

阻燃用氢氧化镁及水镁石粉体的表面改性研究现状

杜高翔¹ 郑水林² 李 杨¹

(1 北京工业大学, 北京 100022; 2 中国矿业大学北京校区, 北京 100083)

摘 要 用氢氧化镁以及水镁石作阻燃剂有一系列的优点, 但存在与聚合物相容性不好、制品力学强度下降的问题。表面改性和与其它阻燃剂复配是解决这些问题的主要方法。本文综述了近年来对氢氧化镁以及水镁石粉体的表面改性研究现状。

关键词 氢氧化镁 水镁石 表面改性

阻燃剂是能使聚合物不易着火和着火后使其燃烧变慢的一种工业助剂^[1]。在众多的阻燃剂品种中, 卤素阻燃剂以其阻燃效果好、不影响材料物化性能而得到广泛应用。但是, 加入卤素阻燃剂的聚合物在燃烧时发烟量大、易放出腐蚀性气体(如 HCl、HBr 等)和有害性气体, 易造成二次危害^[2-3]。因此, 当今世界的阻燃剂研究朝无卤化的方向发展。氢氧化铝、氢氧化镁阻燃剂在应用时是依靠化学分解吸热以及释放出水而起到阻燃作用的, 具有无毒性、不腐蚀加工机械、分解后生成的氧化铝、氧化镁化学性质稳定, 因此不产生二次危害。近年来, 氢氧化铝(ATH)阻燃剂是无机阻燃剂中应用最广泛、用量最大的一种, 而氢氧化镁阻燃剂则是发展最快的一种^[4]。与氢氧化铝相比, 氢氧化镁的分解温度更高一些(氢氧化铝为 220℃ 左右, 而氢氧化镁则在 350~400℃), 更适合某些聚合物的加工要求, 且还有促进聚合物碳化的作用。因此, 近年来对氢氧化镁阻燃剂的研究较多, 应用领域也不断扩大。氢氧化镁阻燃剂生产方式有两种: 一是利用化学合成法, 即通过利用含有氯化镁的卤水、卤矿等原料与苛性碱类在水介质中反应, 生成的氢氧化镁经过滤、洗涤干燥就可得到; 另一种方式是通过天然矿物水镁石经磨细到所需粒度制得。水镁石的主要成份为氢氧化镁, 是一种层状结构的氢氧化物, 属三方晶系, 解理(0001)极完全。常见的构造有块状、球状及纤维状, 是迄今自然界发现含镁量最高的一种矿物。

但使用氢氧化镁做阻燃剂又存在以下缺点: 一是阻燃效率较低, 从而要求较高的添加量; 二是其表面亲水疏油, 在有机高聚物中难以均匀地分散。因此, 用水镁石粉体填充聚合物材料时, 聚合物材料的其它性能(如力学性能和加工性能等)严重恶化。为提高其在聚合物中的分散性, 研究者们主要从氢氧化镁结晶情况、粉体粒度、表面改性等方面进行试

验, 同时还针对它与其它阻燃剂的协同效应进行了研究。对氢氧化镁结晶情况和粒度的研究, 主要是降低粉体与聚合物之间的接触面积, 以降低其对产品性能的影响。例如日本协和工业公司自 1973 年开始研究特殊大晶粒、低比表面积的氢氧化镁, 1975 年研究成功, 1978 年投入工业化生产。随后又有十几家公司生产并将其氢氧化镁阻燃剂应用于树脂中组成阻燃复合材料。另一方面, 近年来, 随着粉体表面改性和超细粉碎技术的发展, 多数研究者致力于研究超细活性氢氧化镁阻燃剂。但无论如何, 都须对氢氧化镁进行表面改性, 以改变其天然亲水疏油的表面性质, 提高其在聚合物中的相容性, 降低其对聚合物产品加工性能以及力学性能的影响, 甚至使它们有所提高。本文就近年来氢氧化镁以及水镁石粉体的表面改性研究现状进行论述。

1 氢氧化镁及水镁石粉体表面改性研究现状

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^[5]。目前, 用于氢氧化镁及水镁石粉体表面改性的方法, 主要是表面化学改性。

1.1 表面化学改性 表面化学改性是利用表面化学法, 即有机分子中的官能团或其它无机凝胶分子在无机粉体表面的吸附或化学反应对颗粒表面进行包覆, 使颗粒表面有机化或改变键性, 从而实现表面改性, 是目前最主要的表面改性方法。

影响氢氧化镁及水镁石粉体表面化学改性效果的主要因素有: ①颗粒的表面性质, 如表面官能团的类型、表面酸碱性、水份含量以及粉体的比表面积等; ②表面改性剂的种类、用量及用法; ③工艺设备及操作条件, 如设备性能、物料的运动状态或机械对物料的作用方式、反应时间和反应温度等。

张斌等^[6]对 325 目水镁石粉体进行过较为系统的表面改性试验, 先后使用单烷氧基型钛酸酯偶联

剂 TC-114、TSC(常州江南助剂厂生产)、铝酸酯偶联剂 DL-411-A(福建师范大学产品)、铝钛复合偶联剂 OL-AT1618(山西化工研究所产品)、硬脂酸钠以及十二烷基磺酸钠等表面改性剂,并通过测定改性样品的吸油率、吸水率,判断偶联剂的最佳用量为 0.8%。并且认为:这些改性剂对水镁石粉体的改性效果,从强到弱的顺序为:TSC、DL-411-A、TC-114、OL-AT1618。池天宏^[7]利用含氢氧化镁 85%~95%的水镁石,通过湿粉碎精磨,然后用脂肪酸及其盐类对粉体进行表面改性,表面改性剂用量为水镁石质量的 2.0%~5.0%,制得的粉体可用于 EVA、EEA 等材料中。

1.2 表面改性剂 表面改性剂从结构和特性上来划分,可分为表面活性剂、偶联剂、有机高分子和无机物。用于水镁石及氢氧化镁粉体表面改性的,主要是表面活性剂、偶联剂等。

1.2.1 表面活性剂:表面活性剂是指使用极少量该物质即能显著改变物质表面或界面性质的物质。其分子结构特点是包含疏水基(较长的非极性基)和亲水基(较短的极性基)。包括阴离子型、阳离子型以及非离子型,如高级脂肪酸及其盐、醇类、胺类和酯类等。其分子的一端为长链烷基,结构与聚合物分子相近;另一端为羧基、醚基、氨基等极性基团,可与无机填料粒子发生物理吸附或化学反应,从而覆盖在粒子表面。由于氢氧化镁及水镁石粉体表面带有正电荷,且等电点较高,对它们的表面改性主要使用阴离子表面活性剂。如美国专利 US5461101^[8]公开了一种用硬脂酸钠和油酸钠湿法改性、化学合成氢氧化镁阻燃剂粉体的方法,硬脂酸钠的用量为氢氧化镁质量的 5%,控制温度为 80℃。水泽公司用脂肪酸盐或胺盐改性处理水镁石粉体,改性剂用量为水镁石质量的 2.0%~5.0%。日本学者^[9]用脂肪酸或其胺盐以 1.5%~6.0%的比例改性水镁石粉体(粒度为 2~6μm)来研制阻燃剂,并经研究得出把改性后的阻燃剂粉体加入烯烃树脂中,可生产阻燃树脂的结论。还有研究者使用硬脂酸锌改性氢氧化镁阻燃剂,也得到了很好的改性效果。罗士平等^[10]使用油酸钠、十一烯酸钠对氢氧化镁进行表面改性,并考察了温度、浓度、pH 值、固液比对吸附量的影响;将改性后的粉体应用于 EVA 树脂中,表明改性后的粉体在树脂中的分散性好,改善了材料的力学性能和阻燃性能。

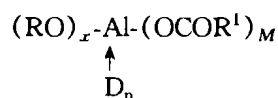
1.2.2 偶联剂:偶联剂是具有两性结构的一种表面改性剂,可分为硅烷类、钛酸酯类、锆铝酸盐类及其络合物等几种。其分子中的一部分官能团,可与粉体表面的各种基团反应,形成强有力的化学键合;另

一部分为碳链,可与有机高聚物发生化学反应或物理缠绕,从而将两种性质差异很大的材料牢固地连接起来。Zhang、Yong 等^[11]用偶联剂如硅烷、钛酸酯等,改性氢氧化镁和氢氧化铝阻燃剂,改性后的样品以 HDPE 质量的 1.4 倍的比例掺入 HDPE 中混炼制备阻燃级 HDPE。检测发现,聚合物的拉伸强度有所改善,而材料的断裂伸长率无明显变化。

钛酸酯偶联剂的结构通式为 $(RO)_M Ti-(OX-R^1-Y)_N$ 。式中: $1 \leq M \leq 4$, $M + N \leq 6$; R, 短碳链烷基; R^1 , 长碳链烷基; X, 联结钛中心的基团,一般为 C、N、P、S 等元素; Y, 羟基、氨基、环氧基、双键等反应基团; $(RO)_M$, 为与无机填、颜料偶联作用的基团; N, 非水解基团数。安悦等^[12]对天然水镁石的表面改性进行了较为系统的研究,并提出了用钛酸酯改性水镁石的改性机理,认为钛酸酯与水镁石表面的氢氧化镁发生化学反应,并进行了在聚合物中的应用实验,经 SEM 分析,认为水镁石在聚丙烯树脂中分散均匀,相容性有所改善。

硅烷偶联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、氨基丙基等; X, 代表能够水解的烷氧基(如卤素、烷氧基、酰氧基等)。有文献报道,对氢氧化镁及水镁石改性时,用长链硅烷效果比较好。

铝酸酯偶联剂化学通式:



式中: D_n , 代表配位基团,如 N、O 等,铝原子上结合了多个不同的偶联基团。目前,铝酸酯偶联剂有两种类型:一种是用于干法改性的不溶于水的 DL 系列或 L 系列;另一类是能够分散在水溶液中使用的 H 系列铝酸酯偶联剂。

锆铝酸盐偶联剂是一种新型偶联剂,分子中含有两个无机部分(锆和铝)和一个有机功能配位体。因此,其显著特点是分子中无机特性部分比重大,一般介于 57.7%~75.4%,具有较多的无机反应点,可增强与无机粉体表面的化学反应。

王丽秋等^[13]利用钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、铝钛复合偶联剂对纤维级水镁石粉体进行表面改性后与硼酸等阻燃剂配合使用,得到了较为理想的结果。显微镜分析,证明纤维水镁石粉在 LDPE 中均匀分散。日本学者^[14]用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂对水镁石粉进行表面改性,制得的产品在电缆和橡胶行业中应用,除具备阻燃的功能外,还有一定的耐酸性。另外,冯嘉春等^[15]研究了稀土偶联剂

(REC)对 PP/Mg(OH)₂ 体系性能的影响,并通过对该体系流动性能、力学性能的研究,证明稀土偶联剂对 Mg(OH)₂ 有良好的改性作用。

1.2.3 有机硅:高分子有机硅又称为硅油或硅表面活性剂,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,Zhang, Yong 等用钛酸酯等改性氢氧化铝和氢氧化镁的同时,也使用硅油对其表面进行改性,并将改性后的样品加入 HDPE 中混炼制样。检测发现,添加经硅油改性的阻燃剂后,其韧性有所增加,用 SEM 观察,可证明阻燃剂与 HDPE 的界面有硅油的存在。

另外,还有研究表明,不饱和脂肪酸如丙烯酸等对氢氧化镁以及水镁石粉体的改性效果也较好。

1.3 表面改性的效果评价及检测

评价粉体表面改性效果的方法,可分为间接法和直接法。

1.3.1 间接法:间接法就是通过检测改性后粉体的使用效果,来评价其表面改性效果。如:对于改性后的水镁石粉体,可通过测试加入水镁石粉体后的聚合物(如 PP、PE、PVC)材料的力学性能(包括拉伸强度、抗冲击强度、弯曲和剪切强度、抗压强度、刚性和硬度等)、加工性能、阻燃性能(氧指数、烟浓度等)等,来反映其在填充前的表面改性效果。近年来,对改性后氢氧化镁阻燃剂的应用试验研究较多。王正洲等^[16]使用硬脂酸、硬脂酸锌、硅烷等表面改性剂对氢氧化镁粉体进行表面改性,用量为氢氧化镁质量的 2%,然后将产品应用于 PE 中,研究改性剂种类对聚合物性能及氢氧化镁阻燃性能的影响。结果表明,改性后的氢氧化镁阻燃剂添加到 PE 中后,材料的断裂伸长率有很明显的改善,但对材料的拉伸强度无明显作用;改性剂的存在,使氢氧化镁的阻燃性能有所下降(氧指数 OI 稍微降低,着火时间 IT 减小,热释放速率有所增加)。

1.3.2 直接法:直接法是一种通过测定粉体改性前后表面性质的变化,来评价改性效果的方法。对于氢氧化镁及水镁石粉体的改性效果,可通过测定以下指标来评价:活化指数(测定改性后样品的疏水性, $H = [\text{样品中漂浮部分的质量}(\text{g})/\text{样品总质量}(\text{g})] \times 100\%$)、沉降时间或沉降体积(测定改性后样品在有机溶剂中的分散性)、吸附类型及吸附量、脂肪提取器分析等,还可借助现代分析仪器如红外分析、差热-热重分析(对于湿法改性的样品)、电镜分析等法对改性的效果进行评价。

2 氢氧化镁与其它阻燃剂的协效作用及机理研究

由于氢氧化镁阻燃剂单独使用时要求较高的添

加量,而它的存在又影响材料的力学性能以及加工性能,因此研究氢氧化镁阻燃剂与其它阻燃剂之间的协同效应,是解决氢氧化镁阻燃剂应用问题的又一关键。倪忠斌等^[17]研究使用氢氧化镁和红磷复合阻燃 HDPE 和 EVA 制备低烟无卤阻燃电缆料,得出 EVA/HDPE 为 3:1,表面处理氢氧化镁用量为 70 份(以树脂为 100 份计)、红磷 8 份、加工助剂 6 份时,所得电缆料的物理力学性能和阻燃性能良好的结论。李玉华^[18]研究了使用氢氧化铝、氢氧化镁、三氧化二锑复合阻燃 EPDM 体系,制备耐辐射无卤阻燃绝缘 EPDM 电缆胶料的系统;有关氢氧化镁阻燃剂与其它阻燃剂的协效阻燃研究,还可参阅相关文献^[19~29]。

3 结语

氢氧化镁和水镁石粉体作为阻燃剂使用,具有不含卤、低发烟量、不腐蚀加工设备、不释放有害气体、具有比 Al(OH)₃ 更高的分解温度、有利于在要求较高加工温度的聚合物中使用等一系列优点,具有良好的应用前景。对氢氧化镁以及水镁石粉体进行表面改性以及研究其与其它阻燃剂的协同效应,是解决其作为阻燃剂使用问题的关键。目前我国的氢氧化镁产量约为 2 万 t,在国际上排不上名次(1998 年,我国生产各种氢氧化镁的能力为 1.0~1.2 万 t,日本为 46 万 t,美国 40 万 t,荷兰 20 万 t,意大利 15 万 t),用作阻燃剂的就更少;另一方面,目前我国使用的全部无毒、低烟无卤阻燃剂仍依赖进口,进价为 2~3 万元/t,仅电缆业年需求量就达 1 万 t^[2]。用水镁石生产阻燃剂,还具有成本低、环保、附加值高等一系列优点。因此,研究氢氧化镁和水镁石粉体的表面改性,以提高其在高聚物中的分散性和补强作用。对进一步解决其应用问题,具有很大的意义。

参考文献

- 1 王元宏主编. 阻燃剂化学及其应用[M]. 上海:上海科学技术出版社,1988
- 2 杨鸿. 氢氧化镁阻燃剂的开发与应用[J]. 无机盐工业,2001,33(3)
- 3 杨书中等. 热塑性阻燃抗静电技术研究的进展[J]. 纺织高校基础科学学报,2000(3)
- 4 Manfred Weber. Mineral flame retardants-overview and future trends [J]. Industrial Minerals, 2000(2):19~28
- 5 郑水林编著. 粉体表面改性[M]. 北京:建材工业出版社,1995
- 6 张斌、胡德生. 塑料工业,1995(5):40~44
- 7 池天宏. 日特开平 1-294,792.1989,11,28
- 8 US 5461101
- 9 Magnesium hydroxide-based flame retardants and their manufacture [P]. JP, 0129472(89294792), 1989
- 10 罗士平等. 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
- 11 Zhang, Yong. Effect of silicone oil on the mechanical properties of highly filled HDPE composites[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 8 7 2000
 - 12 安悦等. 无机阻燃剂天然水镁石的表面改性机理[J]. 抚顺石油学院学报, 1998(6)
 - 13 王丽秋等. 纤维级氢氧化镁阻燃体系研究[J]. 功能高分子学报, 1998(9)
 - 14 今村 秀树. 日特开平 5-17, 692, 1993. 1. 26
 - 15 冯嘉春等. 稀土偶联剂(REC)对 PP/Mg(OH)₂ 体系性能的影响[J]. 中国塑料, 2000(10)
 - 16 王正洲等. 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(3)
 - 17 倪志斌等. 低烟无卤阻燃电缆料的研制[J]. 无锡轻工大学学报, 第 28 卷: 500~502
 - 18 李玉华. 耐辐射无卤阻燃绝缘 EPDM 电缆胶料的研究[J]. 橡胶工业, 1997, 44
 - 19 李梅等. Mg(OH)₂ 复合型阻燃剂在 PVC 中的应用[J]. 塑料工业, 1997(5)
 - 20 李玉华等. 氢氧化镁填充的 VAMAC 无卤低烟阻燃电缆胶料的配方和性能[J]. 橡胶工业, 1997, 44
 - 21 丁军等. 复合无卤阻燃剂及其在电缆料中的应用研究[J]. 化学与粘合, 1997(2): 107~109
 - 22 叶红卫等. 红磷/氢氧化镁高效阻燃体系研究[J]. 石化技术与应用, 第 18 卷: 338~340
 - 23 Preparation of EP-toughed Mg(OH)₂ flame retarded polyethylenes [J]. 合成橡胶工业, 2000(9)
 - 24 张军等. EVA 改性聚乙烯无卤阻燃泡沫塑料的研究[J]. 弹性体, 2001(6)
 - 25 Carpentier, Fabien (ENSCL), etc. Rheological investigations in fire retardancy: Application to ethylene-vinyl-acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations[J]. *Polymer International*, 49 10 Oct 2000
 - 26 Grexa, Ondrej, etc. Flame retardant treated plywood[J]. *Polymer Degradation and Stability*, v 64 n 3 Sep 24~Sep 26 1997 1999 Elsevier Science Ltd p 529-533 0141-3910
 - 27 Hornsby, P. R. Interfacial modification of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide[J]. *Journal of Materials Science*, 30 21 Nov 1 1995 Chapman & Hall Ltd p 5347-5355 0022-2461
 - 28 项素云等. 铝镁阻燃剂表面处理及进展[J]. 塑料改性通讯, 第 39 期: 27~32
 - 29 臧克峰. 天然水镁石的表面处理及其对 ABS 的低烟阻燃研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2001

(上接第 49 页)善, 对其加工工艺有一定的提高, 可增加填加量, 降低成本。

2.3 改性高岭土在涂料中的应用 无机填料一般在涂料液态有机相中的分散可分为润湿、解聚及抗絮凝三个过程。由于煅烧高岭土微细颗粒彼此常聚集成二级颗粒, 且表面易吸附水, 因此非极性的疏水基料无法很好的使其润湿和分散。而用以硅烷偶联剂为主体的复合改性剂对高岭土改性后, 改性剂就会以共价键的形式牢固地结合在煅烧高岭土的表面, 得到朝外取向的 R 反应活性基团, 由此提高了与涂料有机树脂界面的交联作用, 并对漆膜的内应力产生一定的影响, 增强了内聚力和耐水侵蚀的稳定性, 提高了附着力和防沉降等效果。

煅烧高岭土在外墙涂料中用量较多, 也可根据所用的乳液等情况对高岭土进行表面改性。由此可

提高高岭土的分散性、流变性、防沉降等问题, 并且可增加改性高岭土的填加量、更多的替代颜料、降低成本, 适应现代高固性涂料的要求。

3 结语

煅烧高岭土的改性, 是其深加工的一种重要手段。要提高煅烧高岭土的表面改性效果, 首先要根据应用领域的情况确定加工煅烧工艺; 其次要依据产品应用的不同行业的制品, 选择不同的改性剂和工艺, 只有这样才能使改性高岭土有好的应用效果, 起到一定的功能性作用。

参考文献

- 1 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998
- 2 刘程. 表面活性剂应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 3 李宝智. 高岭土在聚乙烯农用薄膜中的应用研究[J]. 非金属矿, 1999(4)