

阻燃级氢氧化镁制备过程中表面有机化改性

李晓[✉], 陈建军, 孙海霞, 关云山, 王爱丽
(青海大学, 青海 西宁 810016)

摘要: 文章通过论述阻燃剂型氢氧化镁制备过程中的表面有机化改性, 对改性剂、作用机理和改性工艺等进行了探讨, 说明了对阻燃剂型氢氧化镁表面有机化改性的重要性, 及在氢氧化镁制备过程中综合分析、系统研究的必要性。

关键词: 氢氧化镁; 改性; 制备过程

中图分类号: TQ132.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2006)01-0060-06

0 前言

氢氧化镁系无机添加剂型阻燃剂, 是拥有填充、阻燃和抑烟三重功能的化学助剂, 并且产生的烟雾无毒、无腐蚀, 相对于有机卤素系阻燃剂来讲, 氢氧化镁作为阻燃剂的高聚物是一种绿色工程材料^[1,2]。其主要性能均优于氢氧化铝, 有进一步取代氢氧化铝的趋势。目前主要应用于电线、电缆等对消防安全有特殊要求的产品中, 随着各国消防法规的不断健全, 以及对阻燃剂产品环境保护要求的不断提高, 氢氧化镁阻燃剂的应用范围正在向家电塑料、树脂、纺织纤维及其它领域不断扩大。据估计, 我国每年塑料中添加无机阻燃剂氢氧化镁的需求量约 9×10^4 t, 而目前的实际生产能力约 1.3×10^4 t, 因此, 生产无机阻燃剂氢氧化镁具有广阔的市场前途^[3], 且其市场呈逐年上升的趋势。目前氢氧化镁阻燃剂的制备方法主要有以下两种^[2,4]: 化学合成法和天然水镁石加工法。由于青海盐湖富含氯化镁, 有着合成法生产氢氧化镁得天独厚的优势。

无论是那种合成方法, 有机化表面改性都

是不可或缺的重要环节^[1,4,5]。为了达到理想的阻燃效果, 氢氧化镁在有机聚合物中添加量大于 60% 才能得到一定的阻燃效果。由于氢氧化镁在有机聚合物中分散性、相容性差, 因此, 在高填充量的情况下不仅使混合料的断面常会出现弥散度差和亲和性不好而引起的“夹生”现象, 更严重的是其凝聚成团后形成直径为 10 ~ 100 μ m 颗粒, 降低了聚合物材料的物理和机械性能。为了提高氢氧化镁的阻燃性能, 减少有机聚合物材料中的添加量, 在常温合成的基础上, 对氢氧化镁进行水热处理和表面改性有着同等重要的意义。水热处理是为了得到规则的晶形结构, 使其具有小的比表面积, 且氢氧化镁粒径均匀。经表面有机化后进一步消除了表面活性, 使其在有机聚合物材料中的分散性、相容性和亲合性提高, 具有更好的阻燃性能, 同时起到了补强剂的作用, 提高了有机材料的机械强度。尤为值得关注的是在制备纳米级氢氧化镁时, 由于颗粒间的相互团聚, 将会降低或失去了纳米效应, 而在制备过程中同时进行表面改性, 以增加其稳定性, 改变其表面活性, 从而抑制颗粒间二次或多次团聚, 也是氢氧化镁表面改性的作用之一。

表面改性^[9~11]是采用物理或化学的方法, 利用各种表面改性剂对颗粒表面进行处理(化学反应和表面包覆), 有目的地改变颗粒表面的物理和化学性质的工艺过程。对氢氧化镁表面改性的研究也是当前对现有氢氧化镁阻燃剂生产工艺改进, 需要迫切解决的问题之一, 下面针对改性剂、改性剂作用机理和改性工艺进行讨论。

1 改性剂的分类^[12~17]

根据表面改性剂所起作用的不同, 可将表面改性剂分为两大类: 一类是经表面改性剂改性后氢氧化镁只有疏水性, 如高级脂肪酸及其盐或高级脂肪酸脂等; 另一类是经表面改性后氢氧化镁不仅有疏水性而且可改善体系的流变性能, 如偶联剂等。

1.1 高级脂肪酸及其盐表面处理剂

普通氢氧化镁的表面是亲水的, 它在有机介质中不易分散, 它和有机介质的混合粘度随着它在混合体系中的含量增加而急剧增大; 而经高级脂肪酸(或其盐) 表面改性的氢氧化镁表面是亲油的, 它在有机介质中易分散, 它和有机介质混合粘度随着它在混合体系中的含量增加, 上升趋势大为减缓。由于氢氧化镁表面呈弱碱性, 所以高级脂肪酸根离子与氢氧化镁粉末表面的镁离子进行化学反应, 生成了高级脂肪酸镁而附着在氢氧化镁粉末表面, 又因高级脂肪酸的烃基与高聚物有亲和性, 抑制了活性氢氧化镁的结团现象, 所以经高级脂肪酸改性的氢氧化镁在橡胶和塑料中有较好的分散性。如处理氢氧化镁常用的高级脂肪酸盐有硬脂酸钠, 适宜的聚合材料有 PP、PE; 油酸钠, 适宜的聚合材料有 PP、PE、PVC; 十二烷基苯磺酸钠, 适宜的聚合材料有 PP、PU 等。

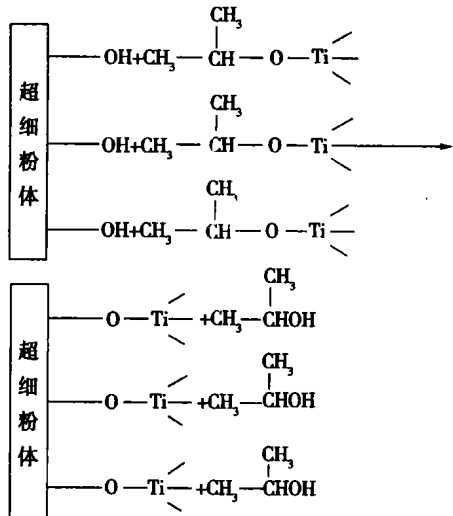
1.2 偶联剂表面处理剂

偶联剂是中心原子为硅或金属原子的两性结构物质, 分子中的一部分基团可与颗粒表面的某种官能团反应, 形成强有力的化学键合。另一部分基团与有机高分子材料发生化学反应

或物理缠绕, 从而将颗粒与有机体两种性质差异很大的材料牢固结合在一起。根据中心原子的不同, 可将偶联剂分为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、锡酸酯偶联剂、锆酸酯偶联剂、锆铝酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂。

1.2.1 钛酸酯偶联剂

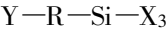
钛酸酯偶联剂和氢氧化镁颗粒表面可以释放氢原子的基团(表面羟基或结合水、结晶水、化学吸附水和物理吸附水的羟基) 发生化学反应, 主要是 Ti—O 键的形成。经过钛酸酯偶联剂处理后, 氢氧化镁表面覆盖了一层长链的有机分子层, 表面亲水性变为疏水性, 吸水性下降, 改善了氢氧化镁同有机相的相容性、润湿性和粘结性, 同时物理性能和机械加工性能也得以提高。特别是当钛酸酯偶联剂含有带支链结构或双键的长链集团时, 在复合材料中能与高聚物发生更强的缠绕或化学交联, 使复合材料的性能明显提高。处理氢氧化镁常用的钛酸酯偶联剂有异丙基三异十八酰钛酸酯, 适宜的聚合材料有 PP、PS; 异丙基三(十二烷基苯磺酰基) 钛酸酯, 适宜的聚合材料有 PP、PE、ABS、PS, 钛酸酯偶联剂与超细粉体表面发生如下相互作用:



1.2.2 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂是开发最早的、应用最广的一类偶联剂, 商品化的近百余种, 已形成有机硅工业的一个重要分支。它能使氢氧化镁粉末表面硅烷化。处理氢氧化镁常用的硅烷偶联剂有 A151、A174、A-1100 等多种型号, 其化学通式

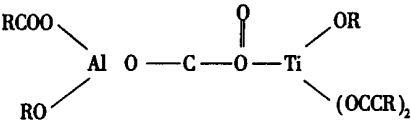
为:



R 为烷基, Y 为烯基、卤代烷基或是含氧氮、硫等杂原子的炭官能集团。它既可是脂肪族的, 也可是芳香族的。它们易与有机化合物中的官能基反应。X 是一类可水解生成硅羟基的如卤素、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基等硅官能基。最常见的是甲氧基和乙氧基, 生成的硅羟基能与无机材料表面羟基发生作用。

1.2.3 铝酸酯偶联剂

铝酸酯偶联剂用于氢氧化镁的表面处理有其独特的优点。铝酸酯常温下是固体、有浅色、无毒、使用方便和热稳定性高的优点。铝酸酯偶联剂和钛酸酯偶联剂的表面处理类似, 但铝酸酯偶联剂能够不可逆地和氢氧化镁表面形成化学键, 故其活化优于钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂。而铝钛复合偶联剂, 以部分铝代替钛作为中心原子的偶联剂, 兼有铝酸酯类和钛酸酯类偶联剂的特点, 成本低, 用途广, 其结构式为:



1.3 其它表面改性剂

1.3.1 磷酸酯

磷酸酯对氢氧化镁粉末进行表面处理主要是磷酸酯和氢氧化镁粉末表面的镁离子反应, 生成磷酸钙盐沉积物包覆在氢氧化镁粒子表面, 从而改变了氢氧化镁粉末的表面性能。用磷酸酯化合物作为氢氧化镁粉末的表面处理剂, 不仅可以使复合材料的加工性能、机械性能显著提高, 对耐酸性和阻燃性的改善也有较好的效果。

1.3.2 反应性纤维和接枝聚合物

反应性纤维表面处理剂可以优异地改变氢氧化镁粉末的润湿特性, 这种处理剂和脂肪酸(盐)对氢氧化镁粉末的表面处理机理基本相同。接枝聚合物, 用于氢氧化镁粉末表面处理的高分子处理剂通常是聚丙烯酸(盐)、三元共聚物等, 这些高分子物质可以定向地吸附在氢氧化镁粉末的表面, 不仅使氢氧化镁粉末具有

电荷特性, 而且在氢氧化镁粒子的表面形成吸附层, 阻止氢氧化镁粒子的聚集, 具有良好的分散稳定性。另外, 烷氧基苯乙烯和苯乙烯磺酸的共聚物对氢氧化镁粉末的表面处理, 也可以起到良好的分散稳定作用。

1.3.3 无机物(耐酸性)表面处理剂

由于氢氧化镁粉末耐酸性差、表面 pH 值高的缺点, 限制了其使用范围和使用量。采用缩合磷酸(偏磷酸或焦磷酸)对氢氧化镁粉末进行表面处理, 从而降低了其表面 pH 值, 提高了氢氧化镁粉末的耐酸性, 使用范围更广。

2 表面改性剂作用机理的研究现状^[9, 10, 12]

2.1 粉体与各种表面改性剂共同的作用规律
超细粉体与各种表面改性剂作用的本质, 不外乎物理吸附和化学吸附两大类, 见表 1。

表 1 超细粉体与各种表面改性剂表面吸附形式及特征
Table 1 The characteristics and manners of surface adsorptions between the ultra-fine powder and various surface modifiers

吸附性质	吸附部位	吸附形式	吸附特点
表面化学反应	固相反应	在表面生成独立新相	多层
化学吸附	双电层内层	非类质同相离子或分子的化学吸附	生成表面化合物(单分子层)
		类质同相离子的交换吸附	可深入固相晶格内部
		定位离子吸附	非等当量吸附, 改变表面电位
物理吸附向化学吸附过度	双电层外层	离子的特性吸附	可引动电位变号
		离子的扩散层吸附	压缩双电层, 静电物理吸附
物理吸附	相界面	分子的氢键吸附	强分子吸附, 具有向化学吸附过度性质
		偶极分子吸附	较强分子吸附
		分子的色散吸附	弱分子吸附
粘附	相-相作用		机械粘附性质

2.2 改性粉体与有机基体之间的作用机理

表面改性剂的作用和效果早已人所共知,但界面上极少量的表面活性剂为什么会对复合材料的性能产生如此显著的影响,迄今尚无一套完整的理论来解释。绝大多数关于分子水平的表面活性剂作用机理的理论研究工作是针对硅烷偶联剂和玻璃纤维的。

化学键理论是最早,也是迄今被认为比较完善的一种理论,可以解释较多的事实和现象。该理论认为偶联剂含有一种化学官能团与玻璃纤维表面的硅醇或其它无机填料表面的质子作用形成共价键;此外,偶联剂还含有至少一种不同的官能团与聚合物分子键合,从而偶联剂就起到无机相与有机相之间相互连接的桥梁作用,导致较强的界面结合。

浸润效应和表面能理论。1963 年 Zisman 提出在复合材料的制造中,液态树脂对超细粉体表面的良好浸润是提高复合材料力学性能至关重要的因素,如果能将填料完全浸润,那么树脂对超细粉体高能表面的物理吸附将提供高于有机物树脂内聚强度的粘接强度,这就要求粉体表面改性剂有机基团的疏水性应与树枝基体的疏水性保持一致。

可变形层理论。为了缓和复合材料冷却时由于树脂和填料之间热收缩率的不同而产生的界面张力,希望与处理过的超细粉体颗粒邻接的树脂界面是一个柔曲性的可变形的相,这样复合材料的韧性最大。偶联剂处理过的颗粒表面可能会择优吸收树脂中的某一配合剂,相间区域的不均衡固化可能导致一个比偶联剂在聚合物与粉体之间的单分子层厚得多的挠性树脂层,即可变形层,它能松弛界面应力,阻止界面

裂缝的扩展,因而改变了界面的结合强度。

拘束层理论。在高模量的增强材料和低模量的树脂间的界面区域,若此界面区的模量介于增强材料和树脂之间,则可最均匀地传递应力。偶联剂除与填料表面产生粘合外还具有在界面上“紧密”聚合物的作用。由于处在界面上的偶联剂具有可和树脂起反应的基团,则可以在界面上起到增加交联密度的作用,从而形成界面缓冲层。

此外,还有 Plueddemann 提出的把化学键理论、变形层理论和拘束层理论联系起来的可逆水解理论,它把化学键理论的特点和拘束层理论刚性界面结合起来,又能允许变形理论的应力松弛。田伏宗雄认为硅烷偶联剂在无机填料表面的作用机理是化学键,氢键,物理吸附,形成交联结构的覆盖状物质,从表面排除水,这些作用都有助于表面的粘结,即所谓的 Arkles 模式。其他学者认为粉体和聚合物作用机理是化学键形成应力传递的界面层,改善聚合物的浸润性、相容性,增加表面粗糙度和形成隔水层等。

3 表面有机化改性的工艺方法^[18~21]

表面有机化改性的方法按超细氢氧化镁的存在形式可分为湿法、干法两类;按制备活性超细氢氧化镁的工艺步骤可分为先表面有机化改性后水热处理、先水热处理后表面有机化改性。

3.1 湿法

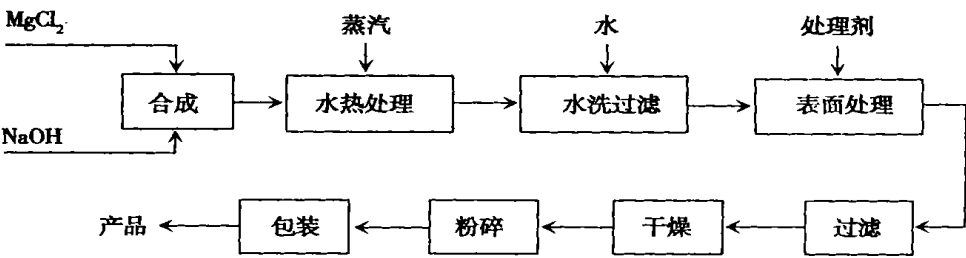


图 1 氢氧化镁湿法生产工艺流程图
Fig. 1 Process flow of the wet route

如图 1 所示, 该工艺流程与普通阻燃型氢氧化镁的生产工艺区别主要有两点: 一是增加了表面处理步骤; 二是用板式干燥器代替转筒干燥器。

将氢氧化镁悬浮液送入活化器中(带搅拌的反应罐), 同时加入表面改性剂, 充分搅拌后连续的从活化器中取出, 送至下一工段。改性剂的适宜量在理论计算的基础上, 由实验确定。停留时间和改性温度在表面反应所需时间和温度的基础上确定。实验证明, 超细颗粒的表面有机化, 也是解决其沉淀颗粒过滤洗涤、分离操作困难的有效途径之一。湿法生产工艺流程适合于水溶性的有机改性剂, 如高级脂肪酸(盐)、可溶性偶联剂等。

3.2 干法

如图 2 所示, 该工艺流程是将表面改性剂直接与干燥的氢氧化镁混合进行表面有机化改性, 从而制得活性超细氢氧化镁。干法改性要使少量液态改性剂均匀分布于大面积的无机填料表面, 即一面将无机粉体搅拌, 一面将改性剂直接或用少量惰性溶剂稀释后喷淋于无机粉体中, 充分掺混后, 根据需要再加以干燥或其它后处理。所用设备一般是高剪切力混合机, 如 Henschel 式、Papenmeir 式、带加强杆的 V 形锥式、Littleford 型混合机等。据报导螺旋式掺混机、转鼓机、水泥混合机和手工搅拌效果不良。此外, 此法不便于控制改性剂含量和改性质量, 且难以适应改性填料品种的多样性。

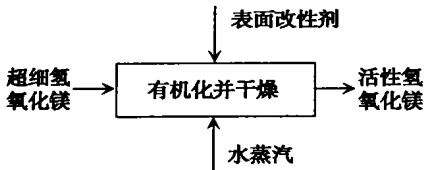


图2 干法生产工艺示意图
Fig.2 Process flow of the dry route

3.3 先表面有机化后水热处理

改性剂高级脂肪酸首先与反应物氢氧化钠反应生成其钠盐, 而后再与氯化镁反应。

将一定量硬脂酸在 70 ~ 80 °C 用过量的氢氧化钠溶液进行皂化反应, 生成钠盐皂化液, 然后加入适当浓度的氯化镁溶液反应至 pH=8 ~ 9, 将反应后的物料取出进行水热处理, 条件为 160 °C, 6 h。水热处理下的反应物料经洗涤、过滤, 烘干, 得水热处理的硬脂酸镁和氢氧化镁复合物。经水热处理后, 有机质复合氢氧化镁较之非水热处理晶体变规整, 晶粒增大、畸变率减小, 聚集体大小均匀, 其分解温度相应提高 5 ~ 20 °C, 晶体平均粒径增加 31.3 ~ 69.1 nm。由实验结果可以看出: ①水热处理无论是在有机改性之前还是在其后, 它对氢氧化镁的形貌、晶型和比表面积的改变是毋庸置疑的。②该工艺存在的问题是反应初期, 成核生长占优势。溶液中硬脂酸根离子浓度大, 体系粘度高, 严重地束缚了氢氧化镁晶格的空间伸延; 氢氧化镁和硬脂酸镁晶体不能均匀的复合生长, 呈随机聚集方式; 由于硬脂酸根离子参与氢氧化镁结晶, 增大了晶格的微观畸变应力。因此, 制得的有机质复合氢氧化镁结晶性差, 晶体不完整, 晶体内部各质点排布不规则, 晶粒细小, 增加了后期水热处理的负担。而且, 随着溶液中有有机质含量增加, 对微晶结构影响越显著。笔者认为, 是否可考虑氢氧化镁成核生长的后期或结束时, 再加入改性剂, 以期获得较好的氢氧化镁晶体后, 再利用硬脂酸镁在水热处理时共同完善晶格, 并且与氢氧化镁粒子进行均匀复合的生长, 同时又使其有机含量相应增加。③对改性剂的要求较高。必须保证在较高温度的水热条件下, 有机改性剂不发生分解或性变。

4 结束语

对超细氢氧化镁表面改性的研究很多, 但是判断其表面改性效果如何, 采用其最终应用效果来评价最为可靠, 如以最终复合材料制品的氧指数、冲击强度、挠曲强度、拉伸强度、伸长率、热变形温度、硬度及熔体流变性等参数来间接的表征。但这种方法的缺点是工艺线路及过程都比较复杂。活性氢氧化镁表面性能也可以通过疏水性试验、润湿性试验等对颗粒的表面特性进行直接表征。同时, 利用透射电镜、红外

光谱、高温裂解色谱、热重分析、X 射线衍射分析、X 光电子能谱分析、Zeta 电位等进行改性剂对氢氧化镁颗粒表面的包覆状态、结构及键合等情况的分析和测试。

综上所述,对氢氧化镁的表面改性是一个有诸多因素影响和限定的过程,而从最终复合材料制品对活性氢氧化镁填料的客观要求出发,确定改性剂、改性工艺,甚至氢氧化镁的合成工艺是解决问题的思路。同时,以最终活性氢氧化镁的理化性质为研发目标值,对常温合成、水热处理和表面改性等过程进行综合分析、系统研究。如果在对阻燃型氢氧化镁过滤、干燥前就进行有机改性,那么不单可以解决氢氧化镁表面的有机化的问题,其有机化后的疏水性对氢氧化镁的过滤性能的改善,及改性后对超细乃至纳米级氢氧化镁的分散性的提高等,都是值得研究的课题。

参考文献:

[1] 周产力,王 . 氢氧化镁阻燃剂的现状及展望[J] . 无机盐工业, 2004, 36(3): 11— 13.

[2] 李志强,向兰,等. 阻燃剂氢氧化镁的阻燃消烟机理及制备方法[J] . 海湖盐与化工, 2004, 33(2): 1— 3.

[3] 许荣辉,李海民. 高纯氢氧化镁及其水热处理技术评述[J] . 盐湖研究, 2004, 12(2): 63— 66.

[4] 吴勇. 氢氧化镁阻燃剂及其表面改性[J] . 消防技术与产品信息, 1999, (6): 22— 24.

[5] 周仲怀,赵中华,等. 氢氧化镁研制的若干问题[J] . 海湖盐与化工, 2002, 31(5): 31— 35.

[6] 王训,祖庸,等. 纳米 TiO₂ 表面改性[J] . 化工进展, 2000, (1): 67— 70.

[7] 凤雷,李道火. 无机纳米材料对聚合物改性的研究进展[J] . 中国粉体技术, 1999, 5(5): 31— 34.

[8] 郑水林,卢寿慈. 表面活性非金属矿物填料在塑料制品中的应用现状与发展前景[J] . 中国非金属矿工业导刊, 1999, (1): 7— 12.

[9] 卢寿慈. 粉体加工技术[M] . 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 4.

[10] 毋伟,陈建峰,等. 超细粉体表面修饰[M] . 北京: 化学工业出版社, 2004. 3.

[11] T. A. Mises, R. van der Linde. Powder coatings technology: new developments at the turn of century[J] . Progress in Organic Coatings, 1998, 34: 160— 168.

[12] 丁浩,卢寿慈,等. 矿物表面改性研究的现状与前景(II)— 药剂与改性过程机理[J] . 矿产保护与利用, 1996, (4): 25— 29.

[13] 王国庆,崔英德. 轻质碳酸钙生产工艺[M] . 北京: 化学工业出版社, 1999. 9.

[14] 孟平蕊,李良波,等. 超细氢氧化镁在 HDPE 与 CPE 共混材料中的应用研究[J] . 济南大学学报(自然科学版), 2003, 17(4): 380— 382.

[15] 倪忠斌,陈明清,等. 氢氧化镁表面改性及其在 LDPE 中的应用[J] . 江南大学学报(自然科学版), 2003, 2(4): 399— 401.

[16] 罗士平,李锦春,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.

[17] 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.

[18] 丁孝初,岳林海,等. 有机质对氢氧化镁微晶结构的影响[J] . 浙江大学学报(理学版), 2003, 30(5): 565— 569.

[19] 丁浩,卢寿慈,等. 矿物表面改性研究的现状与前景(I)— 方法与装置设备[J] . 矿产保护与利用, 1996, (3): 27— 29.

[20] 胡庆福. 镁化合物生产与应用[M] . 北京: 化学工业出版社, 2004. 3.

[21] 李晓 , 向兰,等. 纳米碳酸钙湿式复合改性工艺探索[J] . 材料科学与工程, 2002, 20(3): 367— 370.

[22] 丁浩,卢寿慈,等. 矿物表面改性研究的现状与前景(III)— 改性效果的预先评价[J] . 矿产保护与利用, 1997, (1): 21— 25.

[23] 林玉兰,王亭杰,等. 钛酸酯偶联剂对包硅铝钛白粉表面的有机改性[J] . 物理化学学报, 2001, 17(2): 169— 172.

Surface Organic Modification of Flame Retardant Type
Magnesium Hydroxide in Its Preparation Process

LI Xiao-kun, CHEN Jian-jun, SUN Hai-xia, GUAN Yun-shan, WANG Ai-li
(Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: In this paper, the modifier, the interacting mechanism and modifying technology are introduced for the flame retardant type magnesium hydroxide preparation process. In conclusion, surface organic modification is important; Comprehensive analysis and systematic study are necessary in preparation process of Mg(OH)₂.

Key words: Magnesium hydroxide; Modification; Preparation process.