

硅烷偶联剂改性氢氧化镁的研究进展

王念贻^{1,2}, 刘志启², 李丽娟², 朱黎霞¹, 时东², 宋雪雪², 姬连敏², 张波²

(1. 西安电子科技大学理学院, 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: 氢氧化镁是一种重要的无卤阻燃剂, 为了改善其阻燃效率低、与高分子材料相容性差等缺点, 通常需要使用阻燃添加剂对其进行特殊处理, 使之具备更好的阻燃性能。主要介绍了氢氧化镁作为阻燃剂的特性及其阻燃机理; 硅烷偶联剂的结构特点及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测评方法, 并对硅烷偶联剂改性氢氧化镁的研究进展进行了概述。

关键词: 硅烷偶联剂; 氢氧化镁; 表面改性; 阻燃剂

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)04-0053-07

1 前言

如何提高合成高聚物及天然高聚物材料的阻燃性能已成为一个急需解决的问题。由于无机氢氧化物易处理, 燃烧过程中不产生有毒、有腐蚀性的气体, 具有良好的抑烟效果, 所以无机氢氧化物阻燃剂占阻燃剂销量比重越来越大, 特别是氢氧化铝和氢氧化镁的市场越来越广阔^[1]。

相比于氢氧化铝, 氢氧化镁的热分解温度为 330 °C, 比氢氧化铝高出 100 °C, 这使得添加氢氧化镁的塑料能承受更高的加工温度, 有利于加快挤塑速度, 缩短模塑时间。同时氢氧化镁的分解能(1.37 kJ/mol)比氢氧化铝的分解能(1.17 kJ/mol)高, 且热容也高 17%, 这亦有助于提高阻燃效率。我国是一个镁资源大国, 结合我国不同的资源条件和市场需求, 规划和发展氢氧化镁阻燃剂前景乐观^[2]。

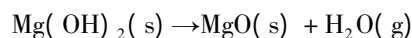
硅烷偶联剂是一种具有特殊结构的有机硅化合物, 同时具有能与无机材料(如玻璃、水

泥、金属等)结合和与有机材料(如合成树脂等)结合的反应性基团。因此, 通过硅烷偶联剂可使两种性能差异很大的材料界面连接在一起, 以提高复合材料的性能和增加粘接强度, 从而获得性能优异、可靠的新型复合材料。硅烷偶联剂已成为材料工业必不可少的助剂之一^[3]。本文主要介绍硅烷偶联剂改性氢氧化镁及其应用的研究进展。

2 氢氧化镁的阻燃消烟机理与特性

2.1 阻燃机理

氢氧化镁发生脱水反应的吸热降解方程如下。



研究认为, 氢氧化镁的阻燃机理主要是由以下几个方面组成。1) 添加了氢氧化镁的聚合物在受热分解时释放结晶水, 且吸收大量的潜热(吸热总量 44.8 kJ/mol), 分解的初始温度

收稿日期: 2013-05-29; 修回日期: 2013-06-20

基金项目: 科技部科技支撑计划项目(2009BAE83B02); 青海省科技厅基金项目(2010-G-221A); 博士后科学基金资助项目(118918); 西部之光项目(2011-1)

作者简介: 王念贻(1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为粉体表面改性。

为 340℃, 至 490℃ 时完全分解, 从而抑制聚合物温度上升, 降低了材料表面的火焰实际温度, 降低燃烧速度, 使聚合物降解为低分子的速度减慢。2) 分解产物 MgO 是良好的耐火材料, 在凝聚相中生成稳定的氧化物保护膜, 覆盖于阻燃材料表面, 切断氧气的供给, 阻隔热量传递, 提高聚合物材料抵抗火焰的能力。3) 分解过程中生成大量水蒸汽, 可降低气相燃烧区中的可燃物浓度, 使表面燃烧较难进行, 有利于形成表面碳化层, 阻止氧气和热量的进入。4) 水蒸汽不参与增加 CO 释放的反应^[4-5]。图 1 为加入不同比例氢氧化镁聚合物的氧指数曲线^[6], 进一步证实了氢氧化镁具有良好的阻燃效果。

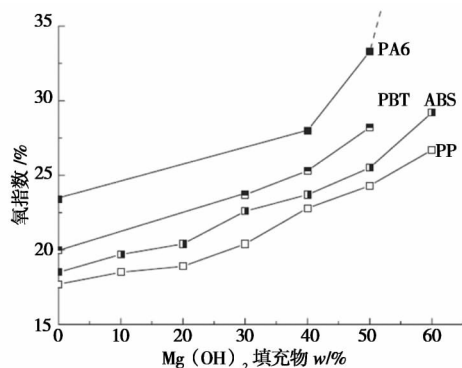


图 1 加入不同比例氢氧化镁的热塑性塑料氧指数曲线

Fig. 1 Effect of magnesium hydroxide filler loading on the oxygen index of several thermoplastics

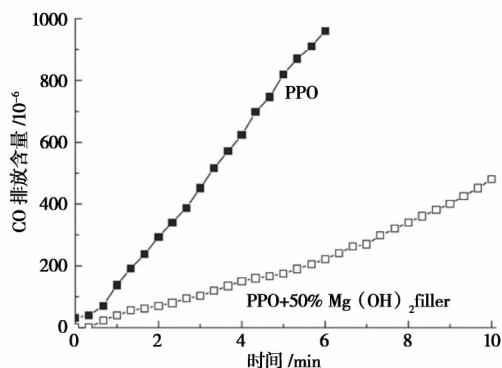


图 2 掺杂氢氧化镁的聚苯醚燃烧时 CO 排放含量

Fig. 2 Effect of magnesium hydroxide filler on the carbon monoxide yield for polyphenylene oxide

2.2 消烟机理

与其它两种无机阻燃剂碳酸钙和氢氧化铝

相比, 氢氧化镁的阻燃作用主要发生在固体降解区, 减少可燃物的产生和烟雾的生成, 但对预燃区和燃烧区的作用很小, 因此可燃物质的完全燃烧受其影响不大, 故氢氧化镁的消烟作用是十分明显的。图 2 为掺杂氢氧化镁的聚苯醚 (PPO) 在燃烧过程中 CO 的排放含量曲线^[6-7]。

2.3 氢氧化镁的特性

氢氧化镁是一种绿色阻燃剂, 它具有以下优点。1) 同时起阻燃和填充作用, 并具有非常好的抑烟能力。2) 氢氧化镁是非卤型阻燃剂。3) 分解温度比氢氧化铝高 110℃ ~ 140℃, 更适合高温热塑性塑料加工, 可避免制成品中多泡、多孔现象。4) 本身无毒无味, 不产生有害气体。5) 不挥发, 不被水影响。6) 原料易得, 主要来源于天然矿物和苦卤, 成本低廉^[5-8]。

然而, 氢氧化镁作为阻燃剂也具有如下缺点。1) 阻燃效率低, 因而要求的添加量高, 在某些高分子基体中氢氧化镁阻燃剂的加入量高达 60% 以上, 对材料的机械性能及加工性能影响较大。2) 普通氢氧化镁多为六方晶型或无定形晶体, 比表面积大, 晶粒之间易凝聚成团, 其表面亲水疏油, 即使非常干燥的氢氧化镁也会吸附一定水份; 造成其在高分子材料中分散性差, 难以和材料相容, 用做阻燃剂时需经过特殊的处理, 使之具备特殊的结构和性质^[8]。目前, 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]。其中, 常用于表面化学改性的改性剂有偶联剂、表面活性剂和有机硅等^[10]。

3 硅烷偶联剂的结构与改性机理

3.1 硅烷偶联剂的结构

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 , R 代表氨基、巯基、乙烯基、环氧基、氰基及甲基丙乙烯酰氧基等基团, 这些基团和不同的基体树脂均具有较强的反应能力; X 代表能够水解的基团, 如卤素、烷氧基、酰氧基等。因此, 硅烷偶联剂既能

与无机物中的羟基作用,又能与有机聚合物中的长分子链相互作用,使两种不同性质的材料偶联起来,从而改善基体的各种性能^[11]。表 1 为常用的硅烷偶联剂。

表 1 常用的硅烷偶联剂
Table 1 Variety of silane coupling agent commonly used

	商品名称	化学名称
1	A-143	γ-氯丙基三甲基硅烷
2	A-151	乙烯基三乙氧基硅烷
3	A-171(Y-4302)	乙烯基三甲氧基硅烷
4	A-174(KH-570)	γ-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷
5	A-186	β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷
6	A-187	γ-缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷
7	A-189(KH-590)	γ-巯丙基三甲氧基硅烷
8	A-1100	γ-巯丙基三乙氧基硅烷
9	A-1120	N-β-(氨基)氨丙基三甲氧基硅烷
10	A-1160	γ-脲基丙基三乙氧基硅烷
11	KH-560	γ-(3,2-环氧丙基)甲基三甲氧基硅烷
12	KH-580	γ-巯丙基三乙氧基硅烷
13	KH-792	γ-(乙二胺基)丙基三甲氧基硅烷
14	KH-550	γ-氨丙基三乙氧基硅烷

3.2 硅烷偶联剂作用于氢氧化镁的改性机理

Arkles^[12]对硅烷偶联剂的改性机理提出了 4 步反应模型。1) 与硅相连的 3 个 Si-X 基水解成 Si-OH; 2) Si-OH 之间脱水缩合成含 Si-OH 的低聚硅氧烷; 3) 低聚物中的 Si-OH 与基材表面

上的 -OH 形成氢键; 4) 加热固化过程中伴随脱水反应而与基材形成共价键连接。一般认为,在界面上硅烷偶联剂的硅与基材表面只有一个键合,剩下两个 Si-OH,或者与其它硅烷中的 Si-OH 缩合,或者介质游离状态。上述 4 步反应可示意如图 3。

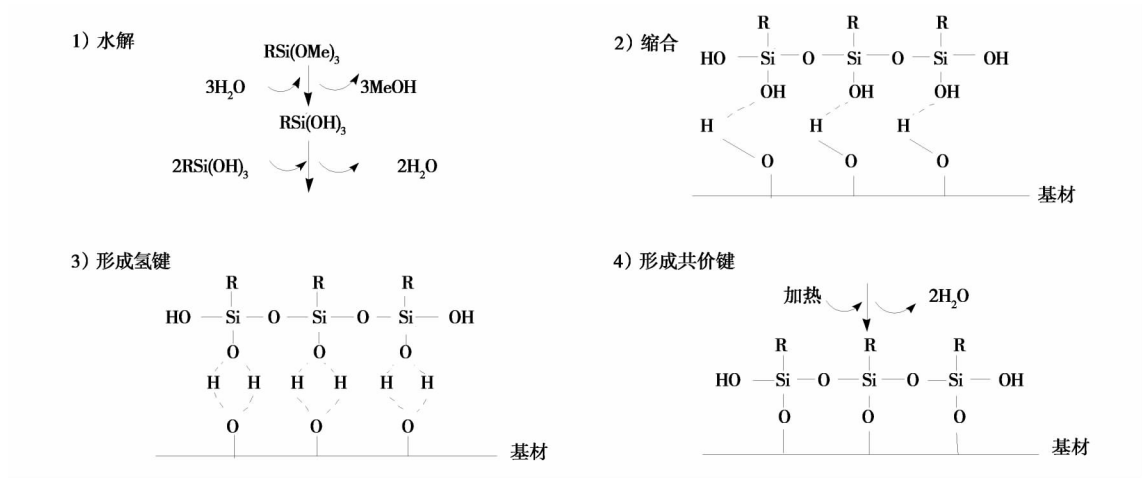


图 3 硅烷偶联剂改性机理示意图

Fig. 3 Mechanism of hydroxide modified by silane coupling agent

4 改性方法、改性效果的测评方法及影响改性效果的因素

4.1 改性方法

使用硅烷偶联剂进行氢氧化镁表面改性的方法主要分为干法和湿法两种。其中湿法改性是指将分散好的硅烷偶联剂加入一定质量分数的氢氧化镁浆料中,并不断进行搅拌,在一定的温度下进行改性。干法改性^[13]是指按照一定的物料比,在一定的温度下将氢氧化镁和硅烷偶联剂装入高速混合机进行改性。李锦等^[14]对不同种类的偶联剂分别使用干法和湿法对氢氧化镁进行表面包覆工作,实验发现表面干法所得数据优于湿法,并提出干法所需设备较少,工艺流程简单,操作易于控制,对环境无污染;

而湿法需要大量的仪器设备,工艺流程复杂,不易控制,且可能由于溶剂或改性剂的挥发溶解而给环境带来压力。

在改性过程中,硅烷偶联剂的用量与偶联剂的品种以及填料的比表面积有关,假设为单分子层吸附,可按式进行计算,

硅烷偶联剂用量 =

$$\frac{\text{填料质量(g)} \times \text{填料的比表面积}(\text{m}^2/\text{g})}{\text{硅烷偶联剂最小包覆面积}(\text{m}^2/\text{g})}$$

硅烷偶联剂最小包覆面积根据硅烷偶联剂的品种不同而异,部分硅烷偶联剂的最小包覆面积见表 2^[15]。一般来说,实际用量要小于上式计算的用量。当无法确定粉体的比表面积数据或硅烷偶联剂的最小包覆面积时,可将硅烷偶联剂的用量选定为无机粉体质量的 0.1% ~ 1.5%。大多数硅烷偶联剂既可以用于湿法改性,也可以用于干法改性。

表 2 几种不同牌号硅烷偶联剂的最小包覆面积

Table 2 Minimum covering area of several silane coupling agent

品种牌号	A-151	A-172	A-174(KH570)	A-186	A-189(KH590)	A-187(KH560)	A-1100(KH550)
最小包覆面积	411	279	316	318	380	322	354

4.2 改性效果的测评方法

硅烷偶联剂改性氢氧化镁的测评方法主要有如下几种。

1) 活化指数测定 对于旨在提高无机填料与高聚物基料相容性或者表面疏水性的表面改性,可采用该指数来检测和表征表面改性的效果,表面改性剂的用量可以参考活化指数来确定,但是这不能作为粉体表面改性产品的唯一质量标准,应结合其他指标来综合考虑。

2) 润湿接触角测定 固体物料在水中的润湿接触角越大,疏水性就越好,如果有机表面改性剂对无机填料进行表面改性,则改性剂在表面包覆越完全,无机填料在水中的润湿接触角越大,无机填料的表面能也就越低。

3) 粒度分布与颗粒形貌 通常使用 SEM、TEM、激光粒度分布仪等设备,观察改性后粒度的大小分布情况,能够反映表面改性过程粒子是否发生了团聚,还可以直接观察粉体表面包

覆层的形貌,对评价表面改性的效果具有一定的价值。

4) 表面结构 使用 XRD,通过对比标准 PDF 卡,来检测表面改性后的氢氧化镁是否发生了结构的变化,由此查看硅烷偶联剂的表面改性过程是否破坏了氢氧化镁原有结构。

5) 包覆量 指一定质量的粉体表面所吸附的表面改性剂的质量,可以使用红外光谱分析、化学分析等方法来定量测定。红外光谱分析方法还可以观察改性前后氢氧化镁特征吸收峰的变化,以此来确定氢氧化镁对硅烷偶联剂的吸附类型及吸附效果。

4.3 影响改性效果的因素

影响表面改性的主要因素包括硅烷偶联剂的种类、硅烷偶联剂的用量、改性温度、改性时间以及改性过程中的搅拌速度,这些因素一般可以通过测评结果来决定。但是,以上测评方法不能作为评价改性产品的唯一标准,应该结

合改性氢氧化镁对高聚物的性能影响来决定不同的影响因素。

5 硅烷偶联剂改性氢氧化镁的研究应用概况

氢氧化镁经过某些特定的硅烷偶联剂改性后,粉体表面由亲水性变为疏水性,这使得两种性能差异很大的材料界面可以偶联起来,其分散性也得到了一定的改善,从而提高复合材料的性能和粘接强度,降低氢氧化镁高填充度对

材料力学性能的影响。通过硅烷偶联剂改性的氢氧化镁可与聚丙烯(PP)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚乙烯(PE)等材料进行复合,提高这些材料的阻燃性能。

由于硅烷偶联剂与有机聚合物的反应活性主要取决于偶联剂的疏水端,因此对于不同的基材或处理对象,选择适合的硅烷偶联剂至关重要。选择的方法主要通过参考既有经验或规律的基础上进行预选和实验。选用硅烷偶联剂的一般原则见表3^[16]。

表3 硅烷偶联剂的选用

Table 3 Silane coupling agent application

硅烷偶联剂类型	适用范围
氨基硅烷	腈纶 尼龙 环氧树脂 酚醛树脂 三聚氰胺 PVC 聚氨酯 丁腈橡胶
甲基丙烯酰氧基硅烷	不饱和聚酯 腈纶 EVA 聚烯烃
环氧基硅烷	环氧树脂 PBT 聚氨酯 腈纶 聚硫化物
乙烯基硅烷	接枝 PE 与 EPDM 橡胶、SBR、聚烯烃潮气交联
苯基硅烷	提高矿物质结合硅烷的疏水性和分散性
氯烷基硅烷	聚氨酯 环氧树脂 尼龙 酚醛树脂 聚烯烃

叶虹等^[17]使用不同的硅烷偶联剂对氢氧化镁进行干法表面改性,并将改性后的氢氧化镁与EVA进行混炼,通过对复合材料氧指数、力学性能的测定,比较了不同改性剂、改性时间、温度等因素对材料性能的影响。结果表明,改性剂用量为2%,在100℃下改性0.5 h制得的氢氧化镁改性效果最好,在一定程度上可以改善其在EVA体系中的分散性和相容性,从而提高了复合材料的阻燃性能,同时降低了它对复合材料的机械力学性能的不良影响。

Chen等^[18-19]使用硅烷偶联剂(2,3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)对氢氧化镁进行干法改性,改性剂用量为2%,将改性后的氢氧化镁与聚丙烯(PP)进行1:1共混,探究了复合材料的结晶熔融行为、晶体结构和可加工性(动态流变性能)、阻燃性能、力学性能等。实验结果表明,经过硅烷偶联剂处理的氢氧化镁,对聚丙烯有抑制其异相成核的作用,并提高了聚丙烯的加工性能,同时在改性剂添加量相同的情况下,通过硅烷偶联剂改性所得到的复合材料,其氧指数明显高于硅油改性。

Wang等^[20]使用3%的硅烷偶联剂(乙烯基三乙氧基硅烷)对氢氧化镁进行了表面改性,硅烷偶联剂的用量为氢氧化镁质量的3%,根据MH:LLDPE=1.5:1的填充量将改性后的氢氧化镁填充到线性低密度聚乙烯(LLDPE)复合材料中,发现相比于纯LLDPE,加入改性氢氧化镁的LLDPE的热稳定性得到显著提高,同时复合材料的极限氧指数(LOI)值提高,其阻燃抑烟能力也得到加强。

黄宏海等^[21]将硅烷偶联剂改性后的氢氧化镁粉体添加到EVA中,实验结果表明,由于使用硅烷偶联剂进行改性,氢氧化镁在基体中的分散性得到提高,复合材料的阻燃性能也得到了一定程度的提高。

刘智峰等^[22]以硅烷偶联剂(KH550)为表面改性剂,将改性后的氢氧化镁添加到聚苯乙烯(HIPS)中,材料的氧指数和阻燃性能得到提高,使用硅烷偶联剂处理的氢氧化镁还可提高HIPS的冲击强度。

Sener等^[23]将经过硅烷偶联剂(乙烯基三甲氧基硅烷)改性的氢氧化镁添加入一种常用

的电缆料低密度聚乙烯(LDPE),测试结果表明,在改性氢氧化镁填充度为 57% 左右时,LDPE 具有较好的阻燃和抑烟性能,使用这种复合材料制成的电缆在高温下有足够的抗冲击力,具备长时间连续工作的能力。

李三喜等^[24]使用硅烷偶联剂对氢氧化镁进行干法改性,改性剂用量为氢氧化镁质量的 0.5%。将改性过的氢氧化镁填充到高密度聚乙烯(HDPE)中后对复合材料进行性能测试。与纯聚乙烯材料相比,添加质量分数为 35% 的改性 MH/HDPE 体系具有良好的热稳定性,相比未改性的氢氧化镁,改性后的氢氧化镁与 HDPE 基体具有更好的相容性。

6 结 语

随着高分子聚合物材料的应用越来越广泛,对阻燃材料的阻燃性能提出了更高的要求,无机阻燃剂氢氧化镁由于具有多重阻燃作用,及低烟和无毒等特点,逐渐受到人们的重视,然而高填充量导致了复合材料的加工和力学性能降低,这成为了阻燃级氢氧化镁应用的最大障碍。

通过对材料配方、改性时间和改性温度等不同影响因素的研究,使用不同的硅烷偶联剂改性氢氧化镁与高分子材料复合后,可以达到理想的阻燃效果,同时也使复合材料的加工性能、机械力学性能的损失相对减少。

参考文献:

- [1] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 66-74.
- [2] 高善民, 王善华, 孙树声, 等. 市场前景广阔的无机阻燃剂—氢氧化镁[J]. 化工进展, 2001, 20(8): 1-4.
- [3] 陈世容, 瞿晚星, 徐卡秋. 硅烷偶联剂的应用进展[J]. 有机硅材料, 2003, 17(5): 28-31.
- [4] 孙海霞, 陈建军. 氢氧化镁阻燃剂发展状况及前景预测[J]. 盐湖盐与化工, 2005, 34(4): 29-33.
- [5] 崔小明. 阻燃剂氢氧化镁改性技术研究进展[J]. 塑料制造, 2011, 10: 70-73.
- [6] Mouritz A P, Gibson A G. Fire Properties of Polymer Composite Materials [M]. Hamburg: Springer-Verlag, 2006: 249-250.
- [7] 李志强, 向兰, 魏飞. 阻燃级氢氧化镁的阻燃消烟机理及制备方法[J]. 盐湖盐与化工, 2004, 33(2): 1-3.
- [8] 闫修川, 李召好, 李法强, 等. 氢氧化镁阻燃剂的研究现状[J]. 盐湖研究, 2005, 13(3): 58-61.
- [9] 郑永林, 王彩丽. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2011: 21-31.
- [10] 杜高翔, 郑水林, 李扬. 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: 10-12.
- [11] 沈玺, 高雅男, 徐政. 硅烷偶联剂的研究与应用[J]. 上海生物医学工程, 2006, 26(1): 14-17.
- [12] Arkles B. Tailoring surfaces with silanes[J]. Chem. Tech., 1977, 7(12): 766.
- [13] 张东生, 刘志启, 李丽娟, 等. 硬脂酸及其盐表面改性氢氧化镁的研究进展[J]. 盐湖研究, 2012, 20(4): 63-66.
- [14] 李锦, 欧育湘. 氢氧化镁的表面处理[J]. 无机盐工业, 2004, 36(1): 38-40.
- [15] 卢寿慈. 粉体技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 357-359.
- [16] Kutz M. Applied plastics engineering handbook [M]. Amsterdam Elsevier, 2011: 509-510.
- [17] 叶虹, 赵伟, 樊唯镡, 等. 结晶 $Mg(OH)_2$ 的表面改性及其对 EVA 性能的影响[J]. 山东大学学报(理学版), 2007, 42(3): 52-54.
- [18] Chen X L, Yu J, Guo S Y. Effects of magnesium hydroxide and its surface modification on crystallization and rheological behaviors of polypropylene [J]. Society of Plastics Engineers, 2009: 941-947.
- [19] Chen X L, Yu J, Guo S Y. Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 4943-4951.
- [20] Wang Z Z, Hu Y, Zhou G. Halogen-free flame retardation and silane crosslinking of polyethylenes [J]. Polymer Testing, 2003, 22: 533-538.
- [21] 黄宏海, 田明, 陈中强, 等. 界面改性对高填充 $Mg(OH)_2$ /EVA 复合材料结构与性能影响[J]. 塑料工业, 2003, 31(12): 8-12.
- [22] 刘智峰, 梁鑫, 涂兴文, 等. 不同偶联剂处理 $Mg(OH)_2$ 对无卤阻燃 HIPS 性能的影响[J]. 塑料工业, 2012, 40(3): 101-103.
- [23] Sener A A, Demirhan E. The investigation of using magnesium hydroxide as a flame retardant in the cable insulation material by cross-linked polyethylene [J]. Materials and Design, 2008, 29: 1376-1379.
- [24] 李三喜, 梁勇, 陈延明, 等. 干法改性氢氧化镁及其在 HDPE 中的应用[J]. 沈阳工业大学学报, 2011, 33(2): 121-124.

Surface Modification of Magnesium Hydroxide with Silane Coupling Agent and Its Application

WANG Nian-yi^{1,2}, LIU Zhi-qi², LI Li-juan², ZHU Li-xia¹, SHI Dong²,
SONG Xue-xue², JI Lian-min², ZHANG Bo²

(1. Xidian University, Xi'an 710071, China;

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

Abstract: Magnesium Hydroxide is an important non-halogenated flame retardants. In order to improve the low fire retardancy efficacy and poor compatibility with substrate, endeavors will be focused on developing a magnesium hydroxide package using flame retardant additives. This paper mainly introduce the advantages and disadvantages of magnesium hydroxide and its flame retardant mechanism, the methods and mechanism of the surface modification of magnesium hydroxide with silane coupling agent, the influence of factors and the evaluation methods of modification effect, and the application of magnesium hydroxide were also introduced.

Key words: Silane coupling agent; Magnesium hydroxide; Surface modification; Flame retardant

(上接第 52 页)

Synthesis Properties and Application of Sodium Hydride

HOU Dian-bao¹, LI Hai-min¹, DANG Ya^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: As a very important inorganic and organic synthesis reagents, sodium hydride is widely used in the field of fine chemicals. Due to its reactivity and purity closely related to dispersion, the synthesis of highly reactive sodium hydride was aroused attention in recent years. Several synthetic methods of sodium hydride have been reported, in which the best method of synthesis is to react molten sodium with hydrogen in mineral oil. The article discusses several synthesis methods of sodium hydride, and describes a brief account on its properties and application.

Key words: Ionic hydrides; Sodium hydride; Synthesis