MRP composites

样品/(份)	冲击强度/(KJ/m ²)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
40 /50/60 份 MH	38.2/33.1/28.3	23.6/21.3/18.7	432.8/389.5/332.3
60 份 MH +5/7.5/10 份 MRP	27.4/25.6/24.1	18.9/18.3/17.9	309.6/285.1/246.3
50 份 MH +5/7.5/10 份 MRP	30.8/28.6/27.7	21.7/20.4/19.6	346.9/334.7/313.6
40 份 MH +5/10/20 份 MRP	36.7/35.6/32.3	23.1/21.8/19.4	427.8/389.4/331.4

(所有配方中 HDPE 均为 100 份)

3 结论

(1)湿法改性 MH 有效的将偶联剂附在 MH 上,但也使得粒子尺寸略微增大。通过 SEM 观察得出

表面改性有利于阻燃剂在树脂中的分散。硅烷偶联剂和钛酸酯 MH 进行湿法表面改性的效果基本相似;

(2) HDPE/MH/MRP 复合体系中, MH 和 MRP 产生协同阻燃效应, 有效地提高了体系阻燃性, 但对力学性能仍产生一定影响;

(3) HDPE/MH/MRP 为 100/50/7.5 时复合材料垂直燃烧等级达到 FV-0 级, 氧指数为 28.7, 其力学性能较达到同等阻燃性的纯 MH 阻燃体系有较大提高。

参考文献:

- [1] 瞿保钧, 陈伟. 功能高分子学报, 2002, 3; 361~367.
- [2] 杨华明, 周灿伟, 李云龙, 杨武国, 杜春芳. 中国非金属矿工业导刊, 2004, 5; 81~84.
- [3] 吴伟明, 高岩, 张燕芬, 彭小红. 塑料工业, 2008, 6(36), 210~212.
- [4] 高世双, 刘敏江. 上海塑料, 2000, 12 (4); 15~16.
- [5] 姚佳良, 彭红瑞, 张志煜. 青岛科技大学学报, 2003, 24(2); 142~145.
- [6] Sándor K, Péter A, Györgi M. Macromol Symp, 2003, 202; 235~243.
- [7] 陈晓浪, 于杰, 郭少云, 曹新鑫, 薛涛, 胡智. 高分子材料与工程, 2006, 22(5); 170~173.
- [8] Chen X L, Yu J, Guo S Y, Liu S J, Luo Z, He M. J Mater Sci, 2009, 44; 1324~1332.
- [9] 李俊, 唐国翌. 化工矿物与加工, 2008, 8; 31~34.
- [10] 郭建兵, 徐定红, 秦军, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(4); 40~42.
- [11] 王正洲, 瞿保钧, 范维澄, 胡源, 沈效峰, 绍宗龙. 火灾科学, 2001, 10(2); 72~75.
- [12] 殷锦捷, 姜军, 屈晓莉. 塑料助剂, 2009, 1; 43~46.
- [13] Laoutid F, Ferry L, Lopez Cuesta J M. Polym Degrad Stab, 2003, 82(2); 357~363.

Study on the Non-halogen Flame Retardancy of Modified Nano-sized $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / Microencapsulized Red Phosphorus in HDPE

CHEN Yi, LIU Shi-gang, XIAO Cheng-yue, ZHANG Jing, LIU Wen-yong

(Key Laboratory of New Material and Technology for Packaging,
Hunan University of Technology, Zhuzhou 412000, China)

Abstract: HDPE/ nano-magnesium hydroxide (MH) surface modified in solvent / microencapsulized red phosphorus (MRP) non-halogen flame-retarded composites was prepared by meltblending. The influence of the ratio of material, surface modification on properties of composites was studied. The results showed; the surface modification for MH in solvent makes the modifiers adhere to the surface of MH, the particles size increase slightly. The pictures taken by SEM shows that the surface modification is propitious to the dispersing of flame retardant in resin. Adding MRP to MH bring synergistic effect in improving the flame retardancy, the influence on mechanical properties is un conspicuous. When the ratio of HDPE/MH/MRP is 100/50/7.5, the composites own good flame-retardant and mechanical properties.

Key words: HDPE; Nano-magnesium hydroxide; Microencapsulized red phosphorus; Surface modification; Flame retardancy