

硬脂酸钠改性纳米氢氧化镁效果研究

刘立华 宋云华 陈建铭 郭 奋

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 主要研究了采用硬脂酸钠对纳米氢氧化镁进行湿法表面改性的工艺过程, 通过改性前后粉体的 BET、沉降速度、吸油值和黏度等表面物化性能来评价纳米氢氧化镁的改性效果, 同时将改性前后的粉体应用到软质 PVC 体系中, 测定该体系的阻燃性能和机械力学性能。实验结果表明: 改性后的纳米氢氧化镁粉体表面性质发生了明显变化, 比表面积增大, 亲油性和在有机相中的分散性明显提高; 增强了与 PVC 之间的亲和力, 改善了体系的阻燃性能和机械力学性能。

关键词: 纳米氢氧化镁; 表面改性; 阻燃剂

中图分类号: TQ132.2

引 言

塑料、橡胶、合成纤维等高分子材料的广泛使用, 是人类走向现代化的重要标志^[1]。然而, 这些有机高分子化合物绝大多数是易燃的, 燃烧时产生大量的有毒气体, 严重威胁着人们的生命财产安全^[2]。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^[3]。

纳米氢氧化镁属于无机添加型阻燃剂, 具有热稳定性好、无毒、抑烟、不挥发、不产生腐蚀性气体、高效促基材成炭作用和除酸能力等优点^[4], 是目前广泛使用的无卤阻燃剂之一。由于表面含有大量的酸性亲水基团-羟基, 吸水率较大, 易形成团聚体, 致使它与基体树脂之间的相容性和加工流动性差^[5], 材料的机械力学性能急剧下降, 表面甚至“起霜”, 生白斑或失去光泽。为克服这一缺点, 对纳米氢氧化镁进行表面改性, 使其在一定程度上提高憎水性能, 改善两者间的相容性和分散性, 是行之有效的方法之一。

本文选用硬脂酸钠作为表面改性剂, 对纳米氢氧化镁进行湿法表面改性处理, 为考察改性效果, 测定了改性前后的比表面积、沉降速度、吸油值及其在分散介质(如液体石蜡)中的黏度等特性, 并将其与

软质 PVC 共混, 测定该体系的阻燃性能和机械力学性能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

纳米氢氧化镁, 平均粒径 70 nm, 六方型片状结构, 北京化工大学; 邻苯二甲酸二辛酯(DOP 增塑剂), 北京化工二厂; 复合稳定剂, 保定市华北塑料助剂厂; 硬脂酸钠, 上海试剂二厂; 钛酸酯偶联剂, 江苏常州江南助剂厂; 液体石蜡, 江苏洪声化工厂; 聚氯乙烯树脂(PVC), SG-3, 北京化工二厂股份有限公司。

1.2 改性方法

将纳米氢氧化镁滤饼配成质量分数为 5%~7% 的浆料, 升温至 85℃, 采用上海宫藤机电设备有限公司制造的乳化机, 其转速调至 5 000 r/min, 滴加 5% (以干粉质量为基准) 改性剂, 持续 30 min, 过滤洗涤, 于 110℃ 下烘干。

1.3 测试方法

1.3.1 比表面积的测定 以氮气为吸附介质, 在氮气的沸点 77 K 下采用美国 Co. Micromeritics 生产的 ASAP2010A 型比表面仪测定改性前后纳米氢氧化镁粉体的比表面积。

1.3.2 沉降体积的测定 称取 5.000 g 改性前后的纳米氢氧化镁干粉置于 50 mL 的柱塞量筒内, 加入液体石蜡至 50 mL, 摇匀, 静置, 读取不同时间固体的体积。

1.3.3 吸油量的测定 将 DOP 滴加到一定质量的

收稿日期: 2003-11-03

第一作者: 女, 1969 年生, 在职硕士生, 讲师

E-mail: liulihuayxy@163.com

纳米氢氧化镁粉末中,用调墨刀研压使之成团不散,测定吸油量。

1.3.4 在分散介质中相对黏度的测定 配制不同比例的“氢氧化镁-DOP”分散液,经充分搅拌消泡,用同济大学机电厂生产的 NDJ-1 型旋转黏度计在 25 条件下测定。

1.3.5 燃烧性能和机械力学的测定 分别将改性前后的纳米氢氧化镁粉体按实验配方用高搅机预混,在上海橡胶机械厂生产的型号为 SK-160B 双辊筒炼塑机上将物料塑炼均匀,辊温控制在 (150 ± 5) ,塑炼时间为 6~8 min,压片制样。

氧指数在江宁县分析仪器厂生产的 HC-2 型氧指数测定仪上进行。

拉伸样条按 GB 1040-79^[6]用特定的模具将试样制成哑铃型的标准样条,然后在 Instron 英斯特朗万能材料试验机上测定拉伸强度和断裂伸长率,最大负荷为 500 N,拉伸速度为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 对纳米氢氧化镁粉体比表面积的影响

未经改性的纳米氢氧化镁粉体的比表面积为 $21.5760 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,改性后为 $22.0641 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。改性后比未改性纳米氢氧化镁的比表面积有所增加。这说明未改性粉体由于粒子表面能很高,根据能量最低原理,使得纳米粒子之间相互吸引以降低表面能,因此粒子之间发生严重的团聚现象,并且这种团聚是硬团聚^[7],即使经过研磨、筛分,粒子之间仍是以团聚体的形式存在,形成较大的颗粒,从而降低了纳米氢氧化镁粒子的比表面积;改性氢氧化镁粒子由于表面包覆了一层有机物从而降低了表面能,使得粒子处于稳定状态,颗粒之间较为分散,即使是团聚在一起的粒子,其相互之间的团聚也是软团聚,这种团聚极易打开,氢氧化镁粒子的分散性大为改善,比表面积有所增大。

2.2 对沉降速度的影响

对纳米氢氧化镁进行表面改性,使其由原来的亲水性表面变为疏水表面,颗粒在不同介质中的分散性是表征这一性能的重要措施。对粒子润湿性好的液体,粒子能在其中很好的分散,粒子不易粘团聚集,沉降速度慢;反之,粒子分散性差,易聚集,沉降速度快。因此,可以用沉降速度来预先评价改性效果^[8]。纳米氢氧化镁粉体在液体石蜡中的沉降体积随时间的变化关系如图 1 所示。

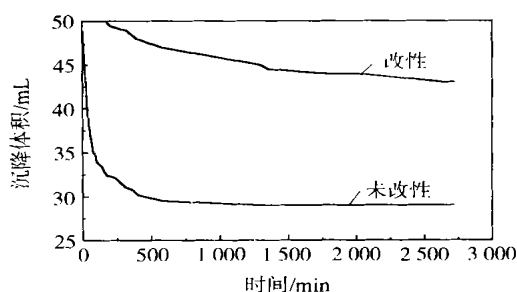


图 1 纳米氢氧化镁粉体对沉降速度的影响

Fig. 1 Effect of NSMH on sedimentation speed

由图 1 可以看出,改性粉体比未改性纳米氢氧化镁粉体在液体石蜡中的沉降速度明显变慢,这是由于改性后的纳米氢氧化镁粉体表面包覆了一层有机物,从而使其和液体石蜡有很好的相容性,能在其中较好分散的缘故。

2.3 对吸油量的影响

未改性纳米氢氧化镁粉体的吸油值较高,为 90.4%,对 DOP 的无效吸收较严重,而改性后的纳米氢氧化镁粉体的吸油值明显下降,为 60.3%,这使得纳米氢氧化镁粉体在 PVC 体系中应用时对 DOP 增塑剂的无效吸收量减少,避免了因此造成的加工过程中聚合物的分解,同时也可以降低成本。

2.4 对黏度的影响

由图 2 可以看出,在一定体积 DOP 中,加入少

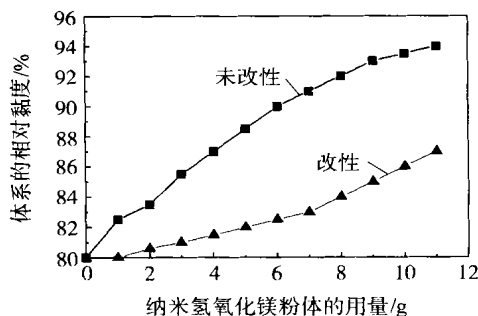


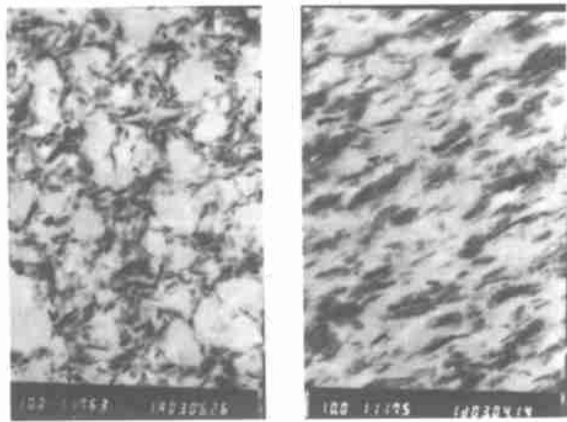
图 2 纳米氢氧化镁粉体在液体石蜡中的相对黏度

Fig. 2 Effect of addition of NSMH on viscosity of the system in fluid wax

量未改性纳米氢氧化镁粉体时,体系的相对黏度就迅速升高。这是由于未改性粉体和 DOP 两相不亲和,分散不良,运动内摩擦力极大所致;而加入改性纳米氢氧化镁粉体后体系的黏度上升幅度明显变缓,这表明改性后的纳米氢氧化镁粉体与 DOP 的亲合力增强,运动内摩擦力小,故加入量较多时,体系黏度仍较小。

2.5 纳米氢氧化镁粉体在软质 PVC 体系中的分散情况

将经双辊混炼成的样条在液氮中冷冻后做切片,通过日立 H-800 透射电显微镜(TEM)观察改性前后的纳米氢氧化镁粉体在软质 PVC 体系中的分散情况(见图 3)。



(a) 改性前 (b) 改性后

实验配方:软质 PVC、复合稳定剂、DOP 增塑剂和纳米氢氧化镁粉体的质量比为 100 4 50 40

图 3 纳米氢氧化镁粉体在软质 PVC 中的分散情况

Fig.3 Dispersion of NSMH in PVC

由图 3 可以看出,未改性纳米氢氧化镁在软质 PVC 中团聚程度较大,主要是因为纳米氢氧化镁粒子较小,表面能较高。而改性纳米氢氧化镁粉体表面包覆了一层有机物,和软质 PVC 相容性较好,能在其中均匀分散。

2.6 纳米氢氧化镁粉体对软质 PVC 体系阻燃性能和机械力学性能的影响

将纳米氢氧化镁粉体添加到软质 PVC 体系中,测定体系的阻燃性能和机械力学性能,如表 1 所示。

表 1 纳米氢氧化镁粉体对软质 PVC 体系阻燃性能和机械力学性能的影响

Table 1 Effect of NSMH on flame retardancy and mechanical properties in flexible PVC

体系	氧指数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
纯基体树脂	25.5	23.588	283.51
未改性粉体/ PVC	25.8	15.639	135.74
改性后粉体/ PVC	27.8	19.107	220.21

实验配方:软质 PVC、复合稳定剂、DOP 增塑剂和纳米氢氧化镁粉体的质量比为 100 4 50 40。

由表 1 中的实验数据可以看出:改性体系比未

改性体系的氧指数有很大程度的提高,确实改善了体系的阻燃性能;机械力学性能比空白样有所下降,但比未改性体系要好得多。这是由于表面改性在一定程度上提高了纳米氢氧化镁的憎水性能,改善了它在 PVC 体系中的分散性,因此提高了氧指数,同时降低了对体系机械力学性能的影响。

3 结 论

(1) 纳米氢氧化镁粉体改性效果的好坏可以由粉体的表面物化性能来预先表征。改性粉体的比表面积稍有增大,黏度减小,吸油量下降,沉降速度减慢。

(2) 纳米氢氧化镁粉体改性效果的好坏也可以由粉体的应用效果来表征。由切片的 TEM 透射电镜照片可以看出,改性纳米氢氧化镁粉体比未改性粉体在软质 PVC 体系中分散性好;将改性前后的纳米氢氧化镁粉体应用到软质 PVC 体系中,改性后体系的阻燃性能有较大程度的提高,同时减小了对体系机械力学性能的影响。

参 考 文 献

[1] 李秀瑜. 阻燃剂的最新进展[J]. 河北化工, 1998(4): 30 - 32

[2] Tai C M, Robert K Y Li. Studies on the impact fracture behaviour of flame retardant[J]. Materials and Design, 2001, 22:15 - 19

[3] Camino G, Maffezzoli A, Braglia M, et al. 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

[4] 徐建华,郝建薇,赵芸,等. 纳米双羟基复合金属氧化物协同聚磷酸铵阻燃尼龙-6/聚丙烯燃烧及热降解行为的研究[J]. 现代化工, 2002, 22(3):34 - 39

[5] 王正洲,瞿保钧,范维澄,等. 表面处理剂在氢氧化镁阻燃聚乙烯体系中的应用[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(1):45 - 48

[6] 李梅,李志强,应韬. Mg(OH)₂ 复合型阻燃剂在 PVC 中的应用[J]. 塑料工业, 1997(5):96 - 99

[7] 邹海魁,陈建峰,刘润静,沈志刚. 纳米 CaCO₃ 的制备、表面改性及表征[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(5):15 - 19

[8] 朱昭男. 聚丙烯塑料的应用与改性[M]. 北京:轻工业出版社, 1982

Surface modification of nano-sized magnesium hydroxide by sodium stearate

Liu Li-hua Song Yun-hua Chen Jian-ming Guo Fen

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

Abstract: The surface modification process of nano-sized magnesium hydroxide (NSMH) by sodium stearate was investigated in this paper. The modified effects were evaluated by the surface properties such as measurement of the specific surface area, sedimentation speed, the oil absorptivity and viscosity of the system, etc. The flame retardancy and mechanical properties were measured while NSMH was added into flexible PVC. The experimental results showed that obvious changes happened to surface properties of modified NSMH powers. Hydrophilicity, viscosity of the system and oil solubility decreased sharply. Dispersion properties in organic phase increased greatly. The flame retardancy and mechanical properties were also improved.

Key words: nano-sized magnesium hydroxide; surface modification; flame retardant

(责任编辑 云志学)

(上接第 30 页)

Hydrodynamic characteristics of high efficient flow-guided sieve tray

Mao Ming-hua Li Qun-sheng Wang Ai-jun

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The hydrodynamic characteristics of a high efficient flow-guided sieve tray with pores of $\phi 6$ mm were investigated in a test column of $\phi 600$ mm using an air-water system at atmospheric pressure. Experimental data of the tray pressure drop, weeping and entrainment rates were obtained, correlated and analyzed. A correlation of the dry-tray pressure drop and the total pressure drop was provided. The effects of the flow rate and pore velocity on the entrainment and weeping were discussed. The experimental results will be helpful for the design of a high efficient flow-guided sieve tray.

Key words: high efficient flow-guided sieve tray; hydrodynamic; pressure drop; entrainment weeping

(责任编辑 云志学)