DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.01.008

氢氧化镁阻燃剂的改性及其对聚丙烯热分解行为和机械力学性能的影响

邢 丹[1] 刘立华[2*]

(1.青岛科技大学海洋科学与生物工程学院,山东 青岛 266042; 2.唐山师范学院化学系,河北 唐山 063000)

摘 要

采用硬脂酸对氢氧化镁阻燃剂进行表面改性,考察了改性剂用量、改性时间和改性温度等因素对粉体改性效果的影响,并通过测定活化指数、吸油值、透光率等性能测试对改性结果进行表征,确定最佳改性工艺条件.对改性前后的氢氧化镁粉体进行红外光谱测定.将氢氧化镁与聚丙烯混合压板制成氢氧化镁/聚丙烯复合材料,测试复合材料和纯聚丙烯的热失重(TG),通过测试拉伸强度和冲击强度,考察了改性前后氢氧化镁对复合材料的机械力学性能的影响.实验结果表明:最佳改性条件为改性时间为90 min,改性温度为80 ℃,改性剂用量为4%;通过红外谱图对比可看出改性剂已很好的键合在氢氧化镁粉体表面上;通过纯聚丙烯和复合材料的TG对比,聚丙烯的热分解温度从290 ℃升高到380 ℃,比纯聚丙烯升高了90 ℃;改性氢氧化镁的添加虽降低了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,但复合材料的冲击强度由2.09 kJ·m^{-2}上升到3.23 kJ·m^{-2},比纯聚丙烯提高了54.55%.

关键词: 氢氧化镁;表面改性;聚丙烯;机械力学性能;表征
中图分类号: TQ132.2

0 引 言

聚丙烯具有密度小、电绝缘性能优异和化学药品耐腐蚀性良好等优点[1],被广泛应用于通信电缆的绝缘、电器外壳、航空、石油化工、煤矿和交通等各个领域.但聚丙烯的氧指数只有18左右,因此极易燃烧,且燃烧速率快,发热量高,并伴有熔滴现象,容易引起火灾,故限制了它的应用范围和功能发展[2-3].为提高聚丙烯的阻燃性能,需加入大量的阻燃剂才有效果,一般采用卤系、磷系或无机类阻燃剂等.

$Mg(OH)_2$属于环保型无机阻燃剂[4].阻燃机理为(1)分解产生的水通过汽化,吸收潜热,从而降低材料燃烧温度;(2)产生的水蒸气稀释了氧气的浓度;(3)分解产生的氧化镁熔点高,是良好的耐火材料[5].由于氢氧化镁分解过程中不排放有害物质,与同类无机阻燃剂相比,它是一种绿色环保型高效抑烟阻燃剂[6].氢氧化镁无机阻燃剂的众多优点,越来越受到人们的关注,但由于氢氧化镁是一种表面极性很强的无机化合物,具有"亲水疏油"的性质,直接添加到聚丙烯中的分散性和相容性差,影响复合材料的加工性能[7],导致材料表面"起酸"、生白斑或失去光泽,因此要对$Mg(OH)_2$进行表面改性[8].

$Mg(OH)_2$表面改性的方法一般包括湿法改性和干法改性[9].干法改性工艺简单,效果不太理想;湿法改性的效果较好,但成本较高.实验采用硬脂酸对$Mg(OH)_2$进行湿法表面改性,研究了改性时间、改性温度和改性剂用量对氢氧化镁改性效果的影响,并用吸油值、活化指数、黏度等对改性结果进行表征,从而确定最佳改性工艺条件.对改性前后的氢氧化镁红外谱图分析,确定改性剂与氢氧化镁的作用机理.将改性前后的氢氧化镁添加到聚丙烯中,制得复合材料,测复合材料和纯聚丙烯的热失重,确定$Mg(OH)_2$对聚丙烯热分解行为的影响.通过测定拉伸强度和冲击强度,确定$Mg(OH)_2$的添加量对聚丙烯机械力学性能的影响.

收稿日期: 2018-03-28

* **通信作者:** liulihuayxy@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验部分

1.1 实验药品与设备

硬脂酸,氢氧化镁,无水乙醇,邻苯二甲酸二丁酯,以上均为分析纯;聚丙烯,液体石蜡,以上均为化学纯.

722S 可见分光光度计;TENSOR37 型红外光谱仪;TGA4000 热失重仪;KT887S 微机控制电子万能测试机;XJU-22 悬臂梁冲击试验机;QLB350 压片机;WZY-240 万能制样机;JJ-1 精密增力电动搅拌器;R2140 电子分析天平;GZX-9070MBE 电热恒温鼓风干燥箱;ZH-2B 玻璃恒温水浴;SHB-IVA 循环水式多用真空泵;标准检验筛;KQ-250E 超声波清洗器;SK-16 双辊开炼机.

1.2 实验方法

1.2.1 氢氧化镁的改性

称取 20 g 氢氧化镁粉体,制成质量分数为 10% 的浆料于三口烧瓶中,加热至一定的温度.称取一定量的硬脂酸,并用无水乙醇稀释,在恒温搅拌的条件下,滴加硬脂酸于浆料中.恒温搅拌一定时间后,进行洗涤过滤,于 110 ℃烘干 24 h.

1.2.2 氢氧化镁/聚丙烯复合材料的制备

分别将改性前后的 $Mg(OH)_2$ 和聚丙烯在190 ℃下用双辊筒炼塑机熔融共混均匀.将混合物用压片机硫化压板,即制得复合材料氢氧化镁/聚丙烯样板.

1.3 实验流程

1.3.1 氢氧化镁的改性工艺流程

氢氧化镁改性的工艺流程示意图如图 1 所示.

1.3.2 复合材料的制备工艺流程[10]

复合材料制备及表征的流程示意图如图 2 所示.

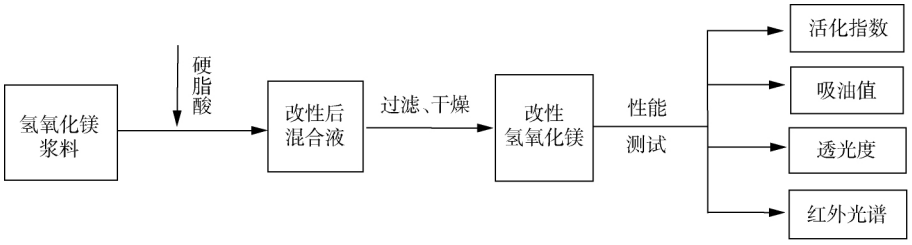


图 1 氢氧化镁的改性流程

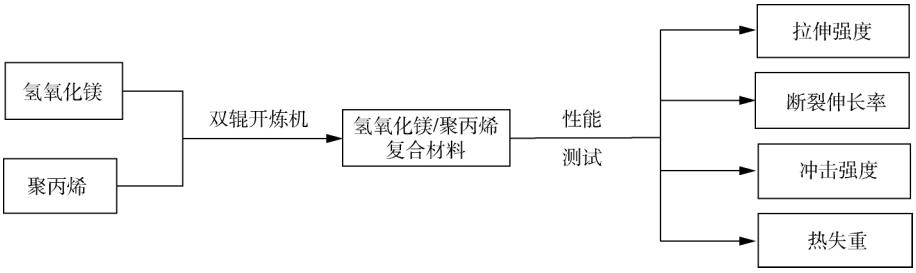


图 2 复合材料的制备及表征流程

1.4 表征及性能测试

1.4.1 改性氢氧化镁的表征

1) 活化指数

称量 1 g 的氢氧化镁,用去离子水搅拌溶解,充分搅拌 90 s 后静置 1 h.将浮于水面上的粉体抽滤,并在 110 ℃下将其烘干 24 h,称重.

$$\text{活化指数}=\frac{\text{漂浮的质量}}{\text{加入的总质量}}\times 100\%$$

未改性的氢氧化镁在水中极易聚沉;改性后的 $Mg(OH)_2$ 表面包覆了一层有机物,疏水性能较强,不易沉降,改性效果较好.

2) 吸油值

将邻苯二甲酸二辛酯(DOP)慢慢滴加到 1g 的 $Mg(OH)_2$ 粉体中,用调墨刀研压,搓成小球而不散落,计算吸油值.

$$\text{吸油值}=\frac{\text{DOP 的质量}}{\text{加入的粉体质量}}\times 100\%$$

吸油值与颗粒间的空隙及表面物化性能和比表面积有关,可用来表征改性效果[11].若颗粒较分散,粒子间的空隙就会越小,吸油值会降低,改性效果较好;否则的话,吸油值就越大,改性效果就越差.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3) 透光率[12]

称取 0.5 g 氢氧化镁粉体，加入 25 mL 的液体石蜡，超声分散 10 min，静置，取上层的悬浊液，用 722S 分光光度计测定透光率.粉体在石蜡中分散的越好，溶液就越浑浊，透光率就会越小，因此透光率可以用来表征改性效果.

1.4.2　红外光谱[13]

红外吸收光谱具有明显的特征性，是对物质进行定性和结构研究的重要依据.测试时取 1 mg 样品粉末和 100 mg 左右干燥的 KBr 粉体放入玛瑙研钵内研磨混匀，压片，在 TENSOR37 型红外光谱仪上进行红外光谱测试，测试条件为: 分辨率 4 cm^{-1}，波数范围 4 000~400 cm^{-1}，扫描速度 10 kHz.

1.4.3　热失重(TG)测试

采用 TGA4000 进行热失重分析测试，称取 10 mg 样品粉末放入坩埚中，参比样为 α-氧化铝，控制升温速率为 6 K/min，终止温度为 400 ℃，炉内气氛空气气氛.

1.4.4　复合材料的表征及性能测试

1) 拉伸强度是指材料产生最大均匀塑料变形的应力.测试时拉伸样条按 GB/T1040—2006 用万能制样机制成哑铃型的标准样条，在万能材料试验机上测定其拉伸强度和断裂伸长率.

2) 冲击强度

冲击强度是试样在冲击载荷 P 的作用下折断或折裂时单位截面积所吸收的能量.测试时拉伸样条按 GB/T1843—2008 用万能制样机制成有 V 形缺口的标准样条，在万能材料试验机上测定其拉冲击强度.

2　结果与讨论

2.1　氢氧化镁改性工艺条件的确定

2.1.1　改性时间

控制改性剂用量为 5%，控制改性温度为 70 ℃时，改变改性时间分别为 30、60、90、120 和 150 min，考察改性时间对氢氧化镁粉体改性效果的影响.

1) 改性时间对活化指数的影响如图 3 所示.由图 3 可知，在 90 min 以前，活化指数呈上升趋势; 当改性时间为 90 min，活化指数达到最大值，为 93.05%; 再延长反应时间，活化指数反而呈下降趋势.这表明: 改性时间少于 90 min 时，反应未进行完全; 改性时间为 90 min 时，改性剂硬脂酸与氢氧化镁已充分接触，反应完全; 而当改性时间超过90 min 时，吸附在氢氧化镁表面的硬脂酸由于剧烈搅拌而部分脱离氢氧化镁表面，导致活化指数下降.故改性时间应控制为 90 min.

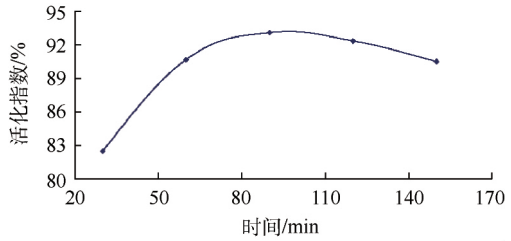


图 3　改性时间对活化指数的影响

2) 改性时间与吸油值之间的关系如图 4 所示.由图 4 可知，改性时间少于 90 min，粉体的吸油值随改性时间的延长而减小; 当改性时间为 90 min 时，吸油值有最小值，为 50.05%.改性时间多于 90 min 时，吸油值有所增大.这是因为随着时间的延长，硬脂酸对氢氧化镁的吸附会有所增加，降低其团聚，减小颗粒间的空隙，表面积减小，吸油值降低.但当时间超过 90 min 时，吸附在氢氧化镁表面的硬脂酸由于剧烈搅拌而部分脱落，团聚现象增强，吸油值升高.故确定改性时间应为 90 min.

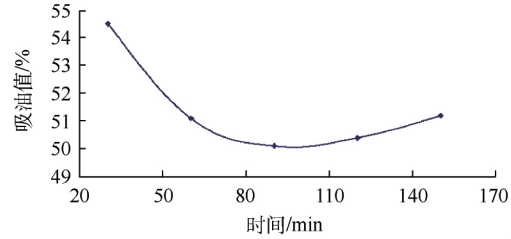


图 4　改性时间对吸油值的影响

3) 改性时间对透光率的影响如图 5 所示.图 5 表明，时间少于 90 min 时，氢氧化镁粉体的透光率随改性时间的增加而减小.当时间为 100 min 时，透光率达到最小值 60.3%，再延长改性时间，透光率增加.主要原因是硬脂酸在氢氧化镁表面的包覆量随着时间的延长而增加，表面为非极性的粉体所占比重增加，根据相似相溶原理，非极性粉体溶在石蜡中的比例增加，溶液越浑浊，透光率越小.当达到最大包覆量后再延长改性时间，硬脂酸对的包覆量会由于剧烈搅拌而有所降低，溶在石蜡中的比例降低，透光率增大.故改性时间应选在 100 min 左右为宜.

考虑改性时间对活化指数、吸油值、透光率的影响，确定改性时间为 90 min.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

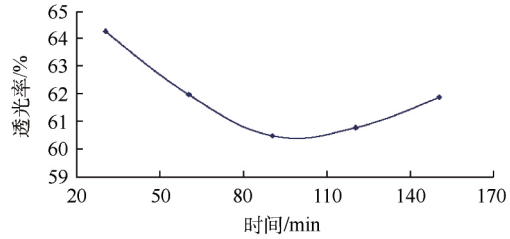


图 5 改性时间对透光率的影响

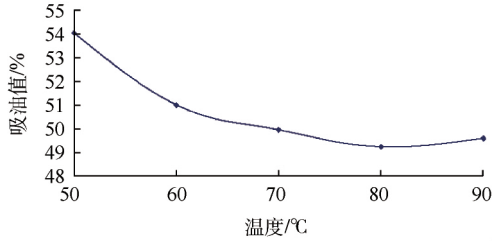


图 7 改性温度对吸油值的影响

2.1.2 改性温度的确定

控制改性剂用量为 5%,控制改性时间为90 min 时,改变温度为 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃和 90 ℃,考察温度对氢氧化镁粉体改性效果的影响.

1) 改性温度对活化指数的影响如图 6 所示.由图 6 可知,在一定的改性温度内,氢氧化镁粉体的活化指数随温度的升高而增大,当达到 80 ℃时,活化指数有最大值,为 96.8%,继续升高温度,活化指数减小.这主要是因为温度较低时,硬脂酸未完全溶解(硬脂酸的熔点为 69.6 ℃),反应不能进行完全.达到 70 ℃时,溶解的硬脂酸未完全吸附在氢氧化镁粉体上,当达到 80 ℃时有最大的包覆量.继续升高温度,吸附在氢氧化镁表面的硬脂酸会发生部分解吸,导致活化指数下降.故改性温度应为 80 ℃.

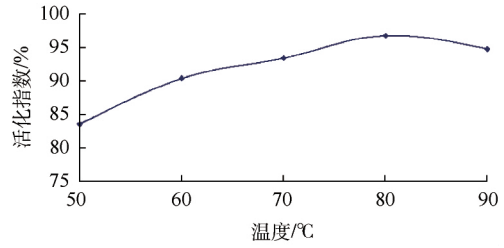


图 6 改性温度对活化指数的影响

2) 改性温度对吸油值的影响如图 7 所示.由图 7 中的数据可以看出,在一定的温度范围内,氢氧化镁粉体的吸油值随温度升高而降低,当改性温度为 80 ℃时,吸油值有最小值,为 49.24%,继续升高温度,吸油值增大.吸油值越小,粉体颗粒间空隙越小,表面极性越小,改性效果越显著,故改性温度应为 80 ℃.

3) 改性温度对透光率的影响如图 8 所示.由图 8 可以看出,在一定的温度范围内,氢氧化镁粉体的透光率随温度升高而降低,当改性温度为 80 ℃时,透光率有最小值,为 58.9%,继续升高温度,透光率增大.透光率越小,氢氧化镁粉体在液体石蜡中分散的越均匀,改性效果越好.

考察了改性温度对活化指数、吸油值和透光率的影响,最终确定改性的最佳的温度为 80 ℃.

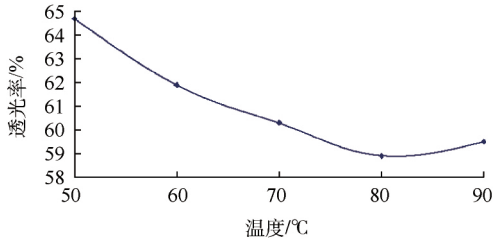


图 8 改性温度对透光率的影响

2.1.3 改性剂用量

当改性时间为 90 min,改性温度为 70 ℃时,控制改性剂用量分别为 2%、3%、4%、5%和 6%.考察改性剂用量对氢氧化镁粉体改性效果的影响.

1) 改性剂用量对活化指数的影响如图 9 所示.由图 9 中的曲线趋势可知,未改性 $Mg(OH)_2$ 的活化指数为 0.随着硬脂酸用量的增加,活化指数随之增加.当硬脂酸用量为 4%时,活化指数有最大值,为 94.03%.继续增加改性剂用量,活化指数基本不变.这是因为改性剂用量较少时,硬脂酸不能完全包覆氢氧化镁,粉体改性未完全.当改性剂用量为 4%时,活化指数有最大值,此时硬脂酸对氢氧化镁有最大的单分子层包覆量.继续增加改性剂的用量,可形成多分子层吸附,部分最外层的硬脂酸的极性基团向外呈亲水性,粉体的疏水性减弱,活化指数减小.故改性剂用量应为 4%.

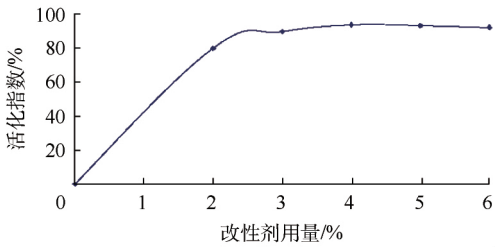


图 9 改性剂用量对活化指数的影响

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2) 改性剂用量对吸油值的影响如图 10 所示.由图 10 中的曲线趋势可以看出,未改性的氢氧化镁的吸油值为 65.3%,改性氢氧化镁粉体的吸油值随着改性剂用量的增加而明显降低,在改性剂用量为 4%时有最小值,为 49.68%.因未改性的氢氧化镁粉体易团聚,颗粒间空隙大,对 DOP 无效吸收较严重,而改性粉体空隙小,对 DOP 的无效吸收减弱,所以吸油值变小.改性剂用量超过 4%后,改性效果减弱,吸油值略有增大.故改性剂用量为 4%.

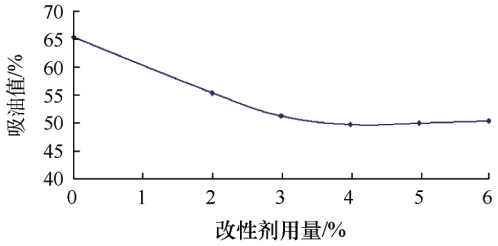


图 10　改性剂用量对吸油值的影响

3) 改性剂用量对透光率的影响如图 11 所示.由图 11 可知,未改性的氢氧化镁粉体在液体石蜡中分散性不好,易沉降,改性后的氢氧化镁粉体在液体石蜡中分散性好,溶液浑浊,透光率小,其中在改性剂用量为 4%时透光率有最小值,为 60.2%,此时的改性效果最好.故改性剂用量为 4%.

综合考虑改性剂用量对活化指数、吸油值和透光率的影响,确定改性剂用量为 4%.

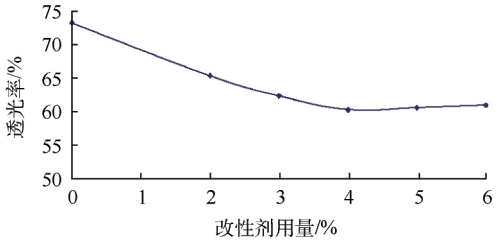


图 11　改性剂用量对透光率的影响

2.2　红外光谱的测定

氢氧化镁改性之前和改性之后的红外吸收光谱如图 12 和 13 所示.对比图 12 和 13 可发现改性氢氧化镁的图谱中,在 2 919 和 2 851 cm^{-1}处出现了 C—H 键的吸收峰,这些新的特征吸收峰表明硬脂酸在氢氧化镁表面发生化学吸附,形成了化学键,属于化学吸附.

2.3　氢氧化镁/聚丙烯复合材料的热分解行为

将纯的聚丙烯和加入改性氢氧化镁的复合材料分别进行热失重分析测试,结果参见图 14 和图 15.

图 14 中纯聚丙烯开始分解的温度为 290 ℃,且分解到 450 ℃时几乎无剩余量,而图 15 中添加改性氢氧化镁的聚丙烯开始分解的温度为 380 ℃,比纯聚丙烯的分解温度升高了 90 ℃,且分解到最后时还有 18%左右的剩余量,这体现了氢氧化镁具有很好的阻燃性能.添加的氢氧化镁热分解温度是 340 ℃,分解生成的水分蒸发吸热,减慢了聚丙烯温度升高的速率,延缓了聚丙烯的分解速率,生成的水

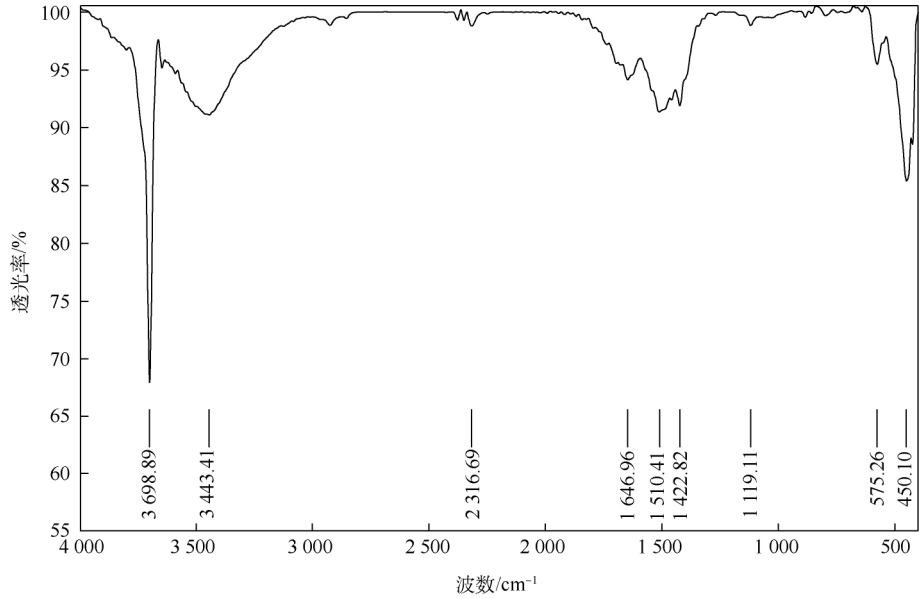


图 12　改性前的氢氧化镁的红外光谱

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

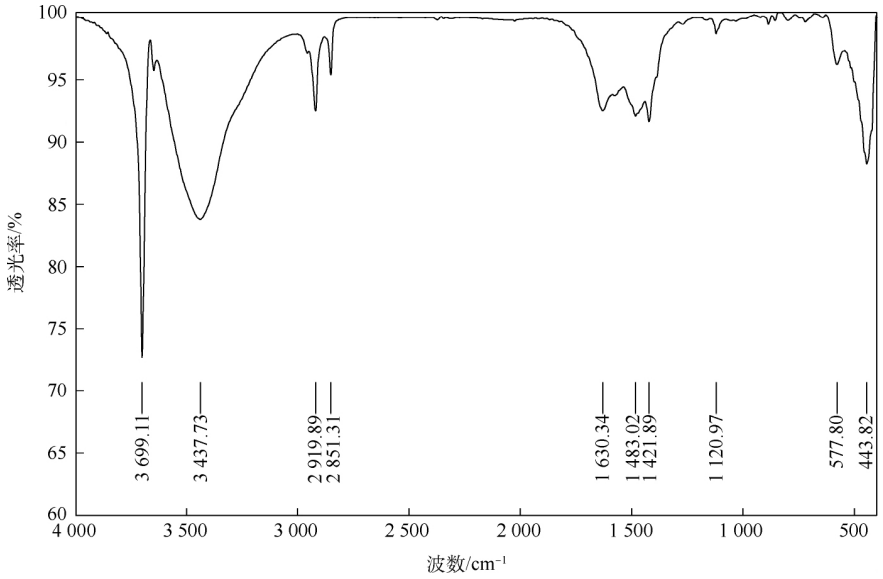


图 13 改性后氢氧化镁的红外光谱

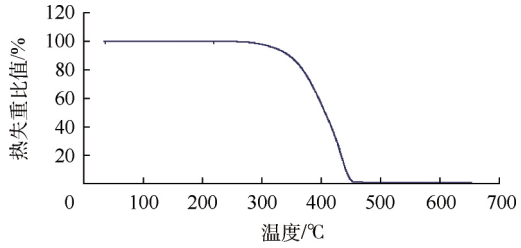


图 14 聚丙烯的 TG 曲线

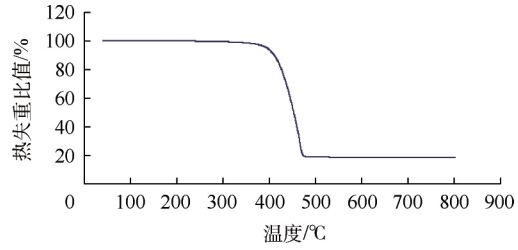


图 15 氢氧化镁/聚丙烯复合材料的 TG 曲线

蒸气稀释了氧气的浓度,使燃烧难以进行; 分解生成的氧化镁熔点极高,覆盖在聚丙烯表面,降低了聚丙烯燃烧的几率.故添加改性氢氧化镁能阻止或延缓聚丙烯材料的热分解行为,使其具有更好的热稳定性.

2.4 氢氧化镁/聚丙烯复合材料的机械力学性能

我们对纯的聚丙烯和添加了改性氢氧化镁的聚丙烯分别作了拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度的测试,并将测试结果进行了对比,结果参见表 1.

由表 1 可以看出,改性氢氧化镁的添加虽然降低了聚丙烯的拉伸强度和断裂伸长率,但改性氢氧化镁的加入增强了聚丙烯的冲击强度.

表 1 氢氧化镁/聚丙烯复合材料的机械力学性能

名称	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/kJ·m^{-2}
纯聚丙烯	32.53	228.27	2.09
氢氧化镁/聚丙烯复合材料	23.60	26.37	3.23

3 结 论

本研究结果显示:

(1) 改性后氢氧化镁的活化指数变大,吸油值减小,透光率减小.氢氧化镁的最佳改性条件是: 改性温度为80 ℃,改性时间为 90 min,改性剂用量为 4%.

(2) 红外谱图分析表明硬脂酸很好地键合在氢氧化镁粉体表面.

(3) 纯聚丙烯的热分解温度为 290 ℃,添加氢氧化镁的氢氧化镁/聚丙烯复合材料的热分解温度为380 ℃,其热分解温度升高了 90 ℃.

(4) 改性氢氧化镁的添加虽然降低了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,但冲击强度由 2.09 kJ·m^{-2} 增加到 3.23 kJ·m^{-2},提高了 54.55%.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] 刘俊，李江平. 聚丙烯的改性研究进展 [J]. 广东化工，2010，37(1)：66-67.
[2] 赵维，周文英，李国新，等. 聚丙烯用阻燃剂研究进展 [J]. 工程塑料应用，2005，33(12)：55-57.
[3] 刘立华. 氢氧化镁阻燃剂的表面改性及其在聚丙烯中的应用 [J]. 化工矿物与加工，2005 (10)：13-15.
[4] 刘立华. 软质 PVC 阻燃性能研究 [J]. 塑料科技，2010，38(8)：33-35.
[5] 安晶. 氢氧化镁填充量对聚丙烯阻燃性能的研究 [J]. 盐城工学院学报，2008，21(1)：66-68.
[6] 尹晓磊，袁建军. 氢氧化镁阻燃剂的表面改性研究进展 [J]. 天津化工，2008，22(5)：8-10.
[7] 朱磊，张翔. 改性氢氧化镁阻燃剂对聚丙烯的性能影响研究 [J]. 消防技术与产品信息，2009(7)：41-43.
[8] 刘立华. 十二烷基硫酸钠改性氢氧化镁阻燃剂的实验研究 [J]. 化工科技市场，2009，32(12)：17-20.
[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.
[10] 刘立华，刘冬莲，沈玉龙. 聚丙烯/纳米二氧化硅复合材料的制备与性能研究 [J]. 南开大学学报：自然科学版，2016，49(6)：1-7.
[11] 刘立华. 十二烷基硫酸钠改性氢氧化镁阻燃剂的实验研究 [J]. 化工科技市场，2009，32(12)：17-20.
[12] 李炜，王路明，殷文，等. 无机阻燃剂氢氧化镁的表面改性及机理研究 [J]. 无机盐工业，2009，41(1)：29-31.
[13] 刘立华. $Mg(OH)_2$ 阻燃剂的表面改性及其在软质 PVC 中的应用 [J]. 塑料科技，2010，38(2)：89-93.

Research on Modification of Magnesium Hydroxide as Flame Retardant and Its Effect on Thermal Decomposition Behavior and Mechanical Performance of Polypropylene

XING Dan[1]　LIU Lihua[2]

(1. College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao Shandong　266042;
2. Department of Chemistry, Tangshan Normal College, Tangshan Hebei　063000)

Abstract

The $Mg(OH)_2$ was modified by stearic acid in this paper, the influence of factors such as the modified temperature, the amount of modifier and the modified time were discussed. In order to obtain the best modified conditions, the activation index, oil absorption value and transmittance were tested. The infrared spectroscopy (IR) of modified $Mg(OH)_2$ and unmodified $Mg(OH)_2$ were tested in this paper. $Mg(OH)_2$ was used for mixing with polypropylene to the preparation of $Mg(OH)_2$/polypropylene composite materials. Thermogravimetry analysis (TG) was used to study the thermal decomposition behavior of pure polypropylene and $Mg(OH)_2$/polypropylene. Performance tests of the tensile strength and impact strength were used to investigate the influence of modified $Mg(OH)_2$ and unmodified $Mg(OH)_2$ on the mechanical of the composite. The experimental results showed that the optimum modification conditions as follows: the modified time was 60 min, the modified temperature was 80 ℃ and the dosage of modifier was 4%. Modifier was well bonded to the $Mg(OH)_2$ powder by IR. It was concluded that the thermal decomposition temperature of composite materials increased from 290 ℃ to 380 ℃, which was 90 ℃ higher than polypropylene. Although the addition of modified $Mg(OH)_2$ reduced the tensile strength and elongation at break, impact strength of the composite material increased from 2.09 to 3.23 $kJ \cdot m^{-2}$, 54.55% higher than polypropylene.

Keywords: magnesium hydroxide; surface modification; polypropylene; mechanical properties; characterization

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net