

阻燃用氢氧化镁的表面改性研究现状

闫修川^{1,2}, 李召好^{1,2}, 李法强¹, 马培华¹, 祝增虎¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 氢氧化镁作阻燃剂使用时, 其无毒、高效、消烟、环保的阻燃特性非常突出, 较其它常规无机阻燃剂有十分明显的优势。但由于氢氧化镁与高分子材料基体的相容性较差, 从而限制了它的应用。表面处理技术是解决目前这一问题的主要方法, 对近年来氢氧化镁阻燃剂表面改性的主要方法和研究现状进行了总结, 并分析指出了今后的发展方向。

关键词: 氢氧化镁; 阻燃剂; 表面改性; 微胶囊

中图分类号: O614.22

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2005)04—0067—05

0 前言

阻燃剂是使聚合物不易着火或着火后使其燃烧变慢的一种工业助剂^[1]。在众多的阻燃剂产品中, 溴系阻燃剂的市场规模及应用领域长期雄居各类阻燃剂之首, 其优异的性价比是其它阻燃剂所无法匹敌的。但由于溴系阻燃剂在生产及使用过程中造成环境危害, 欧盟已经宣布将从2006年7月1日起开始在电子产品中停止使用溴系阻燃剂。顺应环保发展要求, 无卤、绿色无害化是未来阻燃材料的发展趋势。低毒、低烟、低腐蚀且价格低廉的无机阻燃剂将会有较好的发展。但由于所需的添加量较大(在某些高分子基体中氢氧化镁阻燃剂的加入量高达60%^[2]), 一定程度上限制了它们的应用。近年来, 国外市场上陆续推出了一些新的无机阻燃剂品种, 特别是表面处理技术的发展, 使这些无机阻燃剂崭露头角。如美国的索莱姆公司(Solem Industries)推出一系列经过硅碳偶

连剂、硬脂酸等表面处理的氢氧化镁新品种, 这些产品能在低添加量的情况下达到较好的阻燃效果, 从而提高制品的经济效益^[3]。

氢氧化镁阻燃剂在受热分解时放出水分, 同时吸收热量降低高聚物的实际温度, 抑制高聚物分解和释放可燃性气体, 此外生成的MgO又是耐火材料, 覆盖于高聚物表面, 能提高高聚物抵抗火焰的能力, 起到了隔绝空气阻止燃烧的目的^[4]。阻燃剂氢氧化镁可广泛应用于EVA、PP、PVC、PS、HIPS、ABS等塑料橡胶中, 也可用于不饱和聚酯、油漆、涂料中。其无毒、高效、消烟、环保的阻燃特性正日益引起人们的广泛关注^[5-8]。

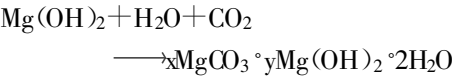
常温下合成的氢氧化镁是一种极性很强的无机化合物, 其晶体在(101)方向有微观内应变, 晶体表面带有正电荷, 具有亲水性, 即使非常干燥的氢氧化镁, 晶体内也存在着不可忽视的水分, 所以氢氧化镁在与聚合物材料混炼时, 非常容易团聚在一起, 与聚合物材料的相容性比较差, 使得基体表面有缺陷, 粗糙且无光泽;

收稿日期: 2004—12—27

基金项目: 国家科技攻关计划课题(2001BA602B—01)

作者简介: 闫修川(1980—), 男, 硕士研究生, 无机化学专业。

而且氢氧化镁阻燃剂与高分子聚合材料加工成型后的产品,长时间放置在潮湿空气中,表面裸露的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会与空气中的 CO_2 发生如下反应:



使得制品发生白斑并失去光泽。目前解决上述缺陷,主要通过改善氢氧化镁的表面性能,提高其与高分子材料的相容性。所以,对氢氧化镁进行表面改性是解决其作为阻燃剂存在问题的主要方法。

表面改性又称表面活化,是指为达到特定目的而采取的任何固体表面性质发生包括物理或化学变化在内的各种措施。常用的粉体表面改性法有涂覆改性、表面化学改性、沉淀反应改性、胶囊化改性及机械化学改性等^[9]。目前,用于氢氧化镁表面改性的方法,主要是表面化学改性和胶囊化改性。

1 表面化学改性

对氢氧化镁粒子进行有机物表面化学改性有许多途径,其中利用表面活性的有机官能团等与粒子进行化学吸附或化学反应,从而使表面活性剂(通常有硅烷、钛酸酯类偶连剂、硬酯酸、有机硅等)覆盖于粒子表面,这是较为简单的表面化学改性^[10],也是目前最主要的表面改性方法。

影响氢氧化镁表面化学改性效果的主要因素有:①表面活性剂的种类、最佳用量和使用方法等;②工艺设备的选择及操作条件,如设备性能、物料的处理方法、反应时间、反应温度与物料填充度等。王正洲等^[11]探讨了几种常用的表面处理剂对氢氧化镁——聚乙烯阻燃体系的力学性能及燃烧性能的影响,实验结果表明,在聚乙烯中添加占复合材料总质量 50% 的氢氧化镁后其力学性能已经严重恶化。通过添加适量的表面处理剂,虽然其拉伸强度有所下降,阻燃性能有所降低,但却大大改善了体系的断裂伸长率。李锦等^[12]将来源不同的两种 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行表面处理后加入 PP 中,并对其表面性能、阻燃性能和力学性能进行测试,结果表

明,PP 中添加占复合材料总质量 65% 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,其阻燃级别能达到 V-0 级,氧指数接近 30,且改性后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能大大改善阻燃 PP 的力学性能。同时通过比较不同偶连剂和处理方法对包覆效果的影响,选出了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面处理的较优工艺。

1.1 表面改性剂的种类

应用于氢氧化镁表面改性的表面活性剂有很多种,主要包括阴离子表面活性剂、有机磷酸酯、偶联剂、高分子包覆剂等。

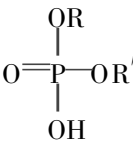
阴离子表面活性剂。由于用一般的方法制得的氢氧化镁粉体表面带有正电荷,且等电点较高,所以对其进行表面改性主要使用阴离子表面活性剂。其作用原理为:阴离子表面活性剂中的亲水基和亲油基分别与氢氧化镁和聚合物发生相互作用,提高了氢氧化镁在聚合物中的分散性和相容性,从而改善了阻燃材料的机械性能。适用于氢氧化镁的阴离子表面活性剂主要是长链脂肪酸及其钠盐,常见的使用种类和适用范围见表 1。

表 1 处理氢氧化镁的阴离子表面活性剂

Table 1 Anionic surfactants for modifying magnesium hydroxide

名 称	适合的聚合物材料
硬脂酸钠	PP、PE
油酸钠	PE、PP、PVC
十二烷基磺酸钠	PC、PP
二十二烷酸钠	ABS、PP、PE、PVC
褐煤酸钠	ABS、尼龙

有机磷酸酯。用于氢氧化镁表面处理的有机磷酸酯一般含有长链的烷基或芳香基团,其分子式可表示为,



其与聚合物基体有很好的相容性和缠绕作用,而所含的 HO 基团则能和氢氧化镁表面的羟基或键合水产生化学或氢键结合。并且磷酸酯在高聚物燃烧时有膨胀效应和促进聚合物成炭作用。

偶连剂。使用偶连剂对氢氧化镁进行表面活化是最常用和最方便的一种方法。常用的偶连剂有硅烷偶连剂和钛酸酯偶连剂两大类。硅烷偶连剂是一类具有特殊结构的低分子有机硅化合物, 其通式为 $RSiX_3$, 式中 R 代表与聚合物分子有亲和力或反应能力的活性官能团, 如氨基、乙烯基、酰胺基、氨基等; X 代表能够水解的烷氧基(如卤素、酰氧基等)。钛酸酯偶连剂的分子式通式为 $R-O-Ti-(O-X-R-Y)_n$, 其中烷氧基(RO)能与氢氧化镁发生反应, 在其表面形成

钛酸酯单分子膜, 使得氢氧化镁获得良好的分散性和润湿性, 从而降低氢氧化镁的表面能, 提高氢氧化镁与高分子材料的相容性。所以, 偶连剂以单分子膜包覆在氢氧化镁表面, 其有机长链与复合材料的大分子相互缠结或交联, 在外力作用下能自由伸展和收缩, 使界面的单分子膜有一定的弹性而起到增韧的作用, 从而使聚合物材料具有良好的抗弯曲性和抗冲击性。常见的硅烷偶连剂和钛酸酯偶连剂的种类和使用范围见表 2 和表 3。

表 2 处理氢氧化镁的常用硅烷偶连剂

Table 2 Silane coupling agents for modifying magnesium hydroxide

型 号	名 称	适合的聚合材料
A151	乙烯基三乙氧基硅烷	PP、PE
A174	γ - 甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷	PP、PE、PC、PVC、PA
A- 1100	γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷	PP、PS、PC、PVC
A- 1120	N- β 氨乙基- γ - 氨基三乙氧基硅烷	PE、PMMA
x- 12- 53- u	乙烷基三(特- 丁基过氧化) 硅烷	PP、PE、PC、PVC、PA
T- 5986	联酰胺硅烷	PP、PE、PA
T- 9072	改性胺硅烷	PP、PA、PBT

表 3 处理氢氧化镁的常用钛酸酯偶连剂

Table 3 Titanic acid ester coupling agents for modifying magnesium hydroxide

型 号	名 称	适合的聚合材料
TC- 101(TTS)	异丙基三异十八酰钛酸酯	PP、PS
TC- 109	异丙基三(十二 烷基苯磺酰基) 钛酸酯	PP、PE、ABS、PS
TC- 2(TTOP- 12)	异丙基三(磷酸 二辛酯) 钛酸酯	LDPE、软 PVC
TC- 301	四异丙基二(亚 磷酸二辛酯) 钛酸酯	HDPE、PS
TC- 114	异丙基三(焦磷酸二辛酯) 钛酸酯硬	硬 PVC、PS

高分子包覆剂。高分子包覆剂一般是指链段上含有能和填料表面发生键合的活性基团的聚合物。如高分子有机硅, 是以硅氧键链(Si—O—Si)为骨架, 硅原子上接有机基团的一类聚合物, 无机骨架有很高的结构稳定性和使有机侧基呈低表面取向的柔曲性^[13]。A. B. Shehata^[14] 研究的用高分子有机钴螯和物处理的氢氧化镁来填充聚丙烯材料, 通过热重分析和 UL—94 检测, 结果令人满意。

1.2 表面改性剂用量

根据表面改性剂的作用机理, 对氢氧化镁表面处理的改性剂最佳用量 M_f ^[15] 可由下式得

出:

$$M_f = M_e \times S_g / S_0$$

其中, M_e 为 $Mg(OH)_2$ 用量, 以 g 为单位;
 S_g 为 $Mg(OH)_2$ 比表面积, 以 m^2/g 为单位;
 S_0 为表面改性剂最小包覆面积, 以 m^2/g 为单位;

一般说来, 表面改性剂用量太少, 不能完全包覆, 用量太大, 多余的处理剂只能分散在有机相中起到稀释作用, 反而降低了 $Mg(OH)_2$ 与聚合物材料之间的粘接力和剪切力, 导致 $Mg(OH)_2$ 分散性变差, 性能反而有所下降。但

因为实际处理时有部分改性剂损失和加工成型时有少量改性剂会从氢氧化镁颗粒表面脱落,表面改性剂的实际用量应略高于理论用量。

1.3 改性处理方法

氢氧化镁的表面处理方法有两种,分别为干法和湿法。

耐水性差的表面改性剂,如大多数的偶连剂,只能在惰性有机溶剂中溶解稀释使用,一般采用干法。将偶连剂用适量的惰性溶剂稀释后,喷淋于氢氧化镁粉末上,在捏合机中,控制适当的温度、搅拌速率、处理时间等,来保证偶连效果。偶连剂用溶液稀释十分重要,它能保证偶连剂均匀分散在氢氧化镁粉末表面。一般惰性溶剂与偶连剂用量的比为 3~10:1,惰性溶剂主要有甲苯、二甲苯或石油醚。

在水中稳定性很好的表面改性剂,如阴离子表面活性剂,一般均选用湿法。将氢氧化镁与一定的阴离子表面活性剂和适量的去离子水,依次加入反应器中,然后控制适当的温度、搅拌速率、处理时间等,来保证处理效果。处理完毕,过滤、洗涤,最后在适当的温度下干燥一定时间,制得阻燃用氢氧化镁。

2 微胶囊技术

微胶囊技术是一种用成膜材料把固体或液体包覆,使其形成微小粒子的技术。得到的微小粒子叫微胶囊,一般粒子大小在毫米或微米范围^[19]。目前,常用的制备微胶囊的技术有应用化学原理、物理化学原理、物理—机械原理制备微胶囊的技术等。建立在化学反应基础上的微胶囊制备技术,主要是利用单体小分子发生聚合反应生成高分子成膜材料并将囊心包覆,这是应用于氢氧化镁表面改性最主要和最简单的微胶囊技术。

许端平等^[17-18]采用脲醛树脂作为壁材对氢氧化镁进行微胶囊表面改性实验,并将其作为阻燃剂添加入聚乙烯,检测其阻燃性能及对聚乙烯机械力学性能的影响,由此得出结论:微胶囊技术提高了其与高分子材料的相容性及在

改善高分子材料物理机械性能的目的。

3 结 语

氢氧化镁作为阻燃剂使用,具有不含卤、低发烟量、不腐蚀设备、不释放有害气体、比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有更高的分解温度^[19]、有利于在要求较高的加工温度的聚合物中使用等一系列优点,具有很好的发展前景。目前阻燃用氢氧化镁存在颗粒多在微米级、比表面积大、与高分子材料的相容性差且在高分子材料中分散不均匀、降低其阻燃效果、恶化材料的性能等一系列问题,对氢氧化镁进行表面处理是解决这些问题的主要方法。虽然适用于氢氧化镁的表面处理剂和处理技术的种类不少,并有其各自的特点,但都有较难以克服的不足之处,只有新的更好的表面改性方法(针对不同材料的合适的表面活性剂及最佳用量、处理设备的选择及最佳操作条件,合适的微胶囊技术的应用等)不断开发出来,氢氧化镁作为阻燃剂的更广泛使用才有可能。因此,研究氢氧化镁的表面改性,以提高其在高分子材料中的分散性和相容性,对进一步解决其阻燃应用问题,具有很大的意义。

参考文献:

- [1] 王元宏. 阻燃剂化学及其应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.
- [2] 周仲怀, 赵中华, 王兴建, 徐丽君. 氢氧化镁研制的若干问题[J]. 海湖盐与化工, 2002, 31(5): 31—35.
- [3] 杨鸿. 氢氧化镁阻燃剂的开发与应用[J]. 无机盐工业, 2001, 33(3): 23—26.
- [4] 向兰, 吴会军, 王金福. 阻燃型氢氧化镁制备技术评述[J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(5): 1—4.
- [5] 向兰, 刘峰, 金永成, 金涌. 试论我国西部盐湖镁资源的高度利用对策[J]. 海湖盐与化工, 2002, 31(4): 24—27.
- [6] 郭如新. 透过国外氢氧化镁阻燃剂的发展看中国[J]. 精细与专用化学品, 1999, (15): 13—27.
- [7] 黄西平, 张琦, 郭淑元, 王功伟. 我国镁资源利用现状及开发前景[J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(6): 1—6.
- [8] Kiyooki Moriuchi, Taro Fujita, Shinya Nishikawa et al. Development of Environmentally-Friendly Electric Wires for Household and Electro-Appliances[J]. SEI technical review, 2002, (54): 80—85.
- [9] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 建材工业出版社, 1995.

[10] 张立德. 纳米材料[M] . 北京: 化学工业出版社, 2001.

[11] 王正洲, 瞿保均, 范维澄, 李治. 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.

[12] 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(12): 13—15.

[13] 杜高翔, 郑水林, 李杨. 阻燃用氢氧化镁及水镁石粉体的表面改性研究现状[J] . 非金属矿, 2002, 25 (Special Issue): 10—13.

[14] A. B. Shehata. A new cobalt chelate as flame retardant for polypropylene filled with magnesium hydroxide[J] . Polymer Degradation and Stability, 2004 (85): 577—582.

[15] 臧克峰, 项素云. 天然水镁石的表面处理及其对 ABS 的低卤阻燃研究[D] . 大连: 大连理工大学, 2001.

[16] 梁志齐. 微胶囊技术及其应用[M] . 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

[17] 许端平, 郭宝义, 张华. 阻燃用氢氧化镁微胶囊技术与应用[J] . 矿业快报, 2004, 418(4): 29—31.

[18] 许端平. 阻燃用 $Mg(OH)_2$ 微胶囊技术[J] . 辽宁化工, 2001, 30(10): 430—431.

[19] M. Sain, S. H. Park, F. Suhara, S. Law. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre—PP composites containing magnesium hydroxide[J] . Polymer Degradation and Stability 2004, (83): 363—367.

The Current Research for Surface Modification of Magnesium Hydroxide as a Flame Retardant

YAN Xiu-chuan^{1, 2}, LI Zhao-hao^{1, 2}, LI Fa-qiang¹, MA Pei-hua¹, ZHU Zeng-hu¹
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: As a flame retardant, the usage of magnesium hydroxide has been receiving more and more attention because of its advantages such as poison-free, effectiveness, low smoke emission, benefit on environment. But the consistency of magnesium hydroxide with composite materials is poor, which significantly limits its application. Surface modification is the main method to solve this problem. In this paper, the main approaches and the current research about surface modification for magnesium hydroxide are reviewed, and the development trend is also proposed.

Key words: Magnesium hydroxide; Flame retardant; Surface modification; Microcapsule

(上接第 72 页)

中离子和有机物的分析;

5. 岩矿石、合金中主成份及杂质的分析;

6. 水体、盐类矿物及沉积物的同位素分析;

7. 盐湖综合开发利用化工产品的全项目分析。

在新的一年里, 盐湖化学分析测试部根据

盐湖研究所的发展目标, 科技创新定位将继续开展盐湖资源综合利用和资源环境研究等方面的测试研究工作, 开辟新领域, 发展新实验手段。将一如既往的做好社会服务工作, 坚持“以客户为中心”的服务宗旨, 竭诚为客户提供公正、科学、准确、具有法律效力的分析测试数据, 使盐湖化学分析测试部真正成为具有优势和特色的国内一流的盐卤测试中心。