

不同类型氢氧化镁填充 EVA 复合材料性能研究

宋雪雪^{1,2}, 李丽娟¹, 刘志启¹, 姬连敏¹, 聂峰¹,
宋富根¹, 曾忠民¹, 时东¹, 李慧芳^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:将氢氧化镁填充至 EVA 中, 填充量分别为 30%、50%, 对合成的 MH/EVA 复合材料进行力学性能测定, 比较不同水热条件对复合材料力学性能的影响; 并研究了添加国产普通氢氧化镁、雅宝 H-5 以及通过实验制备得到的氢氧化镁对复合材料力学性能、热重分析、拉伸断面的影响。结果表明, 与另外 4 种 MH 相比, 160℃ 水热得到的 MH 分散性好, 表面极性小, 与 EVA 的相容性好, MH/EVA 复合材料的初始分解温度高, 更不易点燃, 当材料承受外力时, 界面层能承受较高的外力, 表现出一定的韧性断裂, 发生断裂时拉伸断面的拔丝现象更明显, 具有较好的力学性能。因此, 160℃ 水热合成的 MH 更适合做阻燃剂填充至 EVA 中。

关键词:氢氧化镁; EVA; 力学性能; 复合材料

中图分类号: TQ 132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)03-0061-07

引言

氢氧化镁(MH)作为添加型无机阻燃剂, 具有阻燃抑烟、热稳定性高、无毒等特点^[1-2], 可广泛应用于聚乙烯、聚丙烯、高抗冲聚苯乙烯、ABS 材料及橡胶等行业^[3]。乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)被广泛应用于发泡材料、功能性棚膜、包装膜、热熔胶、电线电缆及玩具等领域^[4-5]。但 EVA 容易燃烧, 放热量大, 还释放有毒气体, 从而大大限制了 EVA 的应用。随着人们环境保护意识的不断增强, 采用无卤、低烟、低毒的环保型阻燃剂制备阻燃 EVA 复合材料的研究越来越引起人们的重视^[6-7]。

Huang 等^[8]研究了不同种类的硅添加剂对 MH/EVA 的阻燃性能和力学性能的影响。研究表明, 硅橡胶协同 MH 阻燃具有相对较好的

阻燃性能和力学性能, 拉伸强度为 10.4 MPa, 断裂伸长率为 164%。叶虹等^[9]用硅烷类表面改性剂对结晶 MH 进行表面改性, 并用其对 EVA 进行阻燃研究。结果表明, 在改性时间 0.5 h、改性温度 110℃、改性剂用量 2% 的条件下, 改性 MH 可使复合材料拥有优良的力学性能, 拉伸强度为 13.2 MPa, 断裂伸长率为 225%。陈旭等^[10]采用密胺树脂作为壁材对 MH 粉末进行微胶囊包覆实验。将其作为阻燃剂填充到 EVA 中, 并测试其阻燃性能。结果表明, 微胶囊后的 MH 能够大幅度提高 EVA 的阻燃性能, 但复合材料的力学性能有所下降, 断裂伸长率和拉伸强度分别由原来的 23.70%、12.46 MPa 下降为 18.90%、12.10 MPa。

常压合成的 MH 表面极性很强, 结构不稳定, 易于团聚, 填充至高聚物中时, 分散性及相容性较差, 影响复合材料的加工性能。水热改性^[11]

收稿日期: 2014-01-06; 修回日期: 2014-04-08

基金项目: 科技部科技支撑计划项目(2009BAE83B02); 青海省科技厅基金项目(2010-G-221A); 西部之光项目(2011-1)

作者简介: 宋雪雪(1988-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为新型无机材料。

通信作者: 李丽娟。Email: lilj180508@gmail.com。

可以改变 MH 的微观结构形态,降低表面极性,消除二次团聚,制备出形貌规则、比表面积较小的高分散 MH 阻燃剂。本文在不同水热条件下得到 MH,将其填充至 EVA 中,比较复合材料的力学性能,同时将国产普通 MH、雅宝 H-5、硫酸镁常压合成的 MH 等填充至 EVA 中,通过研究复合材料的力学性能、热重分析、拉伸断面等,与水热改性后的 MH 作对比。

1 实验部分

1.1 实验原料

1[#]普通 MH,江苏艾特克阻燃材料有限公司;2[#]雅宝 H-5,美国雅宝公司;3[#]以硫酸镁为原料,氨气为沉淀剂,常压合成 MH;4[#]以氯化镁为原料,氨气为沉淀剂,常压合成 MH;5[#]以氯化镁为原料,氨气为沉淀剂,常压合成 MH 料浆,将 MH 料浆在 160℃ 的温度下水热改性 4h,得到改性后的 MH;其它 MH 均为以氯化镁为原料,在不同水热条件下得到的改性 MH;EVA,美国杜邦公司。

1.2 实验仪器

转矩流变仪(RM-200C),哈尔滨哈普电气技术有限公司;电动加硫成型机(XH-406),东莞市锡华检测仪器有限公司;气动切片机(XH-405A),东莞市锡华检测仪器有限公司;电子万能试验机(UTM4304),深圳三思纵横科技股份有限公司;激光粒度分布仪(BT-9300S),丹东市百特仪器有限公司;低真空扫描电子显微镜(JSM-5610LY),日本电子株式会社;热重分析仪(STA449F3),德国耐驰。

1.3 实验步骤

按质量分数 MH 50%,EVA 45% (或 MH 30%,EVA 65%;或 MH 0%,EVA 95%),接枝剂 4.6%,抗氧化剂 0.4%,准确称取不同物料,在混炼温度 180℃,转速 30 r/min 的条件下,分别加入 EVA、接枝剂、抗氧化剂及 MH,混炼时间为 10 min。取出物料,称取一定质量,在温度

为 180℃ 的条件下加压成型 10min。在气动切片机上将薄片切成哑铃型。

1.4 分析与表征

用电子万能试验机,按 GB/T1040.3-2006 测定材料的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速率 50 mm/min,原始标距 25 mm,宽度 6.5 mm,厚度 1 mm;采用扫描电子显微镜对材料拉伸断面的形貌进行观察,SEM 分辨率为 3.0 nm;采用激光粒度仪对样品的粒度分布进行测定,称取样品重量 0.018 g,超声 7 min 测定;采用热重分析仪对样品的热重进行分析,升温速率为 6.4℃/min,温度范围为 30~650℃。

2 结果及讨论

2.1 不同水热温度对复合材料力学性能的影响

在水热时间 4 h,水热温度分别为 100、130、160、180℃ 条件下制备得到的 MH D_{50} 分别为 1.08、1.24、1.93 和 2.40 μm 。将 MH 填充至 EVA 中,测定复合材料的力学性能,结果见图 1。可以看出,MH 填充量为 50% 时得到的复合材料力学性能比填充量 30% 低,说明 MH 填充量越多,复合材料的力学性能下降越多。这可能是因为 MH 是极性很强的无机化合物,而 EVA 是极性很小的有机树脂,随着 MH 填充量的增加,填料与基体的结合逐渐变差而导致的。同时可以看出,随着水热温度的升高,复合材料的拉伸强度减小,断裂伸长率增大。这可能是因为水热改性属 MH 的溶解—重结晶过程,即水热反应初期常压产物颗粒间的团聚和联结遭到破坏,粒径较小的颗粒由于表面极性高,反应活性高,在水热介质中溶解,以离子或离子团的形式进入溶液,再以一定的方式沉积于大颗粒表面,使得粒径逐渐长大。水热温度越高,溶解—重结晶过程进行的越快,得到的 MH 表面极性越小,分散性更好,因此断裂伸长率越大;同时水热温度越高,晶粒尺寸越大,比表面积越小,与树脂的作用力越小,因此复合材料的拉伸强度越小。

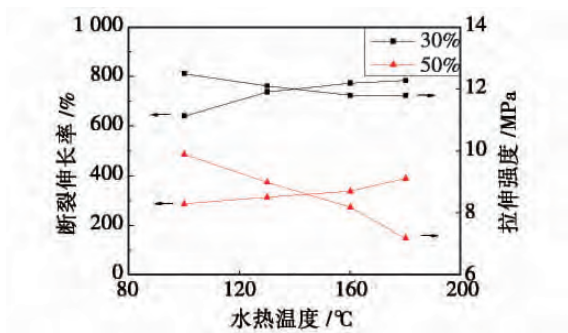


图1 不同水热温度对复合材料力学性能的影响

Fig. 1 Effects of different hydrothermal temperatures on the mechanical properties of composite materials

2.2 不同水热时间对复合材料力学性能的影响

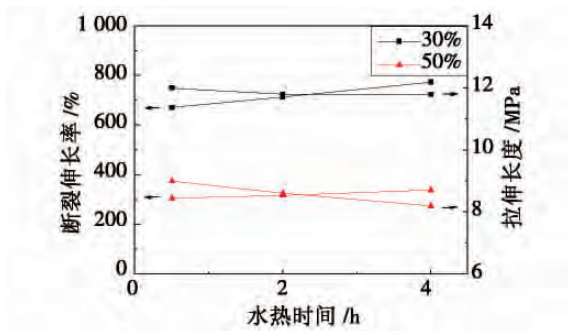


图2 不同水热时间对复合材料力学性能的影响

Fig. 2 Effects of different hydrothermal durations on the mechanical properties of composite materials

在水热温度 160 °C, 水热时间分别为 0.5、2、4 h 条件下制备得到的 MH D_{50} 分别为 1.24、1.36 和 1.93 μm 。将 MH 填充至 EVA 中, 测定复合材料的力学性能, 结果见图 2。水热时间越长, MH 的溶解重结晶过程进行得越彻底, 得到的 MH 表面极性越小, 粒径越大, 分散性更好。可以看出, 随着水热时间的延长, 复合材料的断裂伸长率增大, 拉伸强度减小, 这与 2.1 中不同水热温度的实验结果一致。

2.3 不同类型 MH 对复合材料性能的影响

1) 不同类型 MH 粒度及形貌

1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 的 D_{50} 分别为 1.27、1.71、12.06、1.43、1.93 μm , 其 SEM 图如图 3 所示。在 5 种 MH 中, 除了 3[#] 粒径较大外, 其它 4 种 MH 的粒径相差不大; 5 种 MH 的形貌以及分散性相差很大。1[#] 形貌为无规则片状结构, 厚度最薄, 粒径分布不均匀, 表面极性最强, 团聚性很大; 2[#] 形貌为六角片状, 厚度较薄, 表面极性较强, 有一定的团聚性; 3[#] 形貌为球形花苞, 粒径较大, 表面极性弱, 分散性好; 4[#] 形貌为无规则片状结构, 厚度较薄, 表面极性较强, 有一定的团聚性; 5[#] 形貌为六角片状, 厚度较厚, 表面极性弱, 分散性好。由图 3-4[#]、图 3-5[#] 可以看出, 水热改性后, MH 粒径增大, 表面极性减小, 结构更稳定, 分散性更好。

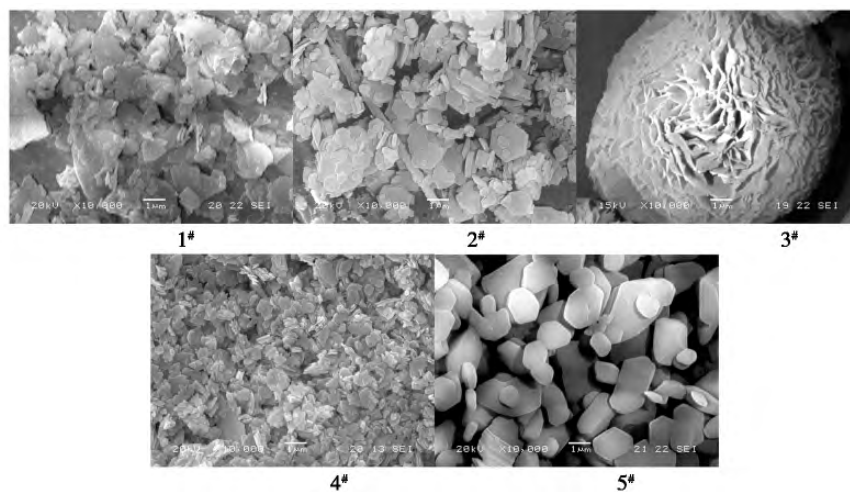


图3 不同类型 MH 的 SEM 图

Fig. 3 Morphologies of different types of MH

2) 不同类型 MH 对复合材料力学性能的影响

将 5 种不同类型的 MH 填充至 EVA 中,力学性能结果如表 1、图 4 所示。MH 填充 EVA 的复合材料拉伸强度和断裂伸长率均比纯 EVA 低,MH 填充量越多,复合材料的力学性能下降越多。当填充量为 30% 时,5[#]填充 EVA 的复合材料拉伸强度和断裂伸长率最高,其次是 4[#],而 3[#]填充 EVA 的复合材料力学性能最差。当填充量为 50% 时,5[#]填充 EVA 的复合材料断裂伸长率最大,其次是 2[#]及 4[#],1[#]及 3[#]的最小;

1[#]、4[#]填充 EVA 的复合材料拉伸强度较大,5[#]、2[#]次之,3[#]最差。因此,与其它 MH 相比,本实验 160 ℃ 水热合成的 MH 粒径分布均匀,分散性好;填充 EVA 后,与 EVA 的相容性好,得到的复合材料断裂伸长率很高,拉伸强度也较高;与未经水热过程的 MH 相比,160 ℃ 水热合成的 MH 填充 EVA 的复合材料断裂伸长率更大。3[#]填充 EVA 的复合材料力学性能最差,说明硫酸镁制备得到的 MH 虽然分散性较好,但是粒径大,比表面积小,与聚合物材料的相互作用力小,相容性差,力学性能也差。

表 1 不同类型 MH 对复合材料力学性能的影响

Table 1 Effects of different types of MH on the mechanical properties of composite materials

MH 填充量	力学性能	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
0%	拉伸强度/MPa			21.0		
	断裂伸长率/%			934.86		
30%	拉伸强度/MPa	11.3	11.0	8.7	11.8	11.8
	断裂伸长率/%	572.63	609.88	570.78	638.53	773.24
50%	拉伸强度/MPa	10.7	8.4	7.2	10.5	8.2
	断裂伸长率/%	110.11	207.34	127.02	190.37	339.44

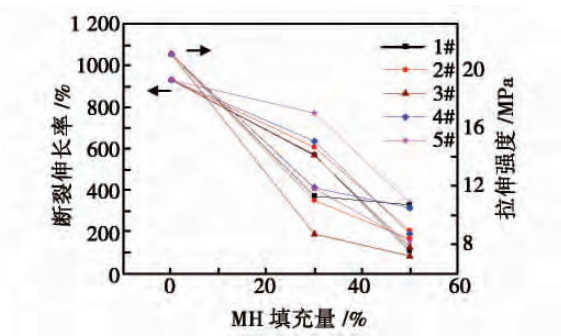


图 4 不同类型 MH 对复合材料力学性能的影响
Fig.4 Effects of different types of MH on the mechanical properties of composite materials

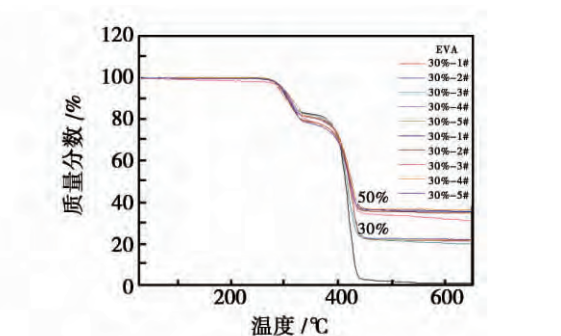


图 5 复合材料 TG 曲线
Fig.5 TG curves of the composite materials

3) 不同类型 MH 对复合材料 TG 的影响

复合材料的热重分析结果如图 5、表 2 所示。MH 阻燃 EVA 复合材料的热分解过程由两个阶段组成,第一阶段 MH 自身的脱水和基

体树脂的分解;第二阶段阻燃 EVA 复合材料的进一步脱氧炭化并形成一定的残留物。对复合材料阻燃性能影响较大的是初始分解温度及残留物量。

表 2 复合材料热重分析结果
Table 2 Composite materials thermogravimetric analysis results

MH 填充量	MH 类型	初始分解温度/℃	残留物量/%
0%	无	284.1	0.99
	1 [#]	281.7	21.75
	2 [#]	286.7	22.02
30%	3 [#]	290.7	20.05
	4 [#]	283.8	21.25
	5 [#]	293.3	21.26
	1 [#]	279.8	35.61
	2 [#]	288.1	34.93
50%	3 [#]	297.6	31.04
	4 [#]	276.0	36.38
	5 [#]	294.8	35.34

当 MH 填充量由 0% 增加至 50% 时,1[#]、4[#] 填充 EVA 的复合材料初始分解温度降低,2[#]、3[#]、5[#]填充 EVA 的复合材料初始分解温度升高;说明以 MgCl₂ 为原料,水热合成的 MH 填充 EVA 的复合材料初始分解温度比未经水热过程的 MH 高,得到的复合材料更不易点燃。5[#] 填充 EVA 的复合材料初始分解温度高于 2[#],说明与雅宝 H-5 相比,160 ℃ 水热合成的 MH 填充 EVA 的复合材料分解温度更高,阻燃效果更好。当 MH 填充量由 0% 增加至 50% 时,复合材料的残留物量增加,填充量为 30% 和 50% 时,3[#]填充 EVA 的复合材料残留物量明显低于另外 4 种 MH。这可能是因为 MgSO₄ 制备得到的 MH 粒径大,比表面积小,与 EVA 之间的相互作用力小,使得 EVA 更容易分解。

4) 不同类型 MH 对复合材料相容性的影响

SEM 可直接观察复合材料的界面结合情况。将复合材料用电子万能试验机拉断,断面的 SEM 图如图 6 所示。当 MH 填充量为 0% 时,复合材料的拉伸断面有明显的拔丝现象,纵横方向沟槽明显,形貌结构复杂,证明基体分子之间有强烈的相互作用力。随着 MH 填充量的增加,复合材料断面拔丝现象减弱,当 MH 填充量为 50% 时,断面处有许多 MH 颗粒暴露在表

面,这是由于 MH 与 EVA 的相互作用力远远小于 EVA 自身作用力,复合材料更容易在 MH 与 EVA 界面处断裂,MH 颗粒的存在恶化了复合体系的力学性能。当填充量为 50% 时,断面虽然也有拔丝现象,但是已经很弱,有大量的 MH 颗粒暴露在表面,复合材料的力学性能较差。

当 MH 填充量为 30% 时,3[#]填充 EVA 的复合材料拉伸断面处有较明显的球状物,可以推测该球状物是表面包裹了一层 EVA 的球形 MH 颗粒。该颗粒粒径较大,比表面积小,与 EVA 的相容性差,在复合材料遭到拉伸时,很容易产生裂纹而被拉断,而另外 4 种 MH 填充 EVA 的复合材料断面形貌相差不大。当 MH 填充量为 50% 时,5 种复合材料的断面形貌相差较大。3[#]得到的复合材料断面处有更多明显的球状物,界面相容性较差,力学性能较差。1[#]得到的复合材料断面最为平整,很多 MH 颗粒暴露在表面,证明 MH 与 EVA 之间的作用力较弱,当材料承受外力时,很容易发生断裂。4[#]得到的复合材料拉伸断面较为平整,而 2[#]和 5[#]得到的复合材料断面拔丝现象比其它 3 种 MH 更明显,证明该两种 MH 颗粒在 EVA 中的分散性和相容性较好,当材料承受外力发生断裂时,界面层能承受较高的外力,表现出一定的韧性断裂,从而具有较好的力学性能。

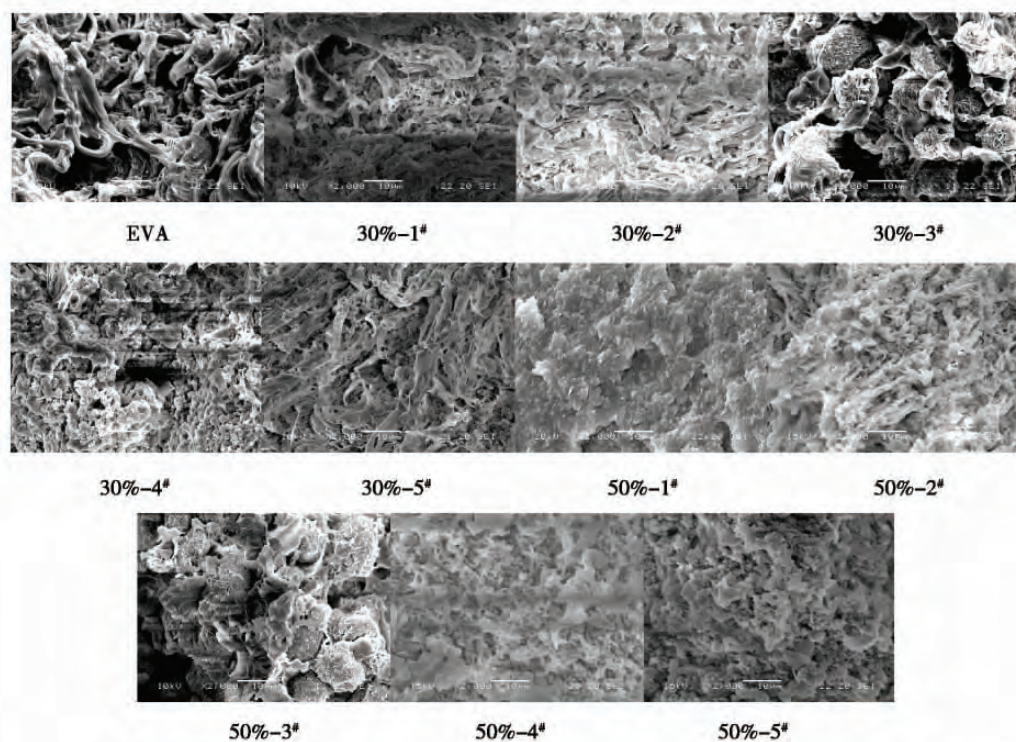


图 6 复合材料拉伸断面形貌图

Fig. 6 Morphologies of the tensile failure section of the composite materials

3 结 论

1) 随着水热温度的升高及水热时间的延长, MH 的粒径增大, MH/EVA 复合材料的断裂伸长率增加, 拉伸强度减小。

2) 当 MH 填充量由 0% 增加至 50% 时, 复合材料的力学性能下降, 拉伸断面处拔丝现象减弱, 材料的残留物量增多; 同时 160 °C 水热合成 MH、雅宝 H-5 以及 Mg_2SO_4 常压合成 MH 填充 EVA 的 3 种复合材料初始分解温度随着 MH 填充量的增加而升高。

3) 160 °C 水热改性的 MH 表面极性小, 分散性好, 在 EVA 中的分散性和相容性也较好; 相较于另外 4 种 MH, 160 °C 水热改性 MH 填充 EVA 的复合材料初始分解温度高, 材料除不易点燃外, 当材料承受外力发生断裂时, 界面层还能承受较高的外力, 表现出一定的韧性断裂, 拉伸断面的拔丝现象更明显, 具有较好的力学性能。因此, 该复合材料的综合性能更好, 即 160 °C 水热改性的 MH 更适合做阻燃剂填充至 EVA 中。

4) 硫酸镁常压合成 MH 填充 EVA 的复合材料虽然具有较高的分解温度, 但是残留物量最少, 力学性能最差, 不适合做阻燃剂填充至 EVA 中。

参考文献:

- [1] 常喜斌, 王冀锋. 氢氧化镁的制备与应用 [J]. 氯碱工业, 2013, 49(8): 21-24.
- [2] 冯霞, 刘有智, 申红艳, 等. 超细氢氧化镁阻燃剂的研究现状 [J]. 塑料工业, 2013, 41(2): 7-10+69.
- [3] 姬连敏, 李丽娟, 孙秋菊, 等. 不同类型氢氧化镁阻燃剂填充聚丙烯 (PP) 复合材料力学性能研究 [J]. 盐湖研究, 2009, 17(4): 46-52.
- [4] 夏英, 李资潼, 张桂霞, 等. 无卤阻燃 EVA 复合材料研究进展 [J]. 塑料科技, 2008, 35(9): 78-82.
- [5] 崔小明. 我国 EVA 树脂的供需现状及发展建议 [J]. 石油化工技术与经济, 2013, 29(4): 1-5.
- [6] 王素玉, 苏一凡, 王艳芳, 等. 国内外 EVA 产品的发展及应用 [J]. 石化技术, 2005, 12(2): 53-56+61.
- [7] 伍桂松, 张晓茹. 我国乙烯-乙酸乙烯共聚物现状及发展建议 [J]. 化工技术经济, 2003(7): 23-28.
- [8] Huang H H, Tian M, Liu L, et al. Effects of silicon additive as synergists of $Mg(OH)_2$ on the flammability of ethylene vinyl acetate copolymer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(6): 3203-3209.

- [9] 叶虹,赵伟,樊唯镡,等. 结晶 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面改性及其对 EVA 性能的影响 [J]. 山东大学学报(理学版),2007,42(3):52-54+59.
- [10] 陈旭,虞鑫海,钟毅,等. 氢氧化镁微胶囊的制备与应用 [J]. 绝缘材料,2009,42(5):14-16+23.
- [11] Xue D F, Yan X X, Wang L. Production of specific $\text{Mg}(\text{OH})_2$ granules by modifying crystallization conditions [J]. Powder Technology,2009,191(1-2):98-106.

Study on the EVA/MH Composite material Properties Containing Different Types of Magnesium Hydroxid

SONG Xue-xue^{1,2}, LI Li-juan¹, LIU Zhi-qi¹, JI Lian-min¹, NIE Feng¹,
SONG Fu-gen¹, ZENG Zhong-min¹, SHI Dong¹, LI Hui-fang^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The magnesium hydroxide (MH) flame retardants made from ammonia under various hydro-thermal conditions were studied by comparing mechanical properties of the EVA compounds containing such MH at 30 and 50%, respectively. Comparisons were made between these experimental MH and other commercial Chinese MH products and an Albemarle MH called H-5, in such aspects as tensile property, TGA thermogram and cross-section characteristics of fractured tensile bars. The results show that, compared to other four MH, the MH obtained by 160 °C hydrothermal treatment has low surface polarity, best dispersion and best compatibility with EVA. The MH/EVA composite materials are characterized by elevated initial decomposition temperature, thus difficult to be ignited. Such materials show finite resilience, thus able to withstand elevated forces. When fracture occurs, the fractured section of tensile bars show some distinct "wire extension", thus resulting in increased mechanical property. It is concluded that the experimental MH prepare.

Key words: Magnesium hydroxide; EVA; Mechanical properties; Composite materials

(上接第 37 页)

EDTA Complex Mass Titration for the Content of the Strontium Ion Coexisting with Lithium Ion in Chlorite

SUN Bai¹, LI Hai-jun¹, ZHAO Jing^{1,2}, DING Xiu-ping¹, SONG Peng-sheng¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: It is well known that the presence of lithium would lead to significant errors in strontium measurements by EDTA titration methods. Depend on the content of lithium chloride in measured solution, the interference of Li^+ was eliminated and the analytical deviation of the mass titration was within 0.3% by adding different amounts of the alcohol mixture to samples. When the mass ratio of lithium with strontium was 0.100 between 14.5, the mass of lithium chloride in the sample was presented linear relation to the volume of adding mixed alcohol. The dosage of the mixed alcohol volume was about 3~5 mL. According to the binding energies of lithium ions to water molecule and short chain alcohol in cluster, the influence mechanism was discussed for removing the influence of Li^+ on EDTA complexometric titration.

Key words: Lithium chloride; Strontium chloride; n-Butanol; Mass titration; Masking titration