

研究与开发

硅烷偶联剂对氢氧化镁表面改性
及其在聚丙烯中的应用^{*}

俞振海, 卢晗锋, 梁 锦, 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: 选用具有相同亲水基团的 4 种硅烷偶联剂对工业级氢氧化镁进行常温湿法表面改性, 并与聚丙烯 (PP) 熔融混合制得掺杂氢氧化镁质量分数为 35% 的复合材料, 以 SEM、FT-IR 等手段对氢氧化镁及复合材料进行表征, 考察了不同硅烷对复合材料阻燃性能和力学性能的影响。结果表明, 硅烷偶联剂湿法改性可以提高氢氧化镁的分散性和与材料的相容性, 改善氢氧化镁 /PP 的力学性能, 但对阻燃性能影响不大; 十二烷基三甲氧基硅烷在水相中稳定性好, 可以较多地包覆于氢氧化镁表面, 改性后材料的悬臂梁缺口冲击强度提高 50%, 断裂伸长率提高 6 倍, 达到很好的改性效果。

关键词: 氢氧化镁; 聚丙烯; 硅烷偶联剂**中图分类号:** TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2010)02-0012-03

Surface modification of magnesium hydroxide with silane coupling agent and its application in polypropylene

Yu Zhenhai Lu Hanfeng Liang Jin Chen Yinfei

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry—Synthesis Technology, School of Chemical Engineering and Materials Science Zhejiang University of Technology Hangzhou 310014, China)

Abstract: Surface modification process on industrial grade magnesium hydroxide [Mg(OH)₂] using 4 types of silane coupling agents with same hydrophilic groups was carried in aqueous solution at room temperature then the surface modified Mg(OH)₂ was mixed in melting state with polypropylene (PP) at the filling level of 35%. Surface modification results were evaluated by the means of FT-IR and SEM. Influences of different silane coupling agents on flame retardant performances and mechanical properties of MH /PP material were mainly investigated. Results indicated that silane coupling agents could increase dispersion and compatibility of Mg(OH)₂ in PP and improve mechanics property of Mg(OH)₂ /PP, but had low effect on its flame retardant properties. dodecyltrimethoxysilane had better stability in aqueous phase and can preferably cover Mg(OH)₂ surface. Cantilever notch impact strength increased by 50% and elongation at break enhanced six times after the material modified by dodecyltrimethoxysilane and thus good modification effect had been reached.

Key words: magnesium hydroxide; polypropylene; silane coupling agent

氢氧化镁是近年来开发的一种新型无机环保型阻燃剂, 具有热稳定性好、高抑烟性、无毒排放、价格便宜等优点, 广泛应用于高分子材料领域^[1-2]。与同类无机阻燃剂相比, Mg(OH)₂ 具有更好的抑烟效果, 分解温度高, 可以使添加 Mg(OH)₂ 的合成材料承受更高的加工温度, 便于熔融成型。但 Mg(OH)₂ 表面具有很强的极性, 因此在高聚物中的分散性及与高聚物之间的相容性欠佳, 在高聚物中填充量高时才能达到一定的阻燃效果。不仅导致材料力学性

能大幅度下降^[3-4], 而且会使制品表面“起酸”、产生白斑或失去光泽^[5], 为此有必要对 Mg(OH)₂ 表面进行有效处理^[6-7]。笔者选取含相同亲水基团不同疏水基团的硅烷偶联剂, 在常温下对工业级氢氧化镁进行湿法改性, 并与高聚物聚丙烯 (PP) 熔融共混制得阻燃 PP 材料 (MH /PP), 通过力学性能和阻燃性能测定分析其改性效果。

1 实验

1.1 原料和设备

原料: PP, T30S; 氢氧化镁; SiL, γ-缩水甘油醚

^{*} 基金项目: 浙江省科技厅重点资助项目 (2006C21079)。

丙基三甲氧基硅烷, SI^2 N^{β} - γ -氨基丙基三甲氧基硅烷, SI^3 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷, SI^4 n -十二烷基三甲氧基硅烷。

仪器: TE-35型双螺杆挤出机; CMT5140微机控制电子万能试验机; XJ-300A冲击试验机; HC-2氧指数测定仪; Hitachi S-4700型场发射扫描电镜; VERTEX70傅里叶红外光谱分析仪。

1.2 氢氧化镁改性和阻燃样条制备

将 800 g 氢氧化镁置于 5 L 烧瓶中并加入去离子水搅拌 15 min 制得氢氧化镁浆液, 取质量分数为 3% 的硅烷偶联剂, 溶解于少量无水乙醇, 倒入氢氧化镁浆液中, 25 °C 下混合搅拌 2 h 过滤洗涤, 将滤饼在 100 °C 下干燥 24 h。将改性后氢氧化镁(质量分数为 35%)与聚丙烯在高速混合机中混合 10 min 用双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出温度 200 °C, 挤出料经水冷却吹干送入切粒机造粒, 100 °C 下干燥 10 h 得到阻燃聚丙烯母粒。将阻燃聚丙烯母粒置于注塑机在 210 °C 下压模成型, 注塑压力为 80 MPa 保压时间为 15 s 制得用来测试阻燃性能和力学性能的样条。

1.3 性能测试

用 CMT5140型微机控制电子万能试验机, 按照 GB/T 1040-1992 塑料拉伸性能试验方法, 测定材料拉伸强度、断裂伸长率, 拉伸速度为 50 mm/min。用 XJ-300A 冲击试验机, 按照 GB/T 1843-1992 塑料冲击试验标准, 测定材料悬臂梁冲击强度。用 HC-2 氧指数测定仪, 按照 GB/T 2046-1993 塑料极限氧指数试验方法, 测定材料极限氧指数。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 5 种 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的红外谱图, 从中可以看出: 3700 cm^{-1} 处为氢氧化镁羟基 ($-\text{OH}$) 特征吸收峰, 1650 cm^{-1} 处为结晶水吸收峰; 1420 cm^{-1}

处是 CO_3^{2-} 吸收峰, 表明原料中含有一定量的碳酸盐。经 SI^4 改性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现了较明显的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, 而经 SI^1 和 SI^2 、 SI^3 改性后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的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不明显, 说明偶联剂 SI^4 能充分富集在氢氧化镁表面。

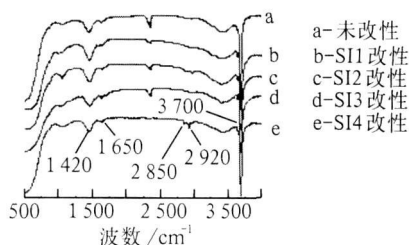
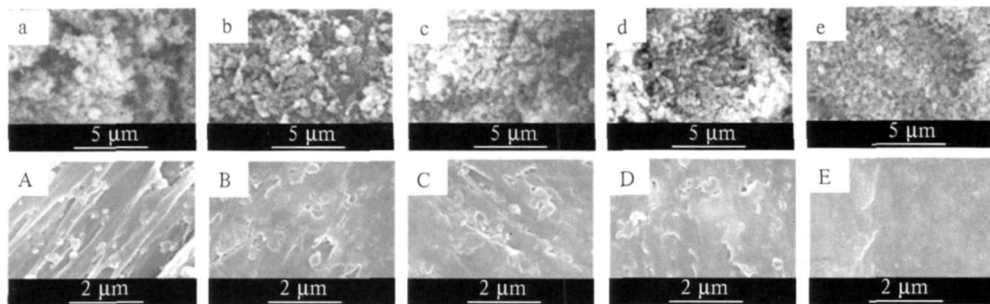


图 1 不同偶联剂改性后氢氧化镁的红外谱图

2.2 SEM分析

图 2 为氢氧化镁粉体 (a b c d e) 及其在 PP 中 (A B C D E) 的 SEM 照片。由图 2a 可见, 未改性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 出现严重的团聚和二次团聚现象, 同时在 PP 中与基材明显剥离。由图 2b c d 可见, 通过硅烷偶联剂改性后, 颗粒的分散性有所改善, 很少出现团聚现象, 同时在图 2B, C, D 中可以看出, 改性后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 PP 材料相容性提高, 在 PP 中出现较明显的颗粒外形, 没有出现与材料严重分离的情况, 能与 PP 达到较好的混溶效果。相对上述 3 种偶联剂, 经偶联剂 SI^4 改性的氢氧化镁 (图 2e) 分散性能达到最佳, 可以看出颗粒之间分散均匀, 没有团聚现象发生, 在 PP 中 (图 2E) 几乎无法分辨其颗粒的外形, 已完全与 PP 混溶。

可见, 在水溶液中用硅烷偶联剂对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒进行表面有机化处理之后, 可以使氢氧化镁表面疏水性提高, 极性下降, 表面能减小, 以提高其分散性和与非极性高分子材料的相容性, 其中硅烷偶联剂 SI^4 改性效果最佳。



a A-未改性; b B- SI^1 改性; c C- SI^2 改性; d D- SI^3 改性; e E- SI^4 改性

图 2 不同偶联剂改性氢氧化镁及其在 PP 中的 SEM 照片

2.3 阻燃性能分析

图 3 为 MH/PP 复合材料极限氧指数示意图。从图 3 可以看出,纯 PP 样品氧指数在 17% 左右,在 PP 中添加质量分数为 35% 的 $Mg(OH)_2$ 后的复合材料氧指数可达 20.5%,阻燃性能得到较大提高。比较不同硅烷改性的 $Mg(OH)_2$ 掺杂的复合材料阻燃性,发现 SI1、SI2、SI4 改性后,其阻燃性能表现相对较好,比未处理的样品氧指数要高出 0.5%。这可能是经硅烷偶联剂改性后, $Mg(OH)_2$ 在 PP 中分散性提高,在聚合物燃烧过程中随着温度的升高, $Mg(OH)_2$ 分解,均匀释放出水蒸气以冲淡空气,从而使燃烧所需氧浓度有所提高。但是改性后 MH/PP 复合材料的氧指数相差不大,表明偶联剂改性对 $Mg(OH)_2$ 本身阻燃性能影响不大。

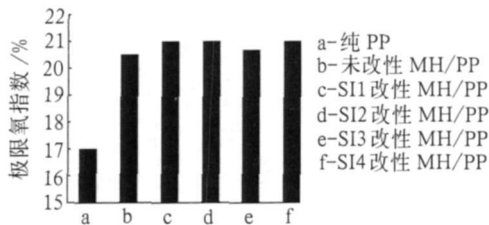


图 3 MH/PP 复合材料极限氧指数

2.4 力学性能分析

不同硅烷偶联剂改性 MH/PP 复合材料力学性能见表 1。如表 1 所示,纯 PP 拉伸强度为 32.43 MPa 而添加质量分数为 35% 的氢氧化镁后拉伸强度减小。同时,不同偶联剂改性对 PP 拉伸强度影响不同,SI1 和 SI2 改性对 PP 材料拉伸强度影响不大,但经 SI3 和 SI4 改性后 PP 拉伸强度下降至 27 MPa 左右。纯 PP 断裂伸长率为 95.9%,而添加质量分数为 35% 的氢氧化镁后断裂伸长率急剧下降至 6.7%,通过硅烷偶联剂对 $Mg(OH)_2$ 改性可使材料断裂伸长率有不同程度的提高,其中 SI4 效果最好,其断裂伸长率可达 47.41%。纯 PP 冲击强度为 9.541 kJ/m^2 ,而添加质量分数为 35% 的氢氧化镁后下降至 4.292 kJ/m^2 ,通过硅烷偶联剂对

表 1 MH/PP 复合材料力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
纯 PP	32.43	95.93	9.541
未改性 MH/PP	29.93	6.74	4.292
SI1 改性 MH/PP	29.47	9.20	4.876
SI2 改性 MH/PP	29.65	14.35	4.345
SI3 改性 MH/PP	28.16	21.31	4.835
SI4 改性 MH/PP	27.98	47.41	6.587

$Mg(OH)_2$ 改性可以使材料冲击强度有不同程度的提高,其中 SI4 效果最好,其冲击强度可达 6.587 kJ/m^2 ,其余 3 种改性剂对材料冲击提高不明显。

由以上结果表明,添加氢氧化镁可使 PP 材料力学性能明显下降,通过硅烷偶联剂改性的方法,可以减小力学性能下降的幅度,其中用偶联剂 SI4 改性的 MH/PP 复合材料拉伸强度有所下降;断裂伸长率和冲击强度可以很大程度地提高。可见 SI4 可以使 $Mg(OH)_2$ 在 PP 中达到较高地分散度,提高复合材料的机械性能。

根据实验可以推断,在水相体系中,硅烷偶联剂疏水基团对氢氧化镁表面性质影响较大。含氨基、不饱和键和醚键等疏水基团的硅烷,经水解形成的硅醇容易形成氢键自身脱水缩合成硅氧烷或聚硅氧烷,在水相中容易发生自身水解缩合,从而与氢氧化镁结合机会小,因此氢氧化镁大量极性基团暴露,分散性和疏水性没有很大改善;含烷烃基团在水中稳定性好,受杂质影响小,不易自身缩合随水流失,能较好地包覆在 $Mg(OH)_2$ 表面,使 $Mg(OH)_2$ 能达到很高的疏水亲油性能,因此表面极性下降,分散性提高,可与高分子材料很好地融合,使材料性能得到提高。

3 结论

采用硅烷偶联剂在常温水体系中对工业级氢氧化镁改性,可以使氢氧化镁表面疏水性增强,使氢氧化镁的分散性和与材料的相容性提高,改善了 MH/PP 复合材料力学性能,但对其阻燃性能影响不大;通过比较,偶联剂 n-十二烷基三甲氧基硅烷在水相中稳定性好,受杂质影响小,不易随水流失,可以较好地包覆于氢氧化镁表面,达到了很好的表面有机化效果。

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] 吴会军,向兰,金永成,等.高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素[J].无机材料学报,2004,19(5):1181-1185.
- [3] Sain M, Park S H, Suham F, et al. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2): 363-367.
- [4] Hong C H, Lee Y B, Bae J W, et al. Tensile properties and stress

(下转第 27 页)

线(充放电电压为 3~4.5 V)。由图 7可知,随着充放电电流的提高,电池放电比容量总的趋势在下降。在 1/2 C 和 3/4 C 倍率充放电时,电池的循环稳定性都较好,而且放电比容量相差不多,但当充放电电流继续增大后,循环性能开始下降,尤其在 2 C 倍率下充放电时,放电稳定性急剧变差。因此所制材料应用于小功率设备有更大的潜力。

3 结论

1)采用固相法,以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和乙酸盐为原料,在不同煅烧温度和煅烧时间下合成了 $\text{LMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。2)通过红外光谱分析得出,反应物在研磨过程中已发生了化学反应,使原料在煅烧之前已达到了分子级的混合,降低了反应温度和反应时间,工艺条件得到显著改进。3)XRD 分析结果表明,合成的材料具有良好的层状结构,晶体结构完整,均未发现杂质相的存在。随着煅烧温度的升高,煅烧时间的延长,衍射峰总体趋势变得更加尖锐,强度增强,晶型结构变得完美,但混排度增大。4)SEM/TEM 分析结果表明,随着温度的升高和时间的延长,颗粒粒径增大。5)由电化学性能测试得出,850 °C 煅烧 15 h 合成的正极材料电化学性能最优。在电流密度为 120 mA/g 充放电电压为 2.75~4.5 V 时,首次放电比容量为 173.2 mA·h/g; 30 次循环后放电比容量为

163.5 mA·h/g 容量保持率为 94.4%; 50 次循环后放电比容量为 157.2 mA·h/g 容量保持率为 90.8%。6)对在 850 °C 下保温 15 h 所制材料在倍率性能上进行了分析,所制材料应用于小功率设备更有开发潜力。

参考文献:

- [1] Wang Z X, Sun Y C, Chen L Q, et al. Electrochemical characterization of positive electrode material $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and compatibility with electrolyte for lithium-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(6): A914-A921.
- [2] Cho T H, Park S M, Yoshio M, et al. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method [J]. J Power Sources 2005, 142, 306-312.
- [3] Cho T H, Shiosaki Y, Noguchi H. Preparation and characterization of layered $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material by an oxalate co-precipitation method [J]. J Power Sources 2006, 159, 1322-1327.
- [4] Kim G H, Myung S T, Kim H S, et al. Synthesis of spherical $\text{LNi}_{(1/3-x)}\text{Co}_{(1/3-x)}\text{Mn}_{(1/3-x)}\text{MgO}_2$ as positive electrode material for lithium-ion battery [J]. Electrochim Acta 2006, 51, 2447-2453.

收稿日期: 2009-08-22

作者简介:田永淑(1955—),女,教授,从事化工教学及化工材料等方向的研究工作,已发表论文 40 多篇。

联系人:王岭

联系方式: tsuling@126.com

(上接第 14 页)

whitening of polypropylene/polyolefin elastomer/magnesium hydroxide flame retardant composites for cable insulating application [J]. Journal of Applied Polymer Science 2005, 97 (6): 2311-2318.

[5] 杨鸿. 氢氧化镁阻燃剂的开发与应用 [J]. 无机盐工业, 2001, 33(3): 23-25, 46.

[6] 闫修川, 李召好, 李法强, 等. 阻燃用氢氧化镁的表面改性研究现状 [J]. 盐湖研究, 2005, 13(4): 67-71.

[7] 郑敏珠, 卢晗锋, 刘华彦, 等. 表面活性剂水热改性氢氧化镁表面性质 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(7): 16-18.

收稿日期: 2009-08-20

作者简介:俞振海(1984—),男,硕士研究生,主要从事无机材料和催化反应工程研究。

联系方式: jupiter-blue@163.com

金星化工钛白粉技改项目

2010年,金星化工成功引进无锡普华和宝来两个战略投资者,共同出资对钛白粉项目进行技术改造,计划 3 a 内投资 8 亿元,实施 2 万 t/a 高档金红石钛白粉、4 万 t/a 高档金红石钛白粉项目、40 万 t/a 硫酸制酸技改项目及 10 万 t/a 钛白粉后处理项目等四大工程,提升节能环保水平,提高产品质量和产量。马鞍山金星化工集团 2 万 t/a 金红石钛白粉及 10 万 t/a 钛白粉后处理技改项目,主体厂房基本建成,

目前正在进行厂房装潢和设备安装工作,两个项目预计 2011 年 4 月竣工投产。

特诺取消向亨斯迈出售钛白粉资产

特诺公司取消了与亨斯迈公司的一项协议,不再将其钛白粉及电解化学业务出售给亨斯迈公司,转而寻求一项债券持有人发起的交易。按照该协议,亨斯迈可以在一次破产法院拍卖之前对特诺的资产提交竞争性收购要约。如果这笔交易完成的话,亨斯迈将成为全球第二大钛白粉生产商。