

文章编号：1003-9015(2004)03-0339-05

## 纳米氢氧化镁阻燃剂在软质 PVC 中的应用研究

刘立华, 陈建铭, 宋云华, 郭 奋, 陈建峰

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

**摘 要：**采用不同改性剂对纳米氢氧化镁进行表面改性，通过切片的 TEM 电镜照片考察了改性前后的粉体在软质 PVC 体系中的分散情况。研究了纳米氢氧化镁粉体对该体系阻燃性能和机械力学性能的影响，并与微米氢氧化镁粉体进行了比较。实验结果表明：改性后的纳米氢氧化镁粉体在软质 PVC 体系中有较好分散性；在不同改性剂中，以硬脂酸锌的改性效果较好；改性纳米氢氧化镁的阻燃性能和机械力学性能要优于微米级氢氧化镁；添加量为 40 克（以 100 克 PVC 为基准）时体系的综合性能较好，氧指数可增加 8.6%；加入阻燃协效剂，体系的阻燃性能有大幅度的提高，氧指数可增加 19.6%。

**关键词：**纳米氢氧化镁；阻燃剂；PVC；氧指数；机械力学性能

**中图分类号：**TQ327.8；TQ325.3；TQ132.2 **文献标识码：**A

### 1 前 言

聚氯乙烯(PVC)是用途广泛的化工材料之一，一般分为硬质 PVC 和软质 PVC 两种，其中的硬质 PVC 本身具有自熄性<sup>[1]</sup>，但软质 PVC 中由于加入了大量的增塑剂用以提高其加工性能和可塑性，从而使 PVC 体系的阻燃性能大大下降，同时制品燃烧时还会产生大量有毒的烟雾，严重威胁着人们的生命财产安全。因此，研究和开发无卤、低烟、无毒的阻燃软质 PVC 体系是一个既有重大社会效益又有显著经济效益的课题<sup>[2]</sup>。

无机阻燃剂是应用开发较为理想的无公害阻燃剂，主要产品有氢氧化铝和氢氧化镁阻燃剂，它们具有热稳定性好、无毒、抑烟、不挥发、不产生腐蚀性气体<sup>[3]</sup>等优点，符合目前对阻燃剂阻燃、高效、低毒低烟的严格要求。其中氢氧化镁由于热分解温度高、高效促基材成炭作用和强除酸能力<sup>[4]</sup>在高聚物阻燃领域中得到广泛应用。但是微米级氢氧化镁阻燃剂由于颗粒较大，与高分子材料亲合力较差，导致分散性不好，极大地降低了聚合物体系的机械力学性能。近年来随着纳米材料研究的不断深入，纳米阻燃剂已成为阻燃剂行业的研究热点。因此，为了更好地发挥体系的阻燃效果，尽量减少对机械力学性能的影响，选用纳米氢氧化镁阻燃剂是当前阻燃剂研究中重要的课题之一。

本文通过对纳米氢氧化镁进行湿法表面改性，同时将其应用到软质 PVC 体系中，研究了纳米氢氧化镁粉体对该体系阻燃性能和机械力学性能的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 主要原料和设备

##### 2.1.1 原料和试剂

纳米氢氧化镁<sup>[5]</sup>，北京化工大学超重力技术研究中心；聚氯乙烯树脂(PVC)，SG-3，北京化二股份有限公司；钛酸脂偶联剂，江苏常州江南助剂厂；邻苯二甲酸二辛酯(DOP 增塑剂)，北京化工二厂；复合稳定剂(QHL-2000)，保定市华北塑料助剂厂；钛酸酯偶联剂、硬脂酸钠、硬脂酸锌均为工业纯。

收稿日期：2003-06-13；修订日期：2003-10-30。

基金项目：国家 863 项目(2002AA302605)。

作者简介：刘立华(1969-)，女，河北唐山人，唐山师范学院讲师，北京化工大学硕士生。通讯联系人：宋云华，E-mail：liulihuayxy@163.com。



表2 纳米和微米氢氧化镁阻燃剂对软质 PVC 体系的氧指数和机械力学性能的影响

Table 2 Effect of NSMH and micron-sized Mg(OH)<sub>2</sub> on flame retardancy and mechanical properties of PVC

Mg(OH) <sub>2</sub> / PVC	Oxygen index / %	Tense strength / MPa	Elongation at break / %
Micron-sized/non-modified	27.000	11.838	106.930
Micron-sized/modified	27.500	14.334	174.560
Nano-sized/non-modified	26.600	15.639	135.740
Nano-sized/modified	27.700	18.600	245.670

Basic components: PVC100g; DOP50g; stabilizer 4g; NSMH 40g

由表2中的实验数据可以看出:无论是纳米还是微米氢氧化镁粉体应用到软质 PVC 体系中,改性后均比改性前的氧指数有所提高,同时减少了对体系机械力学性能的影响。其中添加改性纳米氢氧化镁粉体后体系的拉伸强度由纯基体树脂 23.588MPa 下降到 18.600MPa,下降幅度较小,同时断裂伸长率为 245.670%,满足了机械力学性能的要求;氧指数由纯基体树脂的 25.500 提高到 27.700,满足了阻燃的使用要求。综合考虑体系的阻燃性能和机械力学性能,改性的纳米氢氧化镁粉体应用到软质 PVC 体系中可以得到较好的应用效果。

这是因为:微米氢氧化镁粉体由于粒径较大,与 PVC 体系的亲合力差,导致分散性差,极大地降低了体系的机械力学性能;改性后的微米级粉体表面包覆了一层有机物,增强了和 PVC 体系的相容性,从而在一定程度上改善了体系的机械力学性能;未改性的纳米氢氧化镁由于粒径较小,表面能高,极易团聚形成团聚体,使得它在 PVC 体系中分布不均匀,并使得它比未改性和改性的微米级氢氧化镁阻燃剂在 PVC 体系中的氧指数还要低;而改性后的纳米氢氧化镁粉体由于表面能降低,从而克服了易团聚的缺点,使得它在 PVC 体系中有较好的分散,因而氧指数上升,对机械力学性能的影响大为降低,体现了纳米粉体的优越性。

### 3.5 阻燃协效剂对 PVC 体系的阻燃性能和机械力学性能的影响

为了进一步提高 PVC 体系的阻燃性能,将纳米氢氧化镁粉体和其它无机阻燃剂进行复配,实验结果如表3所示:

表3 阻燃协效剂对软质 PVC 体系阻燃性能和机械力学性能的影响

Table 3 Effect of flame retardancy synergists on flame retardancy and mechanical properties of PVC

No.	Red P	Zinc borate	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxygen index / %	Tense strength / MPa	Elongation at break / %
1 <sup>#</sup>	/	/	/	27.700	18.600	245.670
2 <sup>#</sup>	8	/	/	29.800	16.743	191.890
3 <sup>#</sup>	/	20	/	28.700	14.952	188.970
4 <sup>#</sup>	/	/	6	34.400	9.6228	92.285
5 <sup>#</sup>	8	20	/	30.500	14.476	163.740

Basic components: PVC 100g; DOP 50g; stabilizer 4g; NSMH 40g

由表3中的实验数据可以看出,在 PVC 体系中添加阻燃协效剂,可以大幅度提高体系的阻燃性能,但对体系的机械力学性能存在不同程度的影响。其中硼酸锌是非常有效的抑烟剂,单独使用时(3<sup>#</sup>配方)氧指数提高作用不大,但它可以降低软 PVC 体系的热释放速率,并通过降低碳的氧化程度使碳发生不完全燃烧,减少气相中碳微粒的生成,来降低发烟量<sup>[9]</sup>。由实验数据可知在添加 40 克纳米氢氧化镁阻燃剂的基础上,加入 8 克红磷和 20 克硼酸锌(5<sup>#</sup>配方)体系的氧指数可增加 19.6%,而拉伸强度和断裂伸长率下降幅度不大,可以满足使用要求。

## 4 结 论

(1) 纳米和微米氢氧化镁粉体对 PVC 体系的阻燃性能和机械力学性能存在不同程度的影响。实验结果表明:在本实验条件下采用超重力法制备的纳米氢氧化镁应用效果较好。

(2) 纳米氢氧化镁经表面改性处理后在一定程度上改善了它在 PVC 体系中的分散性和相容性,从而提高了该体系的阻燃性能,同时降低了对体系的机械力学性能的影响。实验结果表明:硬脂酸锌改性的纳米氢氧化镁粉体的应用效果较好。

(3) 随着纳米氢氧化镁阻燃剂用量的增加, 阻燃性能逐渐增强, 机械力学性能逐渐下降。实验结果表明: 纳米氢氧化镁阻燃剂在软质 PVC 体系中的添加量为 40 克(以 100 克软质 PVC 树脂为基准)时可以获得较好的实验效果。

(4) 添加阻燃协效剂, 可以明显提高软质 PVC 体系的阻燃性能。

#### 参考文献:

- [1] LAN Ming-rong(兰明荣), SHENG Yu(生瑜), ZHANG Wen-gong(章文贡). Flame retardation and smoke suppression of poly(vinyl chloride)(PVC 的阻燃与抑烟) [J]. *China Plastics(中国塑料)*, 1998, 12(2): 71-75.
- [2] Camino G, Maffezzoli A, Braglia M, De Lazzaro M, Zammarano M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, (74): 457-464.
- [3] GUO Fen(郭奋), ZHANG Ji-yao(张纪尧), LIANG Lei, *et al* (梁磊等). Study on the preparation of modified aluminum hydroxide by using rotating packed bed coupled with hydrolysis(旋转床水热耦合法制备改性氢氧化铝的研究) [J]. *J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学工程学报)*, 2003, 17(2): 190-194.
- [4] LUO Shi-ping(罗士平), LI Jin-chun(李锦春), SUN Hui(孙惠), YANG Liu(杨柳). Surface modification of magnesium hydroxide and its application in EVA(氢氧化镁表面改性极其在 EVA 中的应用) [J]. *Journal of Jiangsu Institute of Petrochemical Technology(江苏石油化工学院学报)*, 1998, 10(4): 4-7.
- [5] SONG Yun-hua(宋云华), CHEN Jian-ming(陈建铭), CHEN Jian-feng(陈建峰). A novel method for preparation of nano-sized magnesium hydroxide(一种纳米氢氧化镁阻燃剂材料制备新工艺) [P]. *China Patent*: 01, 141, 787, 2003.
- [6] WANG Zheng-zhou(王正洲), QU Bao-jun(瞿保钧), FAN Wei-cheng(范维澄), LI Zhi(李治). Studies on surface modifiers in Mg(OH)<sub>2</sub> flame retarded polyethylene(表面处理剂在氢氧化镁阻燃聚乙烯体系中的应用) [J]. *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2001, 14(1): 45-48.
- [7] LI Mei(李梅), LI Zhi-qiang(李志强), YING Tao(应韬), FANG Jun(方君). Application of magnesium hydroxide composite flame retardant to PVC product(Mg(OH)<sub>2</sub> 复合型阻燃剂在 PVC 中的应用) [J]. *China Plastic Industry(塑料工业)*, 1997, (5): 96-99.
- [8] HUANG Han-sheng(黄汉生). Developmental trend of flame retardant in plastic Japan(日本塑料阻燃剂发展动向)[J]. *Modern Chemical Industry(现代化工)*, 1998, (4): 38-41.
- [9] HUANG Xiao-wei(黄小葳). Influence of flame retardants and smoke suppressants on flexible PVC burning(阻燃抑烟剂对软聚氯乙烯材料燃烧性能的影响) [J]. *Modern Chemical Industry(现代化工)*, 2000, 20(5): 29-31.

## Application of Nano-sized Magnesium Hydroxide Flame Retardant in Flexible PVC

LIU Li-hua, CHEN Jian-ming, SONG Yun-hua, GUO Fen, CHEN Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Nano-sized magnesium hydroxide (NSMH) was modified by different surface modifiers. The dispersion of modified and unmodified NSMH in flexible PVC was investigated by means of transmission electron microscopy (TEM). The influence of NSMH on flame retardancy and mechanical properties of flexible PVC was studied and compared with micron-sized magnesium hydroxide. The experimental results indicate that modified NSMH disperses well in flexible PVC, and zinc stearate has a better modification effect than other modifiers. Flexible PVC added with 40g (based on 100g PVC) of modified NSMH exhibits better comprehensive properties and its oxygen index increases by 8.6%. The flame retardancy of flexible PVC could be improved markedly, with an oxygen index increase of 19.6%, by adding modified NSMH with flame retardant synergists of red phosphor and zinc borate.

**Key words:** nano-sized magnesium hydroxide; flame retardant; polyvinyl chloride (PVC); oxygen index; mechanical properties