

纳米氢氧化镁的结构表征和阻燃特性

邱龙臻 吕建平 谢荣才 瞿保钧

(中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 采用活性剂包覆的溶液沉淀法制备了不易团聚的纳米氢氧化镁粉体. 经透射电镜表征, 其形态是短轴方向尺寸为 6~9nm, 长轴方向尺寸为 50~100nm 的针状粒子. 随着氢氧化镁粒径的减小, 光致发光光强度显著增强. 同时还制备了氢氧化镁/EVA(1:1)纳米复合材料, 该材料的极限氧指数(LOI)为 38.3. 高分辨透射电镜照片表明氢氧化镁纳米粒子在 EVA 基体中分散均匀.

关键词: 纳米氢氧化镁; 表面活性剂包覆沉淀法; 纳米阻燃材料

PACC: 6116D

中图分类号: O482.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2003)S0-0081-04

1 引言

纳米氧化镁由于在催化^[1,2]、陶瓷及电子^[3]等领域的应用, 得到广泛而深入的研究^[4,5]. 纳米氧化镁最常用的制备方法是将纳米氢氧化镁进行热分解制得, 这种方法制得的氧化镁保持了纳米氢氧化镁的结构形态和尺寸. 目前采用的溶胶-凝胶法^[6], 水热法^[7,8]等制备纳米氢氧化镁过程复杂, 从工业应用成本的角度考虑是不可接受的.

氢氧化镁是目前应用较为广泛的聚合物阻燃剂之一. 它具有无卤、无磷、无烟、无毒等优点. 其最大的缺点是阻燃效率低, 所需填充量大, 因而导致阻燃聚合物材料物理力学性能和加工性能严重下降^[9]. 有文献表明^[10]: 当加入的氢氧化镁粒径减小到 1 μ m 时, 其阻燃聚合物体系的氧指数显著提高. 不少文献^[11~13]报道随着粒径的减小, 无机粒子对聚合物材料有增强增韧的作用. 因此, 超细化成为氢氧化镁阻燃剂的一个重要发展方向. 本工作以廉价的高浓度氯化镁为原料, 采用表面活性剂包覆和溶液沉淀法可大批量制备出不团聚的纳米级氢氧化镁粉体, 以期开拓具有纳米增强和纳米阻燃多种功能的聚合物纳米复合材料并用于制备纳米氧化镁.

2 实验

2.1 纳米氢氧化镁粉体的制备

在 40% 氯化镁水溶液中加入一定量的表面活性剂 Tween-20 和 PVP, 剧烈搅拌下缓慢加入 16% 的氢氧化钠水溶液. 最后将所得沉淀过滤、洗涤、真空烘干即得纳米级氢氧化镁粉末.

2.2 EVA/氢氧化镁纳米复合材料的制备

将 25g 的 EVA(VA=19%, U. S. I. Chemicals Co.) 和 25g 纳米级氢氧化镁在橡塑混炼机上 115~130 $^{\circ}$ C 熔融混合 45min. 然后将混合后的样品在 10MPa 和 130~150 $^{\circ}$ C 下压片. 样品压片后, 在空气中自然冷却到室温.

2.3 极限氧指数(LOI)

LOI 按 ASTM D2863-77 标准并在 ZRY 型氧指数上测试. 测试样条尺寸 120mm \times 60mm \times 3mm.

2.4 UL-94 测试

UL-94 测试按 ASTM D635-77 标准进行. 测试样条尺寸 127mm \times 12.7mm \times 3mm.

3 结果与讨论

3.1 纳米氢氧化镁的表征

将纳米氢氧化镁分散于乙醇中,超声分散,而后在透射电镜(TEM)下观察,可见其为针状晶体,如图1所示,针状晶体在短轴方向尺寸为6~9nm,长轴方向尺寸为50~100nm.

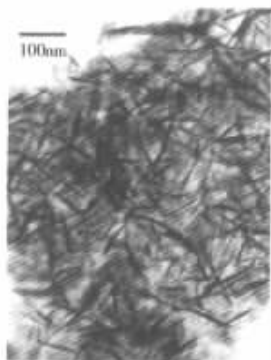


图1 纳米氢氧化镁的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of $Mg(OH)_2$ nanoparticles

氢氧化镁粉末的 X 射线衍射(XRD)图案如图2所示.图2中所有衍射峰的位置与 JCPDS 7-239 的氢氧化镁一致,说明本合成产品为纯粹的氢氧化镁.图2中的衍射峰明显宽化,表明氢氧化镁具有非常小的晶粒尺寸,依据 Debye-Scherrer^[14]公式计算可得晶粒尺寸.由表1所列的晶粒尺寸可以看出该氢氧化镁粉体中晶粒尺寸小于20nm.

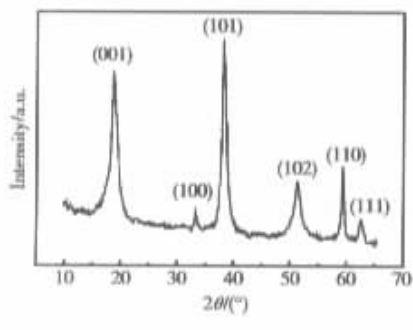


图2 纳米氢氧化镁的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of $Mg(OH)_2$ nanocrystallites

表1 Debye-Scherrer 公式计算的氢氧化镁晶粒尺寸

Table 1 Size of $Mg(OH)_2$ particles obtained from its XRD pattern estimated by Scherrer equation

峰位/nm	衍射角/(°)	米勒指数(hkl)	半峰宽/(°)	Debye-Scherrer 公式计算的晶粒尺寸/nm
0.4765	9.3	001	1.18	6.78
0.2362	19.0	101	0.94	8.63
0.1791	25.5	102	1.26	6.76
0.1568	29.3	110	0.48	18.8
0.1492	31.1	111	0.78	10.7

纳米氢氧化镁粉末红外光谱图如图3所示.图中2916和2854 cm^{-1} 处的吸收峰是饱和烷烃C—H键对称和不对称伸缩振动特征峰,表明氢氧化镁的粉末表面包裹了表面活性剂,该表面剂阻止了纳米粒子的团聚^[15].3698 cm^{-1} 处强的吸收峰是由于晶体中O—H键的伸缩振动所致^[16].

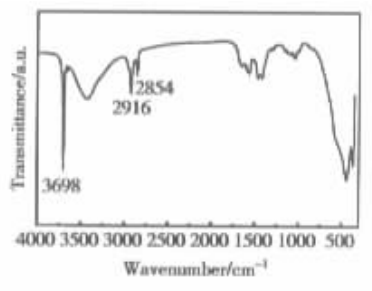


图3 表面活性剂包裹的纳米氢氧化镁 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of $Mg(OH)_2$ nanoparticles coated by the surfactants

3.2 纳米氢氧化镁的量子尺寸效应

我们合成了三种不同尺寸的纳米级氢氧化镁(粒径大小顺序为 $S_3 < S_2 < S_1$),希望进一步了解纳米级氢氧化镁的量子尺寸效应以及界面效应等.为了比较起见,将试剂级的氢氧化镁作为一个对照样品(S_0).不同尺寸的纳米级氢氧化镁的光致发光光谱强度如图4所示.显然, S_0 只有微弱的荧光强度,随着粒径的降低,纳米氢氧化镁的荧光光谱强度大幅度提高.这可能是由于纳米级氢氧化镁粒径越小,表面原子/本体原子的比例越高,表面缺陷越多,这些表面原子和缺陷能够形成多种能级,从而使得发射的荧光强度得以提高^[17].

3.3 纳米级氢氧化镁/EVA 复合材料阻燃性能

将上述方法制得的纳米氢氧化镁以1:1的比

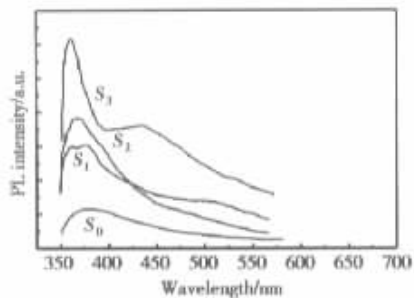


图4 不同尺寸氢氧化镁的光致发光光谱

Fig. 4 PL spectra of $Mg(OH)_2$ nanocrystallites at different particle sizes

例与 EVA 混合,能很好地分散在 EVA 基体中.图 5 所示的高分辨透射电镜照片表明,在复合材料中,氢氧化镁粒子几乎没有发生团聚现象.而且,EVA/氢氧化镁纳米复合材料也表现出了良好的阻燃性能,该材料的极限氧指数(LOI)为 38.3.而相同填充量的微米级 EVA/氢氧化镁材料的 LOI 仅为 24,与文献[18]报道的一致.

垂直燃烧实验表明, $Mg(OH)_2/EVA(1:1)$ 纳米复合材料可达 UL 94 V-0 级.而相同阻燃等级的

微米级氢氧化镁填充量需在 60% 以上.

测定 LOI 的实验过程中发现,EVA/纳米级氢氧化镁体系燃烧时产生陶瓷状坚硬的炭层(如图 6 所示).这种坚硬的炭层可能是造成纳米级氢氧化镁具有优异阻燃性能的主要原因之一.

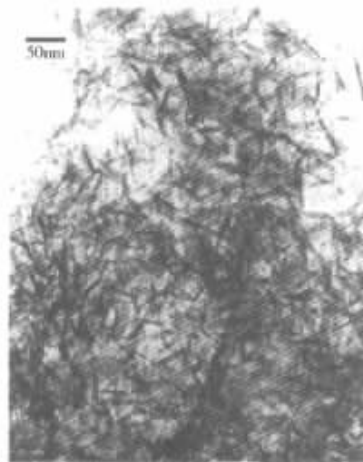


图5 含 50% 氢氧化镁纳米颗粒 EVA 的 HRTEM 照片
Fig. 5 HRTEM picture of $Mg(OH)_2$ nanoparticles in EVA(1:1)

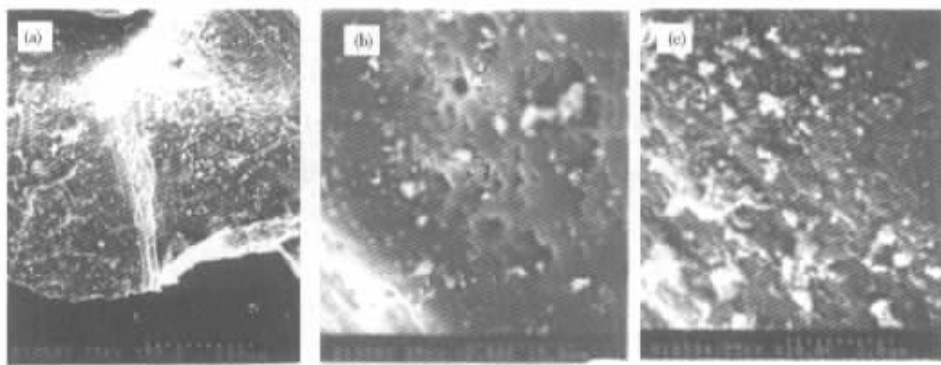


图6 EVA/ $Mg(OH)_2(1:1)$ 的 SEM 照片 (a) $\times 33.5$; (b) $\times 1334$; (c) $\times 6670$

Fig. 6 SEM micrography of char sample obtained from EVA/ $Mg(OH)_2(1:1)$ (a) $\times 33.5$; (b) $\times 1334$; (c) $\times 6670$

3 结论

以氯化镁为主要原料,用表面活性剂包覆和溶液沉淀法可大批量合成结晶度高、具有量子尺寸效应的不团聚的纳米级氢氧化镁材料.该纳米级氢氧化镁具有优异的阻燃性能.

参考文献

- [1] Tsuji H, Yagi F, Hauori H, et al. Self-condensation of N-butyraldehyde over solid base catalysts. *Journal of Catalysis*, 1994, 148: 759
- [2] Mishakov I V, Bedilo A F, Richards R M, et al. Nanocrystalline MgO as a dehydrohalogenation catalyst.

Journal of Catalysis, 2002, 206: 40

- [3] Yang P D, Lieber C M. Nanorod-superconductor composites: a pathway to materials with high critical current densities. Science, 1996, 273: 1836
- [4] Stoimenov P K, Klinger R L, Marchin G L, et al. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. Langmuir, 2002, 18 (17): 6679
- [5] Aramendia M A, Borau V, Jimenez C, et al. Synthesis and characterization of various MgO and related systems. J Mater Chem, 1996, 6(12): 1943
- [6] Ultamapanya S, Klabunde K J, Schlup J R. Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents; Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide. Chem Mater, 1991, 3: 175
- [7] Li Y D, Sui M, Ding Y, et al. Preparation of Mg(OH)₂ nanorods. Advanced Materials, 2000, 12: 818
- [8] Ding Y, Zhang G T, Wu H, et al. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders; Control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis. Chem of Mater, 2001, 13: 435
- [9] Wang Z Z, Qu B J, Fan W C, et al. Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81: 206
- [10] Wang W G, Shao W J, Hu X. The effect of additive particle size on properties of plastics. Plastics Science and Technology, 1998, 123: 27 (in Chinese) [王文广, 邵文君, 胡箫. 塑料助剂的粒度对塑料性能的影响. 塑料科技, 1998, 123: 27]
- [11] Wang X, Huang R. Study on nano-CaCO₃ reinforced polypropylene. China Plastics, 1999, 13(10): 22 (in Chinese) [王旭, 黄锐. PP/纳米级 CaCO₃ 复合材料性能研究. 中国塑料, 1999, 13(10): 22]
- [12] Wu W, Xu Z D. Study on the reinforced and toughened PP blends with rigid nano-particles and the elastic rubber-particles. Acta Polymerica Sinica, 2000, 1: 99 [吴唯, 徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究. 高分子学报, 2000, 1: 99]
- [13] Xu W P, Huang R, Cai B H, et al. Nano-CaCO₃ filled HDPE composite. China Plastics, 1998, 12(6): 30 [徐伟平, 黄锐, 蔡碧华, 等. 纳米级 CaCO₃ 填充 HDPE 复合材料的研制. 中国塑料, 1998, 12(6): 30]
- [14] Cuttity B D. Elements of X-ray diffraction. 2nd edition. Addison-Wesley Publishing Company, 1978: 555
- [15] Salkar R A, Jeevandam P, et al. Elongated copper nanoparticles coated with a Zwitterionic surfactant. J Phys Chem B, 2000, 104: 893
- [16] Benesi H A. Infrared spectrum of Mg(OH)₂. J Chem Phys, 1958, 29: 852
- [17] Zhang W F, Yin Z, Zhang M S. Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. Appl Phys A, 2000, 70: 93
- [18] Tai C M, Li R K Y. Studies on the impact fracture behaviour of flame retardant polymeric material. Materials and Design, 2001, 22(1): 15

Structural Characteristics and Flame-Retardant Properties of Nanosized Magnesium Hydroxide

Qiu Longzhen, Lü Jianping, Xie Rongcai and Qu Baojun

(State Key Laboratory of Fire Science and Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The surfactant-mediated solution method is employed to synthesize nano-scale magnesium hydroxide. The powder products have the sizes of diameter 3~6nm and length 50~100nm for needle-like nanoparticles. The photoluminescence intensity of Mg(OH)₂ nanocrystallites increases rapidly with decrease of the size of particle. Mg(OH)₂/Ethylene-vinyl-acetate (1:1) nanocomposite is also prepared. Its value of the limiting oxygen index (LOI) is 38.3. The high-resolution transmission electron microscope images show that the Mg(OH)₂ nanoparticles disperse homogeneously in EVA matrix.

Key words: nano-scale magnesium hydroxide; surfactant-mediated solution method; nano-scale flame-retardant material

PACC: 6116D

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0081-03