

硬脂酸及其盐表面改性氢氧化镁的研究进展

张东生^{1,2}, 刘志启², 李丽娟², 朱黎霞¹, 时东², 张波², 李慧芳²

(1. 西安电子科技大学, 陕西 西安 710071;

2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 介绍了阻燃剂氢氧化镁的特性及阻燃机理, 包括固相阻燃机理、气相阻燃机理和协效阻燃机理。列举了常用的表面改性剂。简述了硬脂酸及其盐改性氢氧化镁的方法和机理, 影响改性的因素以及改性效果的评测手段。对改性氢氧化镁的应用进行了概述。

关键词: 硬脂酸; 氢氧化镁; 表面改性

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)04-0063-04

引言

高分子聚合物材料质轻以及易加工的特性使其在日常生活中得到了广泛的应用, 但易燃的特性却阻碍了聚合物材料的进一步应用^[1-4]。目前, 提高聚合物材料阻燃性能的方法是在聚合物材料中添加阻燃剂。阻燃剂一般分为化学阻燃剂和填料型阻燃剂。前者用量小, 阻燃效率较高; 后者用量虽大, 效率反而较低。工业上常用的这两类阻燃剂分别是含卤素阻燃剂和无机阻燃剂。化学阻燃剂中的卤系、硼系和磷系阻燃剂占据主导地位, 但它们在使用过程中产生的环境问题越来越受到了人们的关注。近年来, 无机添加型阻燃剂由于其具有热稳定性好、不挥发、分解过程中无腐蚀性气体产生、无毒、无烟及价格低廉等特点, 得到了较快的发展, 广泛应用于聚氯乙烯、聚丙烯、高抗冲聚苯乙烯、ABS材料及橡胶等行业^[5-7]。本文介绍了硬脂酸及其盐表面改性氢氧化镁的研究进展。

1 氢氧化镁阻燃机理与特性

1.1 阻燃机理

迄今为止所确认的阻燃机理有固相阻燃机理、气相阻燃机理和协效阻燃机理3种。

固相阻燃机理又称为凝聚相阻燃机理, 其要点包括: 阻燃剂与固相产生化学反应, 且该反应的温度低于聚合物热分解的温度; 填料型阻燃剂的比热容较大, 能起到蓄热的作用, 又因其多为非绝缘体, 也可起导热作用, 使聚合物难以达到热分解温度; 阻燃剂吸热后可分解, 能使聚合物的温度低于其热分解温度; 阻燃剂燃烧后在聚合物表面形成的多孔保护炭层难以继续燃烧, 且具有隔热、隔氧的作用, 可使燃烧中断。

气相阻燃机理要点是对聚合物受热分解产生的气体的燃烧或对火焰反应产生的阻止作用。协效阻燃机理是指在聚合物的阻燃体系中, 为提高其阻燃效率, 常采用一种阻燃剂与另一种称为协效剂的物质并用, 这种体系称为协效阻燃体系。

氢氧化镁阻燃机理既有固相阻燃机理, 也

收稿日期: 2012-07-04; 修回日期: 2012-07-18

基金项目: 青海省科技厅资助项目(2010-G-221A); 西部之光(2011-1)

作者简介: 张东生(1985-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为粉体表面改性。E-mail: zdsdxx@163.com。

有气相阻燃机理。氢氧化镁的分解会吸收燃烧产生的大量热量,从而有效降低材料表面的温度,达到阻燃的效果。氢氧化镁分解释放出的水一方面可以起到冷却的作用,另一方面还能稀释烟的浓度。分解产生的氧化镁具有很大的比表面积,可以吸附大量的烟和可燃物,能够有效降低燃烧释放的 CO_2 的浓度^[8-9]。

1.2 氢氧化镁的特性

目前使用最广泛的无机阻燃剂是氢氧化镁与氢氧化铝。与氢氧化铝相比,氢氧化镁具有诸多优点^[10-12],其抑烟能力强,热分解温度高,原料来源广泛,与其它阻燃剂的复合能力要优于氢氧化铝,燃烧成炭性好,除酸能力强,价格低廉。因此,虽然氢氧化铝的产销量要高于氢氧化镁,不过后者的发展速度远远高于前者。

但是,氢氧化镁作为添加型阻燃剂,最大的缺点是要想使高分子复合材料取得理想的阻燃效果,其添加量就必须得达到 60% 以上^[7,10]。但是由于氢氧化镁具有较强的极性和亲水性,与非极性的高分子材料的相容性差,分散不均匀,从而严重影响了材料的机械力学性能和加工性能,甚至于不能达到阻燃的目的^[12]。目前,改善氢氧化镁阻燃性能最常用的方法是对其进行表面改性,常见的改性剂有硬脂酸(SA)及其盐、偶联剂、表面活性剂、有机低聚物、不饱和有机酸、有机硅、水溶性高分子和超分散剂等。

2 表面改性剂

表面改性剂种类繁多,从改性效果来看也是各有优缺点。常用的表面改性剂包括偶联剂和脂肪酸及其盐。偶联剂主要有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂;脂肪酸及其盐主要包括硬脂酸、硬脂酸钠、硬脂酸锌、油酸、油酸钠等。其中硬脂酸及其盐由于具有价格低廉以及改性后能明显改善复合材料力学性能和机械加工性能的特点,成为最常使用的改性剂。

由于偶联剂的引入,会导致材料拉伸性能和阻燃性能下降^[15],而且在有关研究^[14]中发现硬脂酸钠的改性效果要好于油酸钠。因此,

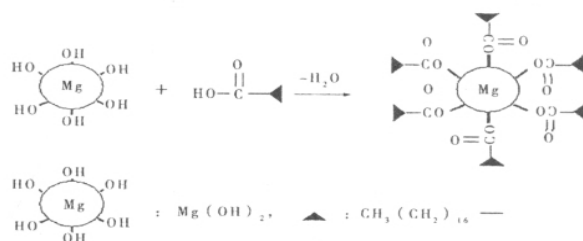
在工业生产中,改性氢氧化镁最常用的改性剂是硬脂酸及其盐。以色列 DSBG 公司生产的 FR-20-120 型氢氧化镁硬脂酸的包覆量(质量分数,下同)为 2%^[15];日本 Kyowa 公司生产的 Kisuma 5A 型氢氧化镁硬脂酸的包覆量是 3%;德国 Martinswerk 公司生产的 Magnifin H10C 型氢氧化镁硬脂酸的包覆量也是 2%;江苏艾特克阻燃材料有限公司、潍坊海利隆镁业有限公司以及山东鲁华化工有限公司生产的阻燃级氢氧化镁中都有以硬脂酸作为改性剂的产品。

3 改性方法及机理

使用硬脂酸及其盐对氢氧化镁进行表面改性的方法主要分为干法和湿法。其中干法改性是将氢氧化镁粉体在干燥状态下在表面改性设备中进行分散,同时加入表面改性剂,在一定温度下对粉体进行表面改性,通常使用硬脂酸作为改性剂。闫海妮^[16]以硬脂酸为改性剂,采取干法改性工艺对氢氧化镁进行了表面改性,并检测了改性氢氧化镁在 PVC(聚氯乙烯)中的分散性。湿法改性是指在一定固液比的氢氧化镁料浆中加入配好的表面改性剂,在搅拌分散和一定温度条件下对粉体进行表面改性,硬脂酸盐常作为湿法改性的表面改性剂,如硬脂酸钠和硬脂酸锌等。刘立华等^[17]采用硬脂酸钠对纳米氢氧化镁进行湿法表面改性,通过改性前后粉体的 BET(比表面积)、沉降速度、吸油值和黏度等表面物化性能评价纳米氢氧化镁的改性效果,同时将改性前后的粉体应用到软质 PVC 体系中,测定了该体系的阻燃性能和机械力学性能。

干法改性工艺简单,但改性效果较差;湿法改性效果虽好,但存在改性剂随溶剂流失、成本上升等问题^[13]。

硬脂酸改性氢氧化镁的作用机理是依靠硬脂酸的酸性基团羧基— COOH 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面的碱性基团— OH 发生反应,反应生成的硬脂酸盐停留在氢氧化镁表面,起到表面改性的作用^[11],改性机理如图 1 所示^[7]。

图1 硬脂酸改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 机理示意图Fig.1 Schematic diagram of the chemical modification of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with SA

硬脂酸盐改性氢氧化镁的作用机理与上述机理类似。

4 影响表面改性的因素及改性效果的评测方法

4.1 影响表面改性的因素

硬脂酸对氢氧化镁的表面改性主要是氢氧化镁表面吸附硬脂酸,包括化学吸附和物理吸附,影响表面改性的因素主要包括硬脂酸的用量、改性温度、改性时间以及改性过程中的搅拌转速。

4.2 改性效果评测方法

硬脂酸改性氢氧化镁效果的评测方法有很多,常用的主要有包覆量与包覆率、活化指数、润湿接触角、粒度分布与颗粒形貌等。

5 改性氢氧化镁的应用

通过硬脂酸及其盐改性后的氢氧化镁由于其分散性得到了一定改善,降低了对材料力学性能和机械加工性能的影响,因此可与PP(聚丙烯)、PVC(聚氯乙烯)、EVA(乙烯—乙酸乙烯共聚物)、LDPE(低密度聚乙烯)等材料进行复合,提高这些材料的阻燃性能。

对氢氧化镁进行改性的最终目的是改善复合材料的性能,因此测定添加氢氧化镁后的复合材料的各项性能是评测氢氧化镁改性效果的最直观的方法。

姬连敏等^[5]将硬脂酸改性前后的氢氧化镁填充到PP复合材料中,发现改性后的氢氧化镁大大降低了对复合材料力学性能的影响,显著提高了复合材料的热稳定性。倪忠斌等^[8]以硬脂酸钠为改性剂对氢氧化镁颗粒进行表面改性,将改性前后的氢氧化镁与聚乙烯共混,结果表明混合体系的拉伸强度明显提高。黄宏海等^[11]通过对硬脂酸改性后的氢氧化镁填充乙烯—醛酸乙烯酯共聚物(EVA)体系性能的测试发现,与填充未改性氢氧化镁体系相比,复合材料的拉伸强度有所下降,断裂伸长率显著增加,改善了材料的加工性能。刘立华等^[18]将硬脂酸锌改性前后的氢氧化镁粉体添加到软质PVC体系中,然后通过测定体系的氧指数、拉伸强度和断裂伸长率发现,与未改性体系相比,改性后的氢氧化镁能够提高PVC体系的阻燃性能,降低对体系机械力学性能的影响。

6 结束语

无机阻燃剂氢氧化镁具有广阔的应用前景,然而高添加量导致的复合材料的加工性能和机械力学性能的降低是其应用的最大障碍,硬脂酸及其盐作为改性氢氧化镁最常用的改性剂,能够有效降低氢氧化镁对复合材料性能的影响。

硬脂酸及其盐改性氢氧化镁与高分子材料复合后,对材料阻燃性能的提升并不明显,因此要想达到理想的阻燃效果,需要使用其它能明显提升阻燃性能的表面改性剂与硬脂酸及其盐进行复配对氢氧化镁进行改性,提升复合材料

的综合性能,包括阻燃性能、加工性能以及机械力学性能。

参考文献:

- [1] Han H C, Hu S, Feng J Q *et al.* Effect of stearic acid zinc stearate coating on the properties of synthetic hydromagnesite[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2677 – 2682.
- [2] Gaelle F, Serge B, Sophie D. Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facile synthesis reaction to fire in PP and synergy with zinc borate[J]. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93(1): 68 – 76.
- [3] Laia H, Anaines F, Jose I V, *et al.* Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(6): 1082 – 1087.
- [4] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M. *et al.* New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2009, 63(3): 100 – 125.
- [5] 姬连敏, 李丽娟, 孙秋菊, 等. 不同类型氢氧化镁阻燃剂填充聚丙烯(PP) 复合材料力学性能研究[J]. *盐湖研究* 2009, 17(04): 46 – 52.
- [6] Guo X J, Zhao L H, Zhang L *et al.* Surface modification of magnesium aluminum hydroxide nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via one-pot in situ polymerization[J]. *Applied Surface Science* 2012, 258(7): 2404 – 2409.
- [7] Zhang F Z, Zhang H, Su Z X. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(18): 7393 – 7397.
- [8] 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(04): 399 – 401.
- [9] 赵连梅, 赵建海, 张强, 等. 油酸钠对纳米氢氧化镁的表面改性研究[J]. *消防科学与技术* 2007, 26(01): 80 – 82.
- [10] 欧乐明, 罗伟, 冯其明, 等. 硬脂酸改性氢氧化镁及表征[J]. *中国非金属矿工业导刊* 2007(03): 35 – 38.
- [11] 黄宏海, 田明, 梁文利, 等. 硬脂酸改性 $Mg(OH)_2$ 的机理及对 EVA 性能的影响[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)* 2006, 33(02): 50 – 54.
- [12] 李召好, 马培华, 李法强. 阻燃型氢氧化镁表面改性研究[J]. *海湖盐与化工* 2005, 34(03): 14 – 16.
- [13] 冯纳, 刘建辉, 常素芹. 氢氧化铁表面化学改性及其在塑料中的应用研究进展[J]. *塑料科技* 2012, 40(01): 99 – 103.
- [14] 赵建海, 刘连生, 赵连梅. 纳米氢氧化镁表面改性研究[J]. *盐湖研究* 2009, 17(04): 41 – 45.
- [15] Titelman G I, Gonen Y, Keidar Y *et al.* Discolouration of polypropylene-based compounds containing magnesium hydroxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(2): 345 – 352.
- [16] 闫海妮. 氢氧化镁表面改性及其性能研究[D]. 2010, 新疆大学.
- [17] 刘立华, 宋云华, 陈建铭, 等. 硬脂酸钠改性纳米氢氧化镁效果研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2004, 31(03): 31 – 34.
- [18] 刘立华, 宋云华, 陈建铭, 等. 纳米氢氧化镁表面改性研究[J]. *化工进展* 2004, 23(01): 76 – 79.

Surface Modification of Magnesium Hydroxide with Stearic Acid and Its Salt and the Application

ZHANG Dong-sheng^{1,2}, LIU Zhi-qi², LI Li-juan², ZHU Li-xia¹, SHI Dong², ZHANG Bo², LI Hui-fang²

(1. Xidian University, Xi'an 710126, China;

2. Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: This paper elaborates the advantages and disadvantages of flame retardant magnesium hydroxide and its flame retardant mechanism such as solid phase flame retardant mechanism, gas phase flame retardant mechanism and association effect flame retardant mechanism. Commonly used surface modifier is enumerated. The methods and mechanism of the surface modification of magnesium hydroxide with stearic acid and its salt, the influence of factors and the evaluation approaches of modification effect and the application of magnesium hydroxide are also introduced.

Key words: Stearic acid; Magnesium hydroxide; Surface modification