

文章编号: 1673-2812(2009)04-0601-04

# 减压蒸馏法改性氢氧化镁阻燃剂的性能

王春来, 卢晗锋, 俞振海, 陈银飞

(浙江工业大学化材学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

**【摘要】** 氢氧化镁是一种重要的无机环保阻燃材料, 本文分别以乙醇和水作为硅烷偶联剂的溶剂, 采用减压蒸馏法对氢氧化镁进行表面硅烷化改性, 并将改性的氢氧化镁添加到低密度聚乙烯(LDPE)中, 通过活化指数、FT-IR、SEM、TGA等表征了改性氢氧化镁理化性能以及在LDPE中的阻燃性能。结果表明, 水和乙醇作为硅烷偶联剂溶剂能取得相同的改性效果。硅烷偶联剂能与Mg(OH)<sub>2</sub>发生接枝反应形成Mg-O-Si键, 当其用量为氢氧化镁质量的0.6%时, 活化指数达到97%以上。SEM和TGA显示改性后的氢氧化镁在LDPE材料中具有良好的分散性和相容性, 并明显延缓了LDPE热分解速率, 表现出优异的阻燃性能。

**【关键词】** 氢氧化镁; 阻燃剂; 减压蒸馏法; 表面改性; 硅烷偶联剂

中图分类号: TQ132.2 文献标识码: A

## Performance of Flame Retardant Magnesium Hydroxide Modified by Vacuum Distillation

WANG Chun-lai, LU Han-feng, YU Zhen-hai, CHEN Yin-fei

(State key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**【Abstract】** Mg(OH)<sub>2</sub> is an important environment-friendly inorganic fire-retardant material. Surface properties of Mg(OH)<sub>2</sub> was modified by vacuum distillation method using water and ethanol as the solvent of silane coupler agent. Then the modified Mg(OH)<sub>2</sub> was doped into Low-Density Polyethylene (LDPE) polymer. The physicochemical properties of Mg(OH)<sub>2</sub> and the flame retardation performance of LDPE doped with Mg(OH)<sub>2</sub> were characterized by active ratio, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The results show that water or ethanol as the solvent of surfactant has similar effects on the properties of modified Mg(OH)<sub>2</sub>. Mg(OH)<sub>2</sub> can be grafted with silane coupler agent to form Mg-O-Si bond, and the active ratio of Mg(OH)<sub>2</sub> modified by 0.6 wt% silane coupler agent can reach above 97%. SEM and TGA indicated that the modified Mg(OH)<sub>2</sub> can be well dispersed in LDPE materials, and the thermal decomposition speed of the LDPE doped with modified Mg(OH)<sub>2</sub> decreases significantly, which means Mg(OH)<sub>2</sub> has good flame retardation performance.

**【Key words】** magnesium hydroxide; fire-retardant; vacuum distillation; surface-modification; silane coupling agent

### 1 前言

氢氧化镁(MH)作为无机添加型阻燃剂因其阻燃、无毒、抑烟、热稳定性等显著特性日益引起人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。但是氢氧化镁表面具有亲水疏油性, 难以均匀地在有机高聚物中分散。因此, 必须对氢氧化镁进行表面改性, 以提高与聚合物的相容性, 从而提高复合材料产品的力学性能和加工性能<sup>[2-4]</sup>。

目前, 氢氧化镁表面改性常用的方法有湿法<sup>[5-8]</sup>和干法<sup>[9]</sup>。干法时改性剂难以与氢氧化镁均匀地混合, 因而改性效果较差; 湿法改性虽然能解决此问题, 但存在着改性剂易随溶剂流失, 导致成本上升等问题<sup>[10]</sup>。

针对上述问题, 本文采用减压蒸馏法对氢氧化镁进行表面改性, 这不仅可实现改性剂与氢氧化镁的均匀混合, 也避免了改性剂的流失等问题。同时探讨了表面改性的最佳工艺条件, 分析了改性机理。

收稿日期: 2008-10-21; 修订日期: 2009-01-12

基金项目: 浙江省科技厅重点资助项目(2006C21079)

作者简介: 王春来(1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事无机材料的研究和应用。通讯作者: 陈银飞, 男, 教授, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

## 2 实验部分

### 2.1 主要原料

氢氧化镁(实验室自制,纯度>99%);硅烷偶联剂为n-十二烷基三甲氧基硅烷(荆州市江汉精细化工有限公司);乙醇(安徽安特生物化学有限公司)。

### 2.2 改性方法

分别用乙醇和水作为溶剂,称取一定量的n-十二烷基三甲氧基硅烷,搅拌混合均匀后加入3g氢氧化镁配成5%(wt)的浆液,将该浆液转移至真空旋转蒸发仪中,在一定温度下旋转混合1h后,取出样品,110℃干燥12h,得到改性氢氧化镁产品。分别标号为MH-E(乙醇作溶剂)、MH-W(水作为溶剂)。

### 2.3 表征方法

**2.3.1 活化指数的测定** 活化指数是指粉体样品中表面疏水的粉体质量占粉体总质量的百分数,是粉体表面与有机聚合物相容性的一种间接表征。具体测试方法如下:称取2g改性氢氧化镁样品,然后加入到盛有100ml蒸馏水的分液漏斗中,充分混合后静置6h。将沉降于烧杯底部的样品过滤,干燥,称重。用原样品质量减去沉降于烧杯底部的样品质量,即可得到飘浮部分的质量。由下式可计算出活化指数:

$$H = \frac{m(g) - m_1(g)}{m(g)}$$

式中:H为样品活化指数;m(g)为样品的总质量;m<sub>1</sub>(g)为沉降于烧杯底部样品的质量。

**2.3.2 FT-IR 分析** 采用美国Nexus6-IR型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR),分别将改性前后的样品在105℃下烘干5h,用KBr压片,进行红外光谱分析。

**2.3.3 SEM 分析** 采用日本Hitachi公司生产的S-4700型场发射扫描电镜,分别将改性前后的粉体加入到LDPE中,经二甲苯高温溶解混合后,冷却干燥,喷金后观察改性前后样品在聚合材料中的分散性及与聚合材料的相容性。

**2.3.4 TGA 分析** 采用Perkin Elmer的Diamond综合热分析仪,以10℃/min加热速率从50℃加热到800℃,氮气通气速率为20.0ml/min,分析样品对聚合材料耐热性能的影响。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 硅烷偶联剂用量的影响

改性剂的用量是关系表面改性粉体质量和生产成本的关键,因此,本文首先考察了分别以乙醇和水作溶剂的情况下硅烷偶联剂用量对样品改性效果的影响,结果见图1。

图1为在两种不同溶剂中,在60℃减压蒸馏条件下,硅烷偶联剂用量对氢氧化镁活化指数的影响。由图可知,改性后样品的活化指数随硅烷偶联剂用量的增加而增加,在达到一定值之后,维持稳定。在以乙醇作溶剂的情况下,硅

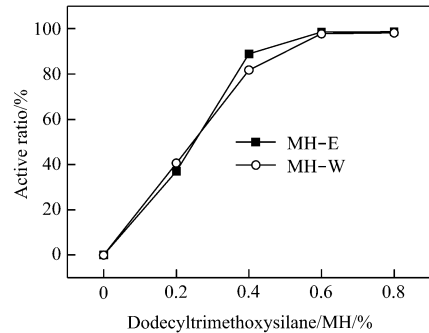


图1 硅烷偶联剂用量对活化指数的影响

Fig.1 Influence of silane coupling agent on active ratio

烷偶联剂为氢氧化镁质量的0.2%时,MH-E活化指数仅为37.0%,而当硅烷偶联剂用量达到0.6%时,其活化指数达到98.2%,再增加用量对活化指数的提高影响不大,说明样品已经变为较为理想的疏水性粉体;同样,在以水作溶剂的情况下,MH-W活化指数的变化趋势与MH-E非常相似,在硅烷偶联剂用量为0.6%时,其样品的活化指数达到了97.8%。由此可知,分别以乙醇和水做溶剂时,硅烷偶联剂n-十二烷基三甲氧基硅烷对氢氧化镁改性的最佳用量均为氢氧化镁质量的0.6%。

### 3.2 改性温度的影响

图2为在固定改性剂用量为0.6wt%的情况下,考察减压蒸馏温度对改性效果的影响。由图2可知,MH-E与MH-W活化指数随温度的变化趋势基本相同。在温度较低时改性效果不明显,随着温度的提高活化指数逐渐增加,这表明在改性剂量不变的情况下,提高改性温度可以提高氢氧化镁的疏水性。MH-E在温度达到60℃时活化指数达到最大,MH-W在70℃时活化指数达到最大,此后随着温度的增加,活化指数均有所降低。

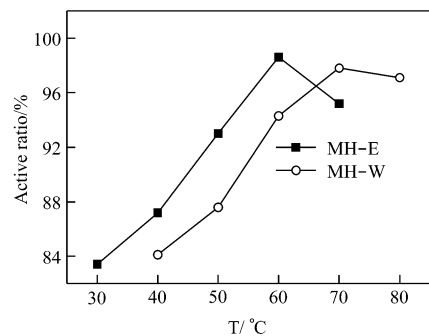


图2 改性温度对活化指数的影响

Fig.2 Influence of temperature on the active ratio

### 3.3 氢氧化镁FT-IR表征

图3是改性前后氢氧化镁样品红外光谱图。3700cm<sup>-1</sup>处为氢氧化镁羟基(-OH)特征吸收峰,1650cm<sup>-1</sup>处为结晶水吸收峰;1420cm<sup>-1</sup>处是CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>吸收峰,表明原料中含有一定量的碳酸盐,这可能是氢氧化镁表面与空气中的CO<sub>2</sub>结合形成了碱式碳酸镁的缘故<sup>[11]</sup>。

同时比较MH-E和MH-W的FT-IR谱图可知,改性后

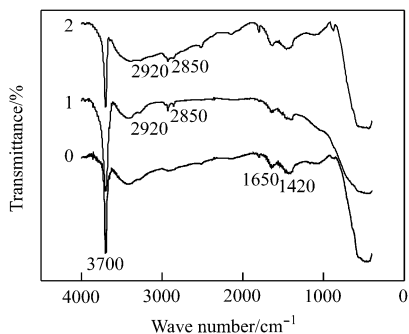


图 3 改性前后样品的红外光谱图

0—未改性 MH; 1—MH-E; 2—MH-W

Fig. 3 FTIR spectra of modified and unmodified magnesium hydroxide 0—unmodified MH; 1—MH-E; 2—MH-W

的氢氧化镁均在  $2920\text{cm}^{-1}$  和  $2850\text{cm}^{-1}$  处出现了甲基不对称伸缩振动吸收峰和亚甲基对称伸缩振动吸收峰, 而  $-\text{OCH}_3$  的特征吸收峰在  $1190\text{cm}^{-1}$  处没有出现<sup>[12]</sup>, 说明硅烷偶联剂均有效地吸附在氢氧化镁颗粒表面, 它们与粉体

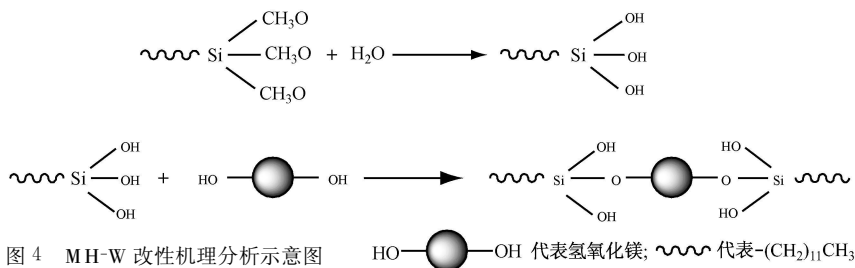


图 4 MH-W 改性机理分析示意图

HO—●—OH 代表氢氧化镁; ~~~~代表  $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$

Fig. 4 Sketch of modification mechanism for MH-W

HO—●—OH for magnesium hydroxide, ~~~~ for  $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$

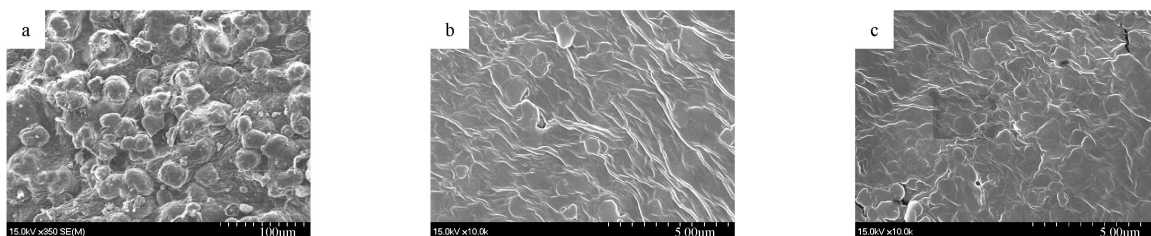


图 5 改性前后氢氧化镁与 LDPE 混合后的 SEM 图

a—未改性 MH/LDPE; b—MH-E/LDPE; c—MH-W/LDPE

Fig. 5 SEM photos of modified and unmodified MH/LDPE

a—unmodified MH/LDPE; b—MH-E/LDPE; c—MH-W/LDPE

### 3.5 氢氧化镁对 LDPE 的阻燃效果

氢氧化镁作为聚合材料的阻燃添加剂, 其改性效果的好坏直接决定了橡塑材料的分解温度范围, 改性效果越好, 阻燃效果也就越好, 聚合材料的分解温度范围就会越宽。图 6 是添加氢氧化镁后的 LDPE 热失重图谱。

由图 6 可以看出, LDPE 添加未经改性的氢氧化镁后, 分解温度范围变宽, 但造成燃烧温度降低, 这是由于未经改性的氢氧化镁团聚后裸露在 LDPE 表面, 导致 LDPE 表面疏松, 空隙率增加, 与氧气结合几率增大, 受热时更易于燃烧, 所以未经改性的氢氧化镁不仅对聚合材料没有阻燃作用, 反而使聚合材料燃烧温度降低; 而 LDPE 添加改性后的氢氧化镁后, 其快速分解温度有所提高, 分解温度范围显著

表面的吸附作用方式相同, 根据硅烷的性质推断, 应该是与氢氧化镁表面形成了  $\text{Si-O-Mg}$  化学键。在两种改性条件下, 硅烷偶联剂与氢氧化镁颗粒之间的化学键合可用图 4 表示。

由此可以认为, 具有极性表面的氢氧化镁粉体通过减压蒸馏法改性后, 表面吸附并接枝了非极性的有机官能团, 由亲水性转变为疏水性, 可以增加与有机物的相容性。

### 3.4 SEM 表征

为了研究减压蒸馏法表面改性后氢氧化镁在有机聚合材料中的分散性和相容性, 分别对表面改性前后氢氧化镁粉体的 LDPE 进行 SEM 表征, 结果见图 5。

由图 5a 可以看出, 未经硅烷偶联剂改性的氢氧化镁在 LDPE 中不仅团聚严重, 而且团聚颗粒暴露在 LDPE 材料的表面, 这说明与有机聚合材料的相容性非常差; 而由图 5b 和图 5c 可以看出, MH-E、MH-W 不仅均匀地分散在 LDPE 材料中, 而且没有颗粒暴露在表面, 这表明用减压蒸馏法可以很好地改善氢氧化镁表面性质, 并可以与有机聚合材料相容, 没有出现自身团聚现象。

变宽, 残余物含量也大大降低。这是由于改性后的氢氧化镁与 LDPE 具有良好的相容性, 在 LDPE 中分散均匀, 受热时, 氢氧化镁分解成耐火物质氧化镁紧密覆盖在 LDPE 表面, 阻止了 LDPE 的继续燃烧, 同时氢氧化镁在分解过程中吸收热量和产生水分, 能够降低 LDPE 表面的温度, 因此表现出良好的阻燃性能。

## 4 结论

1. 使用减压蒸馏法改性氢氧化镁可以取得良好的效果, 其表面由亲水性转变为疏水性, 在最佳  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  改性温度下, 硅烷偶联剂  $n$ -十二烷基三甲氧基硅烷用量为氢氧化

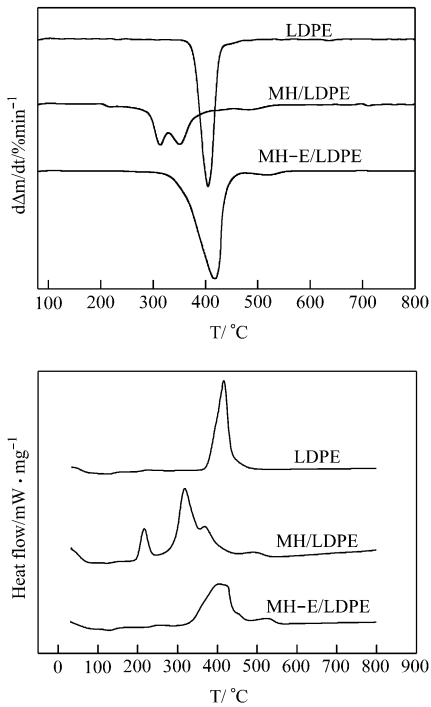


图6 氢氧化镁改性前后与LDPE混合后的DTG/DSC图

Fig.6 DTG/DSC curves of modified and unmodified MH/LDPE

镁质量的0.6%时,氢氧化镁活化指数达到97%以上。

2.以水和乙醇作为溶剂,硅烷偶联剂均能在氢氧化镁表面均匀吸附并发生接枝反应,能取得相同的改性效果。

3.改性后的氢氧化镁在有机聚合材料LDPE中具有很好的分散性和相容性,使LDPE材料的燃烧温度范围明显变宽,阻燃效果明显。

## 参考文献

- [1] 欧育湘,李建军. 阻燃剂一性能、制造及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 刘立华,陈建铭,宋云华等. 纳米氢氧化镁阻燃剂在软质PVC中的应用研究[J]. 高校化学工程学报,2004,18(3):339~343.
- [3] M. Sain, S. H. Park, F. Su-hara, et al. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, (83):363~367.
- [4] Gui Hua, Zhang Xiaohong, Dong Weifu. Flame retardant synergism of rubber and  $Mg(OH)_2$  in EVA composites[J]. Polymer, 2007, (48): 2537~2541.
- [5] 闫修川,张桂芹,马培华,等. 氢氧化镁粉体的表面改性研究[J]. 无机盐工业,2006,38(8):17~19.
- [6] Zhang Fangzhi, Zhang Hong, Su Zhixing. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique [J]. Applied Surface Science, 2007, (253): 7393~7397.
- [7] 杜高翔,郑水林,姜骑山,等. 超细氢氧化镁粉的表面改性[J]. 化工矿物与加工,2005,(9):7~10.
- [8] 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,2004,(3):31~34.
- [9] 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,2006,33(2):50~54.
- [10] 刘建华,郝在晨,梁金龙. 氢氧化镁阻燃剂的湿法改性研究[J]. 无机盐工业,2005,37(6):50~51.
- [11] 杜高翔,郑水林,李杨. 超细水镁石的硅烷偶联剂表面改性[J]. 硅酸盐学报,2005,33(5):659~664.
- [12] 王宗明,何欣翔,孙殿卿. 实用红外光谱学[M]. 石油工业出版社,1990.
- [13] particles [J]. J. Reinf. Plast. Comp., 2007, 26(2) 139~145.
- [10] Zhang N, Cai Q K, Ru H Q. Coating of SiC powder with nano YAG phase [J]. J Rare Earth, 2005, 23(3): 299~303.
- [11] Kong Y M, Kim S, Kim H E. Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of  $ZrO_2$  coated with  $Al_2O_3$  [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 2963~3031.
- [12] Fisher M L, Colic M, Rao M P. Effect of silica nanoparticle size on the stability of alumina/silica suspensions [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84: 713~718.
- [13] Chaim R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics [J]. Mater Sci Eng A, 2007, 443: 25~32.
- [14] Wan J, Duan R G, Mukherjee A K. Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts [J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 663~667.

(上接第580页)

- [4] Mnnteverde F. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 346: 310~319.
- [5] Ivanauskas F, Kareiva A, Lapcun B. On the modelling of solid state reactions synthesis of YAG [J]. J Math Chem, 2005, 37(4): 365~376.
- [6] Zараека M., Буеко M., Миецник J B, Хаберко K. YAG powder synthesis by the modified citrate process [J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27: 593~597.
- [7] Wang S J, Xu Y B, Lu P X. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) from an ethylenediaminetetraacetic acid precursor [J]. Mater Sci Eng B, 2006, 127: 203~206.
- [8] Laine R M, Marchal J, Sun H P. A new YAG phase produced by liquid-feed flame spray pyrolysis [J]. Adv Mater, 2005, 17(7): 830~833.
- [9] Song J G, Zhang L M, Li J G. Synthesis and characterization of  $Al(OH)_3$ -Y $(OH)_3$ -ZrB $_2$  composite