



无机复合超细阻燃填料的表面改性

张玉忠, 郑水林, 刘桂花

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 对适宜配比的硅镁铝粉-氢氧化镁复合阻燃填料进行了表面改性方法和配方研究,考察改性方法、改性剂配方、改性剂用量等对复合阻燃填料填充效果的影响。采用红外光谱和扫描电镜对复合阻燃填料进行测试分析。结果表明:湿法改性效果好于干法,最佳的表面改性剂为硅烷 SCA313 和脂肪酸的复配,适宜的用量为 $w(\text{SCA313}) = 0.6\%$ 、 $w(\text{脂肪酸}) = 1.0\%$;改性剂以化学吸附方式协同包覆于填料表面。

关键词: 阻燃填料;氢氧化镁;表面改性

中图分类号: TD985 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2010)02-0061-04

Study on Surface Modification of Ultrafine Inorganic Composite Flame-retardant Filler

Zhang Yuzhong, Zheng Shulin, Liu Guihua

(School of Chemical and Environmental Engineering,
China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The method and formula of surface modification of composite flame-retardant filler which was prepared mainly from proper ratios of Si-Mg-Al powder and magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) was studied. The method of modification, modifier and the dosage of the modifier were investigated. IR and SEM were used to characterize the composite powder. The results indicated that wet modification was better than dry modification, proper modifier was SCA313 added with fatty acid and the dosage of SCA313 was 0.6%, and fatty acid was 1.0%. The modifier was covering the surface of the filler due to the synergies of chemical adsorption and covering effects.

Key words: flame-retardant filler; magnesium hydroxide; surface modification

无机阻燃填料作为一种环境友好型的阻燃剂和抑烟剂,是未来阻燃剂市场的主导者。然而一般以普通型氢氧化镁制备的阻燃聚烯烃材料的抗热变形能力差,阻燃效率低,通常要添加 50% 以上无机阻燃填料才能有较好的阻燃效果。如此大的添加量会使填充材料的力学性能下降,这是由于无机阻燃剂的表面极性与聚合物相差太大而不相容,相互间的作用力很

小,直接加入往往会不同程度地影响材料的加工性能和机械力学性能^[1-6]。如在高填充量的混合料断面常会出现由于弥散度和亲和性不好而引起的“夹生”现象,严重影响了塑料制品的力学性能;另一方面由于粒子之间的积聚成团性强,在塑料中的分散性和相容性较差,使得氢氧化镁无法直接用于塑料阻燃。所以必须对氢氧化镁进行适当处理,以改善它在高分子材料中的分散性和相容性。

表面改性处理是通过各种表面改性剂与颗粒表面化学反应和表面包覆处理改变颗粒的表面状态,提高表面活性,可改善其表面的物化性质,增强其与有机高聚物的相容性,提高其分散性,以提高材料的力学强度及综合性能,因此无机阻燃填料的表面改性技术是改善其应用性能的关键技术之一,是改善阻燃聚烯烃材料的加工与力学性能的有效方法^[7-13]。本文中对超细粉碎后适宜配比的硅镁铝粉-氢氧化镁复合阻燃填料进行了表面改性研究,考察了改性方法、改性剂配方、改性剂用量等主要影响因素,并通过测定改性后复合填料填充于乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)基料制得的阻燃 EVA 复合材料的阻燃效率和力学性能间接评价表面改性效果,确定其适宜的改性工艺,并在此基础上探讨其改性机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器设备

氢氧化镁粉体, $d_{50}=25.18\ \mu\text{m}$, $d_{97}=73.23\ \mu\text{m}$, 辽宁佳益五金矿业有限公司; 硅镁铝粉体, $d_{50}=6.35\ \mu\text{m}$, $d_{97}=25.16\ \mu\text{m}$, 辽宁海城市恒信滑石粉厂; 高分子基料 乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA), 日本三井公司 E-vaflex421; 改性剂硅烷偶联剂、脂肪酸,及其它助剂,工业级,市售。

卧式砂磨机, MiniZeta 实验室循环砂磨机, 耐驰(上海)机械仪器有限公司; 恒温水浴锅, DZKW-4 型, 北京中兴伟业仪器有限公司; 开放式炼塑机, XSK-160 型, 常州市东南橡塑机械厂; 平板硫化机, XLB-350×350 型, 上海第一橡胶机械厂; 氧指数仪, HC-2 型, 江宁县分析仪器厂; 拉力试验机, XL2100A 型, 广

收稿日期: 2009-11-27。

第一作者简介: 张玉忠(1985-), 男, 硕士研究生, 研究方向为非金属矿资源深加工与综合利用。E-mail: zyzying@126.com。

州市广材试验仪器有限公司。

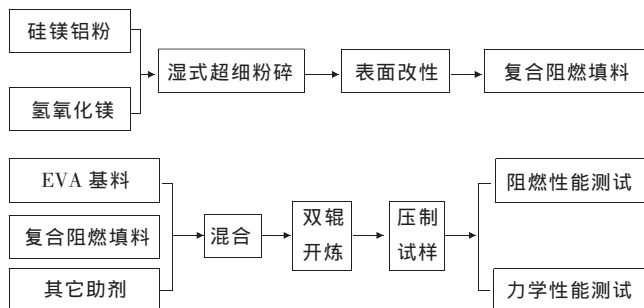
1.2 材料制备

复合填料:用卧式砂磨机将一定配比的硅镁铝粉与氢氧化镁复合粉体进行湿式超细粉碎至复合粉体粒度 $d_{50}=1.0\sim 1.5\ \mu\text{m}$, 过滤, 烘干, 打散即得超细复合填料。

改性复合填料:接通电源, 将三口烧瓶放入水浴锅加热并恒定至 $80\ ^\circ\text{C}$, 加入待改性复合填料搅拌预热至一定温度后, 用注射器将调配好的改性剂缓慢注入到高速搅拌的样品中, 并开始记时, 反应至一定时间后停机。其中湿法改性中将待改性的样品制成一定浓度的悬浮液加入到三口烧瓶中, 改性后真空抽滤、烘干并打散。

无机复合填料填充 EVA:将改性后的复合填料及其它助剂加入到 EVA 粒料中, 混合均匀, 在炼塑机上塑炼 15 min, 薄通、压片, 然后在平板硫化机上进行试样的模压制备。

其材料制备工艺流程如下:



1.3 测试分析

用 JEDL 日本电子公司 JSM-35C 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察原料及改性后复合填料的微观形貌; 用美国 BIO-RAD FTS3000 型 Fourier 变换红外 (FTIR) 光谱仪测定复合改性填料的红外光谱。按照 GB2406—93 标准测试复合材料的氧指数; 按照 GB/T 8815—2002 标准测试复合材料的拉伸强度。

2 结果与讨论

表面改性实验分别考察了改性方法、改性剂配方、改性剂用量等条件对改性复合阻燃填料应用性能的影响, 以便得出复合阻燃填料适宜的改性工艺与配方。

2.1 改性方法

表 1 所列的是在改性剂种类、用量等其它条件均相同的情况下, 对复合阻燃填料分别采用湿法改性和干法改性实验和填充 EVA 基料后样品检测分析结果。从表中数据可以看出, 湿法改性和干法改性对阻燃填料的阻燃性能如氧指数指标和力学性能如拉伸强度指标随粒度变化趋势基本相同。在湿法

和干法改性中, 氧指数相差不大, 且都相对较高, 但拉伸强度指标相差较大, 其中湿法改性明显优于干法改性结果。因此, 在氧指数都相对较高的情况下, 选择对提高材料拉伸强度更大的湿法改性方法更为适宜。

表 1 改性方法实验结果比较

Tab.1 Comparison between the different methods of modification

改性方法	湿法		干法	
	氧指数	拉伸强度/MPa	氧指数	拉伸强度/MPa
1 [#]	37.6	14.25	40.6	9.93
2 [#]	38.0	14.92	39.4	11.26
3 [#]	39.6	14.23	39.5	9.24
4 [#]	39.7	13.30	39.6	9.68
5 [#]	42.4	11.88	40.1	7.18

注: 表中 1[#]—5[#] 是粒度不同的 5 种复合阻燃填料。

2.2 改性剂配方

目前, 在无机阻燃填料表面改性中常用的改性剂主要有各种偶联剂和脂肪酸。本文中采用不同复合改性剂 (主要是硅烷偶联剂与脂肪酸的复配) 在相同改性工艺条件下对复合填料进行改性。结果表明: 以硅烷偶联剂 SCA313 与脂肪酸 STA 复配改性样品的综合性能为最好。

2.3 改性剂用量

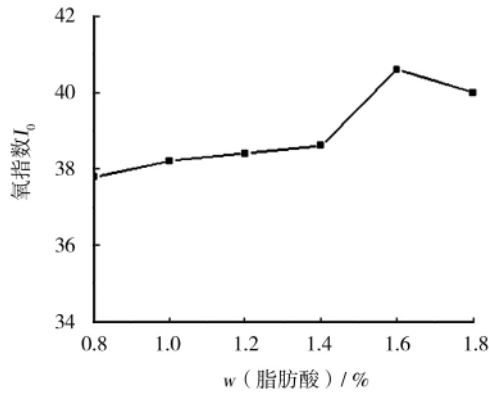
使用复合改性剂 SCA313 与 STA, 其中 SCA313 用量固定为 0.6%, (质量分数, 下同), 只改变 STA 用量。图 1 是复合阻燃材料氧指数、拉伸强度与改性剂脂肪酸用量关系图。图 1(a) 表明, 改性后复合阻燃材料氧指数随脂肪酸用量变化不太大, 当改性剂用量为 1.6% 时材料的氧指数最大。图 1(b) 显示改性后复合阻燃材料的拉伸强度随脂肪酸的用量增大而逐渐增大, 在改性剂用量为 1.0% 后拉伸强度随改性剂用量增大而逐渐变小。综合来看, 由于氧指数指标普遍较高, 选取改性剂脂肪酸用量为 1.0% 为宜。

因此, 综合上述改性工艺条件实验结果, 复合阻燃填料的湿法优化改性工艺条件为: 改性剂为复合改性剂硅烷偶联剂 SCA313 与脂肪酸 STA; 用量取 $w(\text{SCA313})=0.6\%$ 、 $w(\text{STA})=1.0\%$ 。

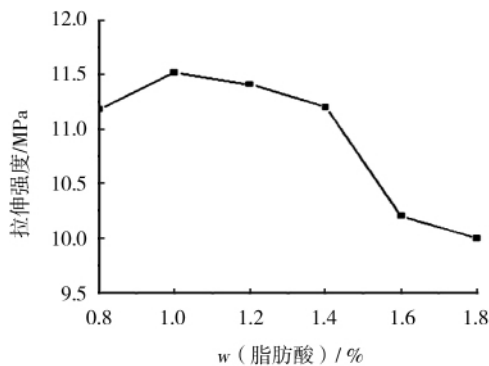
2.4 改性阻燃机理探讨

结合原料硅镁铝粉—氢氧化镁的红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM) 分析等, 将从无机复合阻燃填料样品本身探讨改性机理。图 2 是复合阻燃填料改性前后红外光谱对比图。

由图中谱线可见, 复合阻燃填料改性前的谱线 1 中 $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近极强的尖锐吸收峰属于硅镁铝粉和氢氧化镁中自由—OH 基的伸缩振动特征谱



(a) 氧指数与脂肪酸用量关系图



(b) 拉伸强度与脂肪酸用量关系图

图1 氧指数、拉伸强度与脂肪酸 STA 用量关系图

Fig.1 Relation between oxygen index (a), tensile strength (b) and dosage of fatty acid STA

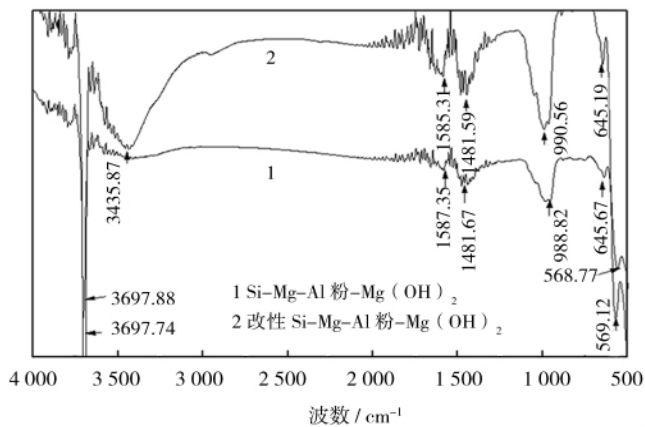


图2 复合阻燃填料改性前后红外光谱

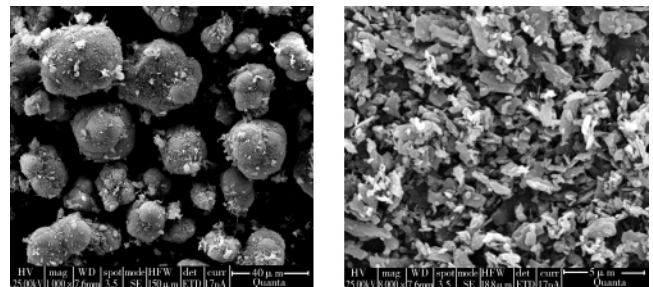
Fig.2 FTIR spectra of composite filler before and after modification

带, 1481.67 cm^{-1} 处为 —OH 基的弯曲振动特征吸收峰, 说明粉体表面存在 —OH , 硅镁铝粉中氧化镁、二氧化硅、氧化铝 3 种占绝大部分含量, 988.82 cm^{-1} 处为 O—Si—O 的对称伸缩振动峰, 645.67 cm^{-1} 处为硅镁铝粉结构中硅氧四面体链中 3 种重复排列的硅氧四面体的 (四面体外) Si—O—Si 的对称伸缩振动, 568.77 cm^{-1} 为 Si—O 弯曲振动吸收峰。谱线 2 为复合改性后的复合粉体红外图谱, 与改性前相比, 改性后的谱线中除了出现改性前谱线中原有的吸收峰外, 分

别在 3697.74 、 3435.87 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 其中 3697.74 cm^{-1} 为 —OH 伸缩振动特征峰, 峰强较未改性的减弱, 且出现 3435.87 cm^{-1} 小峰, 这可能是由于脂肪酸与粉体中的 Mg 和 —OH 发生了复杂的化学反应, 部分 —OH 消失; 1481.67 cm^{-1} 处的 —OH 弯曲振动吸收峰移至 1484.59 cm^{-1} 处, 说明这部分 —OH 并未因改性剂的加入发生改变; 1585.31 cm^{-1} 可能是改性剂中的 C=C 特征峰, O—Si—O 对称伸缩振动特征峰移至 990.56 cm^{-1} ; Si—O—Si 对称伸缩振动特征峰偏移至 645.19 cm^{-1} ; Si—O 弯曲振动偏移至 569.12 cm^{-1} 。

通过原样与改性剂复合改性后硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体的红外图谱的对比分析, 可以得出硅烷和脂肪酸复合改性硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体的改性机理为: 硅烷水解形成硅醇与硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体表面的羟基反应, 形成氢键并缩合成 —SiO—M 共价键^[14] (M 表示硅镁铝粉/氢氧化镁复合粉体表面)。脂肪酸也与硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体中的 Mg 和 —OH 发生了复杂的化学反应, 部分 —OH 消失, 复合粉体表面仍有 —OH 存在。同时, 复合粉体表面的硅醇又相互缔合齐聚形成网状结构的膜, 覆盖在硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体颗粒表面, 使硅镁铝粉/氢氧化镁复合粉体表面有机化。复合阻燃填料经表面改性后实现了表面有机化, 降低了表面自由能, 更容易实现复合阻燃填料在基料中的均匀分散。

图3分别为改性前硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体原样和改性后硅镁铝粉-氢氧化镁复合填料的 SEM 图像。从图3(a)可明显看出, 改性前硅镁铝粉-氢氧化镁原样团聚严重; 图3(b)显示, 复合粉体经表面改性, 颗粒团聚消失。这是因为普通氢氧化镁一般为无定形或六方晶形晶体, 比表面积大, 极性很强, 晶粒容易二次聚集, 而经过表面改性, 表面极性变低。此时填充到 EVA 等聚合物中时, 分散性明显提高, 硅镁铝粉-氢氧化镁以均布状态分散于聚合物中, 从而增加了与聚合物的相容性和作用力, 提高了复合材料的力学性能。



(a) 表面改性前

(b) 表面改性后

图3 硅镁铝粉-氢氧化镁复合填料改性前后 SEM 图像

Fig.3 SEM images of Si-Mg-Al powder and magnesium hydroxide before and after modification

(下转第 75 页)

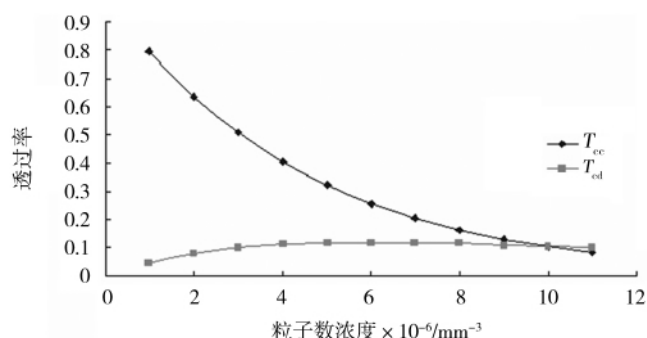


图 11 脂肪乳透过率随粒子数浓度的变化

Fig.11 Transmittance with the change of number concentration in fat emulsion

得到的极限值为 226.6,而本实验中 τ 值更高,其原因主要是因为本次实验测量的脂肪乳粒径较小,消光系数具有良好的单调递增性,从而反演计算的误差小,在较高的浊度下仍能准确测量颗粒粒径。

4 结论

通过实验测量了不同浓度下颗粒粒径分布,获得粒径随浓度变化的曲线,并通过蒙特卡罗方法进行数值验证,据此讨论了浓度变化对颗粒测量中的影响。结果表明:

1) 浓度变化过程中存在一临界区间,该临界区

间近似出现在浊度 τ 曲线斜度剧烈变化的区间。就本实验而言,对于脂肪乳剂,该浓度出现在 1.8‰ 左右;对于橄榄油乳剂,该浓度则在 0.5‰~0.6‰ 之间。超过此范围,粒径测量结果将会因浓度变化而受到剧烈影响。

2) 由于本实验装置能实现对亚微米小颗粒乳剂进行测量,适用的浊度 τ 要比通常认为的极限值更高。

参考文献 (References):

- [1] 王乃宁. 颗粒粒径的光学测量技术及应用[M]. 北京:原子能出版社, 2000
- [2] 虞先煌, 竺晓程, 王乃宁. 颗粒污染源排放浓度和粒径的在线测量技术[J]. 上海理工大学学报, 2000, 22(4): 283-288
- [3] 苏明旭, 任宽芳, GREHAN G, 等. 光复散射对消光法粒径测量的影响: 复散射模型与数值模拟[J]. 光学学报, 2004, 24(5): 696-699
- [4] 郑刚, 蔡小舒, 卫敬明, 等. 消光法测量微粒尺寸的测量下限的研究[J]. 仪器仪表学报, 1998, 19(5): 503-507
- [5] 王乃宁, 虞先煌, 竺晓程. 烟尘粉尘向大气排放的激光监测技术研究[J]. 中国激光, 2001, 28(11): 1 032-1 036
- [6] 焦荣昌. 线性方程组的正则化解法及其应用[J]. 石油物探, 1992, 31(2): 38-45
- [7] 马凤斌, 尚丽平, 张娜. 烟尘浓度和粒度的消光法测量研究[J]. 传感技术学报, 2004, 17(2): 289-291

(上接第 63 页)

3 结论

1) 无机复合阻燃填料适宜的改性方法为湿法, 改性剂的用量为硅烷 SCA313 和脂肪酸 STA 复配, SCA313 的用量为 0.6%、脂肪酸的用量为 1.0%。

2) 复合阻燃剂硅烷偶联剂和脂肪酸对复合阻燃填料的改性作用机理为: 硅烷水解形成硅醇后与硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体表面的羟基反应, 形成氢键并缩合成—SiO—M 共价键 (M 表示硅镁铝粉/氢氧化镁复合粉体表面); 脂肪酸也与硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体中的 Mg 和—OH 发生了化学反应; 二者协同包覆在硅镁铝粉-氢氧化镁复合粉体颗粒表面, 使其表面有机化。

参考文献 (References):

- [1] 钱海燕, 叶旭初, 张少明. 非金属矿粉体改性及其效果评价[J]. 非金属矿, 2001(3): 10-12
- [2] 倪忠斌, 陈明清, 刘俊康, 等. 氢氧化镁表面改性及其在 LDPE 中的应用[J]. 江南大学学报, 2003, 2(4): 399-401
- [3] 郭锡坤. 提高 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充的阻燃性 PP、HDPE 拉伸强度的研究[J]. 高分子材料, 1994(4): 11-14, 24
- [4] 张清辉. 无机包覆型复合无卤阻燃剂的制备及在 EVA 中的应用[D].

北京: 北京科技大学, 2006

- [5] HOMSBY P R, WATSON C L. Interfacial modification of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 5 347-5 355
- [6] 黄宏海, 田明, 陈中强, 等. 界面改性对高填充 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ 复合材料结构与性能的影响[J]. 塑料工业, 2003, 31(12): 8-12
- [7] 陶勇. 氢氧化镁阻燃剂的表面改性研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008(5): 13-15
- [8] QIN Linqing, HUANG Zhixiong, ZHANG Lianmeng, et al. Flame-retardant mechanism of magnesium oxychloride in epoxy resin[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2009, 24(1): 127-131
- [9] 李锦, 欧育湘. 氢氧化镁表面处理工艺对阻燃 PP 性能的影响[J]. 塑料工业, 2003, 31(4): 13-15
- [10] 四季春, 郑水林, 路迈西, 等. 超细活性无机复合阻燃填料在 PVC 中的应用研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(1): 83-85
- [11] ZHANG Yong, YANG Jinhai, PENG Zonglin, et al. Effect of silicone oil on the mechanical properties of highly filled HDPE composites[J]. Polymers and polymer Composites, 2000, 8(7): 471-476
- [12] 罗士平, 李锦春, 孙惠, 等. 氢氧化镁表面改性及其在 EVA 中的应用[J]. 江苏石油化工学院学报, 1998, 10(4): 4-7
- [13] 郑水林, 四季春, 路迈西, 等. 无机复合阻燃填料的开发及阻燃机理研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 60-63
- [14] 张清辉, 郑水林, 邹勇. 氧化锌 / 氢氧化镁复合阻燃剂表面改性研究[J]. 化工矿物与加工, 2007(增刊): 115-118