

综 述

阻燃高分子复合材料中氢氧化镁的制备
及其表面改性蔡 军¹, 杨 朕¹, 吕 东¹, 周 到², 陈必凤², 杨 琥^{1*}, 郭学锋¹, 丁维平¹, 程镭时^{1*}

(1. 南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093;

2. 南京顶峰塑料有限公司, 南京 211134)

摘要:以氢氧化镁为代表的无卤阻燃剂, 由于其具有良好的阻燃、抑烟性能及环保特点, 已日益得到学术界和产业界的重视。在实际应用过程中, 人们发现阻燃剂的形貌对其阻燃性能具有较大影响, 因此本文重点综述了化学沉淀法制备不同形貌及尺寸的氢氧化镁和各影响因素对其制备的影响, 以及当前氢氧化镁表面改性的一些新方法, 如: 大分子改性等, 使得其在复合加工过程中, 能与高分子材料具有良好的相容性。

关键词: 氢氧化镁; 阻燃剂; 制备; 表面改性

引言

阻燃高分子材料是一类具有难引燃、燃烧时火焰传播速度慢, 且质量损失和释热速度低等特点的高分子材料。无疑这一类材料在人们日常生活中的应用, 对于在发生意外火灾时, 能够争取宝贵的抢救时间具有重要的实际意义^[1~3]。

就目前看, 阻燃高分子材料大致可分为两大类: 一类是通过物理作用直接添加阻燃剂分散在分子基体中, 被称为添加型阻燃高分子材料; 还有一类是将阻燃剂物质在制备高分子基体中作为单体或交联剂等直接加入并参加反应, 被称为反应型阻燃高分子材料。相较于反应型阻燃高分子材料, 添加型阻燃高分子材料具有工艺简单, 能满足使用要求的阻燃剂品种多, 可选择面广等特点, 而为现行市场普遍接受。

然而在制备添加型阻燃高分子材料中, 也存在着许多问题, 如: 阻燃剂在分子基体中的分散性、相容性及界面性问题等; 此外, 目前市场采用的阻燃剂大多为含卤或含磷的化合物, 这类物质虽然具有价格低廉, 实际阻燃效果佳等特点, 但是燃烧时, 会散发出有害气体, 从而造成人员损伤。就当前阻燃剂市场的发展看, 由于卤素化合物的危害性逐步被认知并引起重视, 环保发展趋势将促使越来越多的消费者使用无卤素产品。日本、美国和欧洲的环保阻燃剂发展势头十分明显, 公众对含卤素产品的危险性认知度高, 制造商和政府亦积极采取措施促进环保产品的发展。在东欧、中国和亚洲, 由于经济急速发展和防火安全标准的提高, 无卤阻燃剂市场也在迅猛发展。到 2010 年, 无卤阻燃剂中国市场预计将取得 13% 的强劲增长, 而西欧和美国市场成长率预计介于 9% 和 11% 之间, 与此同时含卤阻燃剂的市场份额不断下降, 被无卤阻燃剂所取代^[1~5]。

此外, 纳米技术的运用无疑将提高产品性能和减低制造成本^[6]。具体而言, 无机阻燃剂纳米化将增加阻燃添加剂与聚合物基体之间的接触面积, 增强添加剂与聚合物界面的相互作用和亲和性, 改变无机物在基体中的相容性和分散均匀性, 并且通常可以降低用量, 改善被阻燃材料的力学性能, 提高阻燃效

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50633030);

作者简介: 蔡军 (1979—), 男, 江苏泰州人, 在职硕士研究生, 研究方向为高分子复合阻燃材料的研制与应用;

* **通讯联系人,** Email: yanghu@nju.edu.cn; rscheng@nju.edu.cn.

果。此前,无机纳米阻燃剂的研究主要集中在纳米球粒上;近年来,人们发现具有高长径比的纳米结构阻燃材料具有更加优异的阻燃性能,比如长径比高达 1000 的硅酸盐层片、氢氧化镁微米晶须等。可见具有不同形貌纳米结构的阻燃材料对改善聚合物力学性能以及提高其阻燃效果均具有很大影响。因此,探索制备绿色环保低毒性的无卤纳米阻燃高分子材料是当前阻燃材料中的热点课题和重要研究方向之一。

就目前而论,当前无卤纳米阻燃剂方面主要有两大研究热点:一是纳米无机阻燃剂;二是层状硅酸盐阻燃剂材料。从阻燃剂市场发展趋势看,氢氧化镁是最具有发展前景的一类无卤阻燃剂。事实上,氢氧化镁是目前公认的具有阻燃、抑烟及填充三重功能的优秀阻燃剂,其分子式为 $Mg(OH)_2$, 分子量 58.32。氢氧化镁阻燃剂通过受热分解时释放出结合水,吸收大量的潜热来降低它所填充的合成材料在火焰中的表面温度,具有抑制聚合物分解和对所产生的可燃气体进行冷却的作用;分解生成的氧化镁覆盖在可燃物表面,能起到一定的物理隔热作用,是一种良好的耐火材料,也能帮助提高合成材料的防火性能;同时它释放出的水蒸气冲淡了可燃物浓度,也可作为一种抑烟剂。可广泛应用于聚丙烯、聚乙烯以及聚氯乙烯等塑料行业,尤其适合于加工温度较高的聚合物。此外,具有不同形貌纳米结构的阻燃材料对改善聚合物力学性能以及提高其阻燃效果均具有很大影响。针对这一特点,本文将重点介绍不同形貌及尺寸的氢氧化镁的制备方法和各影响因素对其制备的影响,以及当前表面改性的一些新方法,使得其在复合加工过程中,能与高分子材料具有良好的相容性。

1 不同形貌的纳米氢氧化镁阻燃剂的制备

纳米氢氧化镁阻燃剂大多采用液相化学法制备,具体可分为沉淀法、水热法等。沉淀法是在金属盐溶液中加入适当的沉淀剂。通过沉淀操作从溶液中直接得到某一目标金属的纳米颗粒沉淀物。将阴离子从沉淀中除去,经干燥即可得到纳米粉体。常用的沉淀剂有:NaOH、氨水及 $Ca(OH)_2$ 等,另外也有采用 $CO(NH_2)_2$ 、 $Ba(HS)_2$ 等作为沉淀剂制备氢氧化镁的。水热法是指在密闭体系中,以水为溶剂,在一定温度和水自身的压强下,原始混合物进行反应制备微粉的方法。由于在高温、高压水热条件下,特别是当温度超过水的临界温度和临界压力时,水处于超临界状态,物质在水中的物性与化学反应性能均发生很大变化,水的介电常数、粘度下降,而电离常数增大,在这种条件下,极大地改变了化学反应的活性。在常温常压下受动力学的影响进行缓慢的反应,在水热条件下变得可行。从制备效果看,常规方法合成的氢氧化镁经水热处理后可明显改善颗粒的结构和性能,得到分散性较好的产物。但水热合成法设备复杂昂贵,条件相对苛刻,目前工业化实施较为困难。

然而,在液相化学法制备氢氧化镁过程中,实验条件不同对氢氧化镁的结晶性能和颗粒形貌有着很大的影响,如:原料镁盐及碱性沉淀剂的种类、初始浓度及配比、合成温度以及加料方式等。而不同形貌的氢氧化镁颗粒对高分子材料填充后实际的阻燃及力学性能均有很大的影响。因此控制好制备氢氧化镁纳米颗粒的实验条件,对于制备高性能的氢氧化镁-高分子复合材料具有重要意义。

1.1 原料镁盐及碱性沉淀剂的选择^[7~15]

沉淀法制备氢氧化镁,最主要的两类原料是金属盐—镁盐和碱性沉淀剂。然而,采用不同的镁盐和沉淀剂作为原料,对制备得到的最终氢氧化镁产品具有不同的影响。

Hsu 等^[7]采用优化实验统计方法,针对三种不同镁盐: $MgCl_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 和 $MgSO_4$, 利用 NaOH 作沉淀剂,考察了不同实验条件,如:镁盐和 NaOH 浓度及加料速度等,对氢氧化镁产品形貌的影响。他们发现 $MgCl_2$ 和 $Mg(NO_3)_2$ 作为镁源,在相同实验条件下,制得的氢氧化镁具有非常相似的结晶形貌;而 $MgSO_4$ 则表现出不同的结晶行为。在镁盐浓度均为 0.01 mol/L 时,三种盐都能形成纤维状晶体,但在 $MgSO_4$ 中,还发现片状和零星的管状氢氧化镁晶体;此外,在考察沉淀剂浓度对氢氧化镁形貌和尺寸的影响时发现,在以 $MgSO_4$ 为原料时,在较低沉淀剂浓度条件下,有利于形成较小尺寸的氢氧化镁晶体;而对于 $MgCl_2$ 和 $Mg(NO_3)_2$ 而言,高浓度 NaOH 有利于形成均一的小尺寸晶体。但对其不同镁盐形成不同形貌晶体的机制,作者还在进一步研究中。Henrist 等^[8]的研究也发现 $MgSO_4$ 具有与 $MgCl_2$ 和 $Mg(NO_3)_2$ 不同的结晶行

为,他们认为这可能是由于不同镁盐中阴离子的性质不同,而造成对氢氧化镁的结晶和形貌的不同影响。Giorgi 等^[9]以 NaOH 为沉淀剂,研究了四种不同镁盐: MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_4 和 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 对氢氧化镁结晶行为的影响,发现不同镁盐对形成的晶体尺寸有很大影响,并且制得的晶体尺寸大小顺序符合 Hofmeister 阴离子序列: $\text{MgSO}_4 < \text{MgCl}_2 < \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 < \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 。

另外,选用不同的碱性沉淀剂,对氢氧化镁的结晶行为也有着很大的影响。Henrist 等^[8]以 MgCl_2 为原料,在 60°C 条件下,分别考察了以 NaOH 和氨水作为沉淀剂,对氢氧化镁结晶形貌的影响行为。他们发现以 NaOH 为沉淀剂时,得到的是呈球状且团聚的氢氧化镁晶体;而以氨水为沉淀剂时,得到的是片状晶体。他们认为这是由于不同沉淀剂条件下,溶液具有不同的 pH 值,而引起氢氧化镁晶核表面所带电荷种类不同,而造成最终氢氧化镁产品形貌的不同。根据文献^[10,11],氢氧化镁在水中的等电点为 12,而选用 NaOH 和氨水作为沉淀剂时,溶液的 pH 为 13 和 10,分别大于和小于氢氧化镁在水中的等电点,这就使得氢氧化镁晶核表面所带电荷种类不同:以 NaOH 为沉淀剂时,溶液中过量的 OH^- ,有利于提高结晶成核速度,产生粒度小、

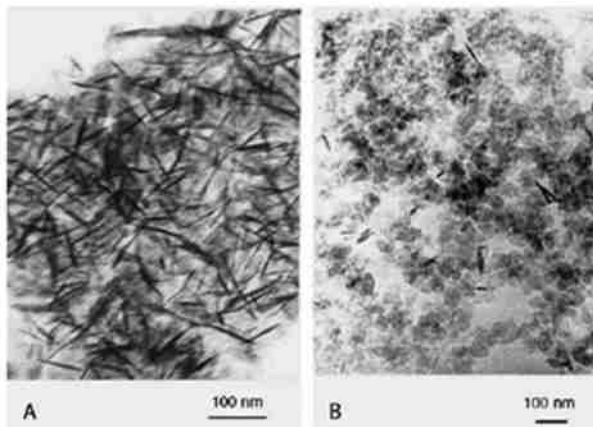


图 1 不同沉淀剂条件下制得的不同形貌氢氧化镁纳米晶体的透射电镜图^[12]

Figure 1 TEM images of nano-sized magnesium hydroxide particles with different morphologies under different precipitators as NaOH(A), NH_3OH (B)^[12]

形状不规则的晶核,且晶核表面带负电荷,从而吸引溶液中的阳离子向生长的晶体表面迁移,各相同性的晶粒趋向于团聚以降低其表面能,最后产生了球状结构;而以氨水为沉淀剂时,晶体表面带正电荷,吸引溶液中的 OH^- ,而 NH_4^+ 离子尺寸较大,不利于吸附在晶体表面,从而促进了氢氧化镁晶体沿边生长,故生成片状晶体。此外,Qiu 等^[12]也分别采用 NaOH 和氨水做沉淀剂,控制一定条件分别制得了针状和六方层状的氢氧化镁纳米晶体,如图 1 所示。并且尝试与 EVA 材料复合制备高分子阻燃材料,发现该纳米复合材料的氧指数高达 38.3 左右,而 EVA 与尺寸为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 的氢氧化镁颗粒复合后的高分子复合材料的氧指数仅为 24。另外,Yan 等^[13]以 MgCl_2 为原料, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为沉淀剂,通过水热反应,并调节 pH,制备了具有不同形貌的氢氧化镁晶体,有趣的是,在 pH 约为 9.5,温度 $95\sim 115^\circ\text{C}$,观察到了具有花瓣状的纳米氢氧化镁晶体。

1.2 原料镁盐及沉淀剂初始浓度的影响^[7,16~19]

除了原料镁盐及沉淀剂的种类对生成物氢氧化镁的形貌、粒度大小以及其分布具有影响外,反应原料的初始浓度也同样影响着材料的结晶行为。在上一节中,已介绍了 Hsu 等^[7]报道的镁盐和 NaOH 沉淀剂浓度对产品形貌的影响。Lü 等^[16]以 MgCl_2 为原料,尝试采用 NaOH 和氨水混合碱液作沉淀剂,运用将沉淀剂加入至 MgCl_2 溶液中的加料方式,制备了不同形貌的氢氧化镁晶体。发现在氨水的初始浓度为 25% 时,控制不同温度,可分别制得针状和片状纳米晶体;但是当氨水的初始浓度降为 5% 时,且减缓加入沉淀剂混合碱速度至 7 h,可得到棒状纳米晶体。此外,Chen 等^[17]通过镁盐和铜盐共沉淀的方法制备不同形貌的氢氧化镁晶体,如图 2 所示。同样发现镁盐及 NaOH 沉淀剂的初始浓度对晶体的形貌具有很大的影响。在保持 NaOH 浓度 $2\ \text{mol/L}$ 时, MgSO_4 浓度从 $1\ \text{mol/L}$ 提高到 $3\ \text{mol/L}$,氢氧化镁棒状纳米晶体形貌并没有发生改变,但尺寸逐渐减小,从 $150\ \text{nm}\times 12\ \text{nm}$ (见图 2e), $130\ \text{nm}\times 8\ \text{nm}$ (见图 2b) 到 $90\ \text{nm}\times 7\ \text{nm}$ (见图 2f),其热分解温度也随之下,如图 3 所示;相反,保持 MgSO_4 浓度 $2\ \text{mol/L}$ 不变,逐渐提高 NaOH 浓度,氢氧化镁晶体形貌发生了很大的改变,从片状纳米晶体(见图 2a)逐渐转变为棒状晶体(见图 2b, 2c),而且有趣的是,随着 NaOH 浓度进一步的提高,氢氧化镁又转变回片状晶体(见图 2d)。这是由于在 NaOH 适当浓度条件下,将 NaOH 加入至 MgCl_2 溶液中反应时,有利于 Cu^{2+} 进入氢氧化镁晶核中形成八面体结

构,从而生成棒状纳米晶体。此外,保持 MgSO_4 浓度 2 mol/L 不变而仅改变 NaOH 浓度制得的不同氢氧化镁晶体的热分解温度却保持相同,大约保持在 360°C 左右,如图 3 所示。

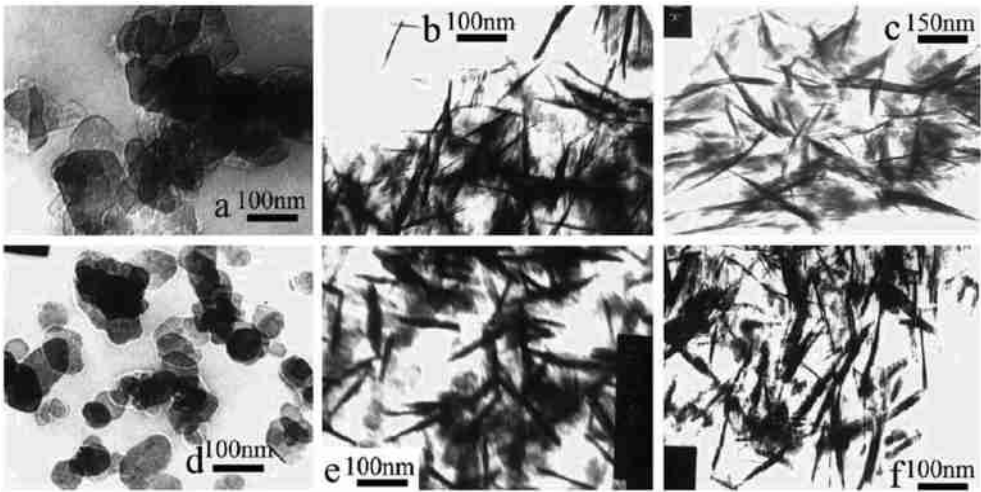


图 2 不同条件下制得的具有不同形貌的氢氧化镁纳米晶体透射电镜图^[17]

Figure 2 TEM images of nano-sized magnesium hydroxide particles with different morphologies under different conditions^[17]

1.3 合成温度的影响^[8, 16, 17, 20]

温度对晶体的生长同样也具有很大的影响,对于氢氧化镁而言,温度是控制氢氧化镁结晶及其形貌的重要因素之一。Henrist 等^[8]以 MgCl_2 为原料,氨水作为沉淀剂,在 $10\sim60^\circ\text{C}$ 范围内,研究了温度对氢氧化镁结晶形貌的影响。发现在 60°C 以下,制备得到的氢氧化镁晶体均呈现相近厚度的片状晶形貌,并带有或多或少的圆形轮廓;但随着制备温度的下降, 60°C 条件下可看到的“玫瑰花”状片晶聚集共生物形貌,在 25°C 时,已很难观察到,可以认为制备温度的降低有利于得到完整单一的片状晶体,而高温时,由于产生的晶核易于聚集,形成片晶共生物。此外,比较 60°C 和 25°C 下制得的氢氧化镁晶体的 XRD 衍射图谱,发现对应于 (001) 和 (110) 晶面衍射峰强度比,随着温度的下降,由 0.51 增加到 1.6,这说明在低温条件下,更有利于晶体沿着晶面取向生长,这也是在低温条件下不能形成高温时易于生成“玫瑰花”状片晶共生物的原因。另外,作者通过两种不同方法观察了不同温度条件下制得的晶体的尺寸大小。一种是在液态条件下,通过光散射技术测定其扩散系数,进而推得其等效粒径,发现 $10, 25$ 和 47°C 下制得的晶体尺寸均大约在 220 nm 左右,而 60°C 下为 450 nm 。这是由于在高温条件下,形成了“玫瑰花”状片晶共生物,因此尺寸较大;而低温时,晶片间不易发生聚集共生,有利于形成完善的单一片晶,尺寸较小。另一种是在固态条件下,通过电镜直接观察晶体尺寸。发现低温条件下,由于成核过程及晶体生长速度较慢,易于得到大尺寸的晶体,制备温度从 47°C 下降到 25°C 时,晶体尺寸从 218 nm 升高到 360 nm ;有趣的是, 60°C 时观察到的晶体尺寸又升高到 302 nm ,这可能是由于在观察中很难区分好 60°C 时制得的晶体中哪些是单个片晶,哪些是“玫瑰花”状片晶共生物。

Lü 等^[16]以 MgCl_2 为原料,以 NaOH 和氨水混合碱为沉淀剂,在稀溶液中同样观察了温度对氢氧化镁晶体形貌的影响。发现在氨水的初始浓度为 25% 时,控制温度在 2°C 和 20°C 时,分别制得针状和片状纳米晶体;而改变氨水的初始浓度至 5% 且减缓加入沉淀剂混合碱时间, 10°C 下可制得棒状纳米晶体。

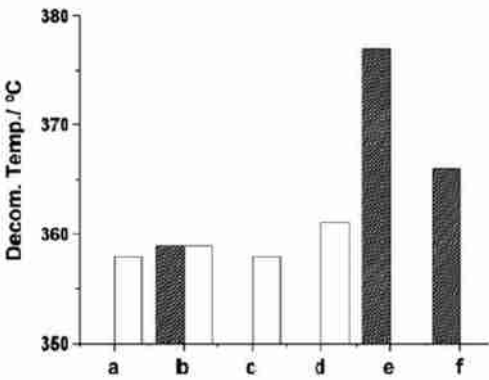


图 3 与图 2 相对应,不同形貌的氢氧化镁纳米晶体的热分解温度^[17]

Figure 3 Decomposing temperature of nano-sized magnesium hydroxide particles with different morphologies based on Figure 2^[17]

此外,Chen 等^[17]通过镁盐和铜盐共沉淀的方法制备了不同形貌的氢氧化镁晶体,同样发现温度对晶体的形貌有着很大的影响。在保持镁盐及 NaOH 沉淀剂的初始浓度等条件不变的情况下,分别观察了 0、50 和 80℃ 时生成的晶体形貌。发现对于晶体的生长,升高温度与提高碱性沉淀剂浓度具有相似的效应。随着温度的升高,晶体形貌从 0℃ 时的片状纳米晶体转变为 50℃ 时的棒状晶体,当温度进一步升高到 80℃ 时,氢氧化镁又形成规则的六方片状晶体,如图 1 所示。作者认为温度过高或过低,均不利于 Cu^{2+} 进入氢氧化镁的晶格中,进而形成片状晶体。另外,作者还发现随着温度的升高,片晶尺寸大小分布也随着变宽,这一现象与 Lü 等^[20]观察的结果一致。

1.4 其它条件的影响^[7,21~27]

除了上述因素对氢氧化镁结晶形貌具有影响外,还有诸如:加料方式,即镁盐加入到沉淀剂或沉淀剂加入到镁盐中沉淀、投料配比、加料速度、搅拌混合速度、陈化时间、pH 条件、外加晶形控制剂,如:Chen 等^[17]采用外加铜盐共沉淀的方法制备氢氧化镁,以及外场超声波等因素对氢氧化镁晶体的形貌也同样具有影响。

吴会军等^[21]以 MgCl_2 为原料,NaOH 为沉淀剂,采用水热改性法制备高分散性的氢氧化镁粉体。研究发现加料方式的不同对氢氧化镁的形貌具有影响。在 90℃ 下,将 NaOH 加入至 MgCl_2 溶液中时,得到较为规则的片状产物,平均粒径为 0.17 μm ,比表面积为 69.1 m^2/g ;而反之则得到片状和球形的混合物,平均粒径略有减小(约为 0.15 μm),比表面积增至 76.4 m^2/g 。作者认为上述现象可能与溶液中的过饱和度有关。此外,吴会军等^[21]还就投料比对氢氧化镁形貌的影响进行了研究,考虑 MgCl_2 与 NaOH 反应的摩尔比为 1:2,当摩尔比小于 1:2 时认为 MgCl_2 过量,反之则 MgCl_2 不足。发现 MgCl_2 不足时水热产物晶体小,厚度薄,形貌不规则,且易于发生团聚;而 MgCl_2 过量时得到的产物粒径明显变大,形貌规则呈六方片状形貌,分散性也大为提高,但均一性并没有得到很好的改善。

Hsu 等^[7]还系统研究了加料速度以及搅拌混合速度两因素对三种不同镁盐: MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 MgSO_4 ,制得的氢氧化镁产品形貌的影响。发现提高加料速度以及搅拌混合速度,均有利于形成小尺寸的晶体。对 MgCl_2 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 而言,特别是在具有较高沉淀剂浓度条件下,这种效应更为明显。

李秋菊等^[22]以 MgCl_2 为原料,反向滴加到氨水中制备氢氧化镁,并研究了不同 pH 条件下晶体生长情况和产品收率。发现 pH 值的变化对产品的形貌影响不大,均为六方片状晶体,但在常温沉淀过程中 pH 值为 10.0 时,产品收率高,粒径分布均匀,分散性好。

Xu 等^[23]以我国青海盐湖的盐卤为原料,通过化学沉淀法制备了纤维状氢氧化镁晶体,发现在 50℃ 以上陈化,能得到完善的晶体,并且延长陈化时间及提高陈化温度,均有利于晶体的生长,得到较大尺寸晶体。

此外,刘延雷等^[24]以硫酸镁和氢氧化钠为主要原料,系统研究了外场超声波对氢氧化镁制备的影响,并就反应时间、温度以及超声功率等因素提出了最佳实验值。

总而言之,采用化学沉淀法制备氢氧化镁晶体,与很多因素有关,只有控制好上述试验条件,才能得到具有高度分散、尺寸均一以及具有高比表面的氢氧化镁产品。

2 氢氧化镁的表面改性及方法

然而,使用氢氧化镁做阻燃剂,填充到高分子材料中,制备成氢氧化镁-高分子复合材料,一般要想获得较为理想的阻燃效果,氢氧化镁的填充量应在 50% 以上。然而氢氧化镁表面亲水疏油,在如此大的填充量条件下,氢氧化镁很难均匀地分散到高分子基体中,在保证阻燃性能的前提下,却大大牺牲了高分子材料的其它性能(如:力学性能、光学性能及加工性能等),无疑这使得材料的实际应用受到了极大的限制。解决氢氧化镁与高分子材料的相容性问题,主要是要改善氢氧化镁的表面性能,改变其天然亲水疏油的表面性质,提高其在高分子材料中的相容性,这点是氢氧化镁阻燃剂应用的关键技术之一。

而在制备氢氧化镁-高分子复合阻燃材料过程中,人们对氢氧化镁进行表面改性可大致在三个阶段

分别进行;第一阶段是在制备氢氧化镁颗粒时,就可加入改性剂或分散剂进行改性,直接得到分散性良好的氢氧化镁粉体,为下一步与高分子基体复合做好准备^[7,16,17];第二阶段是在与高分子基体复合加工前,对氢氧化镁粉体进行预处理,使得氢氧化镁粉体活化,然后再与高分子基体复合,实验证明在与高分子基体复合前活化氢氧化镁是行之有效的^[1~3]。此外,从改性工艺上看,人们常采用两种方法进行改性,一种称为干法,另一种称为湿法。干法是将氢氧化镁与改性剂以一定配比,通过高速搅拌器等混合均匀改性;湿法则是先通过某种溶剂分散氢氧化镁,再加入改性剂改性的一种方法。无疑干法操作简单,但湿法改性效果更佳;第三阶段是指根据配方将氢氧化镁、表面改性剂、高分子基体及其它助剂一步复合,直接得到目标产品。无疑在第三阶段改性,虽具有工艺简单,可操作性强等特点,但实际改性效果显然比第一和第二阶段时改性的效果要差得多。

然而,对于氢氧化镁的改性,改性剂的选择及改性工艺无疑对实际的改性效果起到至关重要的作用。传统的表面改性剂有:表面活性剂、偶联剂等。表面活性剂根据所带电荷种类的不同,可分为:阴离子型、阳离子型以及非离子型,如高级脂肪酸及其盐、醇类、胺类和酯类等。其分子的一端为长链烷基,另一端为羧基、醚基、氨基等极性基团,可分别与聚合物分子和无机填料粒子发生作用,起到增容作用。而偶联剂也是一种常用的表面改性剂,一般偶联剂是中心原子为硅或金属原子的两性结构物质,根据中心原子的不同,可将偶联剂具体分为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂等等。偶联剂分子中的一部分基团可与无机颗粒表面的某种官能团反应,形成化学键合,另一部分非极性基团易与有机高分子材料相互作用,从而将无机与有机体两种性质差异很大的材料结合在一起,相比于表面活性剂其应具有更强的联结能力。事实证明传统的改性剂对提高无机粒子与高分子基体的相容性,具有一定的作用^[28~32]。

但是,上述小分子改性剂用于改性制备成复合材料后,从热力学考虑,总有要脱离无机-有机高分子微相界面的趋势,试图游离到材料表面,并使得复合材料表面出现膨胀等现象,从而降低材料的使用性能;另外,小分子改性剂链长较短,不利于提高高分子材料的拉伸性能。为了进一步改善氢氧化镁与高分子基体的相容性,人们大力开发新型的改性剂及改性工艺,如:表面接枝改性,通过化学接枝反应将改性剂连接到氢氧化镁颗粒表面或高分子基体上,形成大分子改性剂^[32~47];此外,还有人采用原位同步聚合方法将可聚合单体与氢氧化镁混合后,原位聚合,使得氢氧化镁颗粒表面被覆一层高分子,从而有效地降低表面自由能,以提高氢氧化镁颗粒在有机高分子材料基体中的相容性,这种方法又被称为微胶囊化改性^[49~53]。下面就这些新型的改性剂及改性工艺进行具体的介绍。

2.1 表面接枝改性

表面接枝改性是指将改性剂或增容剂一端直接接在高分子材料基体或无机颗粒表面上,形成大分子改性剂,从而改善无机-有机高分子界面性质。从实际制备上看,表面接枝改性可分为两大类。一类是通过化学接枝反应,在聚合物材料高分子链上引入接枝链,并使得接枝链的自由端具有强极性基团,能够与无机颗粒相互紧密结合^[33~42];另一类,是在无机颗粒表面,通过表面改性引入不饱和键,再加入适当单体,通过引发剂引发聚合,在无机颗粒表面接上高分子链,从而有效地改善了无机颗粒的界面性质,使得与高分子基体具有良好的相容性^[43~48]。

Chiang 等^[33]将丙烯酸(AA)引入聚丙烯(PP)链上,制备了 PP-g-AA 大分子改性剂,并应用于制备 PP-氢氧化镁复合材料,通过对其相关性能的测试发现,经 PP-g-AA 改性后,材料的拉伸强度、杨氏模量、冲击强度以及热稳定性能均有提高,从而证明 PP-g-AA 大分子改性剂确实有效地改善了无机粉体与高分子基体的相容性。Kai 等^[34]也将丙烯酸改性过的 PP 用作改性剂,制备 PP-氢氧化镁复合材料,除了得到了上述类似的结论外,还发现改性后的复合材料的力学性能随着丙烯酸用量的增加而进一步提高,并且提高氢氧化镁的填充量以及外加抗氧化剂并不影响其力学性能。Jancar^[35]在制备 PP-氢氧化镁复合材料时,首先采用马来酸酐(MA)通过接枝改性,制备了 PP-g-MA 大分子改性剂,发现该大分子改性剂的加入有效地增强了无机粒子与高分子界面的粘结力,使得材料的力学性能得到改善。Shen 等^[36]为了进一步探索大分子改性剂在制备 PP-氢氧化镁复合材料中的增容作用,研究了几种具有相同极性链但不同非极性链的大分子改性剂(PP-g-MA、POE-g-MA 和 EVA-g-MA),对 PP-氢氧化镁复合材料中 PP 的结晶行为的影响,

考虑到这三种大分子改性剂具有相同的极性链 MA, 三种改性剂应与氢氧化镁具有相同的作用, 其相容性应主要考察非极性主链与 PP 之间的作用。试验结果显示 PP-g-MA 和 POE-g-MA 有利于协同异相成核作用, 形成 α -PP 晶形, 减少了 β -PP 晶形, 使得 PP 结晶温度升高; 而 EVA-g-MA 对 PP-氢氧化镁复合材料中 PP 的结晶行为影响很小, 这说明 PP 与 PP-g-MA 和 POE-g-MA 中的非极性链段有着良好的相容性, 而与 EVA-g-MA 相容性较差。

Hippi 等^[37]还尝试将功能化的大分子改性剂应用于聚乙烯(PE)复合材料的制备, 他们分别将丙烯酸、马来酸酐、环氧及丙烯酸丁酯改性过的 PE 用作大分子改性剂, 并用于 PE-氢氧化镁复合材料的制备, 制得的复合材料还与经小分子改性剂—硬脂酸改性后的材料, 进行性能对比, 发现经大分子改性剂制备的复合材料诸如: 拉伸及冲击等力学性能, 均优于经小分子改性剂得到的材料性能, 而且大分子改性剂的加入对其阻燃性能没有损失。Wang 等^[38]还将二丁基马来酸酯(DBM)通过接枝反应引入 PE 链, 得到 PE-g-DBM 大分子改性剂, 并应用于制备线性低密度聚乙烯(LLDPE)-氢氧化镁复合材料, 性能测试结果显示, 在适量的大分子改性剂条件下, 复合材料界面性能得到很好的改善, 力学性能得到提高。但同时也发现, 随着 PE-g-DBM 大分子改性剂用量的增加, 复合材料的结晶度也随之下降低。Fang 等^[39]采用 MA 接枝改性聚乙烯-聚丙烯橡胶(EPR-g-MA)作为改性剂, 制备 PE-氢氧化镁复合材料。从扫描电镜下看到, 大分子改性剂包裹在氢氧化镁粉体表面, 使得氢氧化镁与 PE 具有良好的界面相容性, 经测试, 改性后的复合材料力学性能得到提高。Shah 等^[40]制备了一种硅烷接枝 PE 的大分子改性剂, 同样用于制备 PE-氢氧化镁复合材料, 并对制得的复合材料进行高温固化处理, 发现经固化处理的复合材料表现出比未经固化处理的材料更为优越的力学性能。

Chang 等^[41, 42]还将大分子改性剂应用于制备高冲击强度聚苯乙烯(HIPS)复合材料, 他们尝试用 MA 改性聚苯乙烯-聚乙烯聚丁烯-聚苯乙烯(SEBS)三嵌段共聚物弹性体, 制得 SEBS-g-MA 大分子改性剂, 并应用于 HIPS-氢氧化镁复合材料的制备。发现复合材料经大分子改性剂界面改性后, 力学性能^[41]和阻燃性能^[42]均得到大幅提高。

此外, 还有人尝试直接在无机颗粒表面引入高分子链, 进行表面改性, 改善与高分子基体的相容性^[43~45]。Liu 等^[46]首先将丙烯酸和 NaOH 混合液滴入 MgCl_2 溶液中, 一步制得表面经 AA 修饰的针状纳米氢氧化镁($\text{AA-Mg}(\text{OH})_2$), 并作为大分子单体, 再与苯乙烯单体混合, 经自由基共聚, PS 链接枝到氢氧化镁表面, 最终得到 PS-氢氧化镁复合材料, 在电镜下看到, 针状纳米氢氧化镁颗粒均匀地分散在 PS 基体中, 具有良好的分散性和相容性。并从检测到的氧指数数据看, 该材料具有良好的阻燃性质。另外, Zhang 等^[47, 48]也以 PS 为高分子基体, 尝试不同的改性剂及不同的聚合方法, 在氢氧化镁表面引入高分子链, 得到 PS-氢氧化镁复合材料。他们分别使用 α -溴基异丁基酸^[47]和油酸^[48]修饰氢氧化镁表面, 再分别运用原子转移自由基聚合^[47]和无皂乳液聚合^[48]方法接枝上 PS 链, 制备 PS-氢氧化镁复合材料, 发现经上述方法改性后, 无机颗粒与高分子基体均具有良好的相容性。

2.2 氢氧化镁微胶囊化改性技术

除了接枝改性外, 微胶囊化技术是另一种大分子改性方法, 该技术对解决无机材料与有机高分子基体相容性的问题也十分有用。微胶囊化技术是一种采用某些成膜材料, 特别是高分子成膜材料把固体或液体包覆, 使其形成微小粒子的技术。将成膜材料通过某种方法包裹在无机颗粒表面, 从而对无机粒子表面进行改性, 进而达到改善与高分子基体界面相容性和提高材料力学性能的目的。而针对氢氧化镁的微胶囊化改性, 根据氢氧化镁的材料特性和微胶囊化的条件, 常用的氢氧化镁微胶囊化的方法主要为原位聚合法。原位聚合法是指直接将氢氧化镁与反应单体通过某种方法混合, 再加入引发剂原位聚合, 使得高分子膜包覆在氢氧化镁颗粒表面, 而达到表面改性的目的。

Chang 等^[41, 42, 49~51]在制备 HIPS-氢氧化镁复合材料时, 首先对氢氧化镁颗粒进行微胶囊化改性, 将硅烷化处理的氢氧化镁颗粒直接与苯乙烯单体以及引发剂混合聚合, 这样氢氧化镁颗粒表面就被覆一层 PS, 而使得氢氧化镁颗粒微胶囊化。Chang 等^[50]再将微胶囊化处理的氢氧化镁与 HIPS 复合, 制得 HIPS-氢氧化镁复合材料。其性能测试结果表明, 微胶囊化处理的 HIPS-氢氧化镁复合材料力学性能、流变性能

以及阻燃性能均得到很大的改善,而这都应归结于微胶囊化处理使得氢氧化镁与PS基体具有良好的相容性。此外,Chang等还在该体系中加入SEBS-*g*-MA大分子改性剂^[41,42,51],进一步改善氢氧化镁与PS的界面性质,提高复合材料的性能。

Liau^[52]等尝试微胶囊化处理的氢氧化镁与PP复合,制得PP-氢氧化镁复合材料。他们发现采用乙烯基三乙氧基硅烷和二枯基过氧化物结合进行氢氧化镁表面改性的效果最佳,复合材料的力学性能得到很大的改善。推究其机理是由于乙烯基三乙氧基硅烷和二枯基过氧化物结合共同作用,使得氢氧化镁颗粒表面形成一层聚乙烯-聚丙烯交联无规共聚物膜,进而氢氧化镁颗粒微胶囊化,表面得以改性,与PP基体具有良好的相容性。

此外,许端平等^[53]还采用脲醛树脂作为包膜材料对氢氧化镁进行微胶囊化表面改性试验,并将其作为阻燃剂添加入PE,并检测其阻燃性能及对聚乙烯机械力学性能的影响。他们先将尿素和甲醛在一定条件下预处理制得尿素-甲醛预聚体,再将氢氧化镁粉体与预聚体及一定量的表面活性剂混合分散均匀,再加入二次脱水剂使得尿素-甲醛预聚体再氢氧化镁颗粒表面形成一层脲醛树脂,从而对氢氧化镁表面实现改性。并制得PE-氢氧化镁复合材料,发现其阻燃性能及力学性能均得到一定程度的改善。可以认为,微胶囊化处理氢氧化镁不失为一种表面改性的好方法。

3 展望

无卤阻燃剂特别是氢氧化镁阻燃剂的研究无疑是阻燃剂领域中热点课题之一。我国是镁资源大国,具有得天独厚的资源优势,开发生产镁系列阻燃剂具有广阔的前景。此外,实验事实已经表明氢氧化镁的不同形貌对实际阻燃效果具有影响,而此前开发的氢氧化镁形貌多为:片状、针状等,而最近Ding等^[54~56]尝试制备了多种特殊形貌的纳米无机材料,如:带状、管状等,这些新型特殊形貌对其阻燃性能的影响,无疑是一个十分有趣的话题。此外,纳米颗粒的表面改性以及提高无机-有机高分子基体相容性等问题是增进复合材料各方面性能的关键之一,因此迫切需求研发具有高效、实用、可操作性强等特点的改性工艺。大分子改性无疑是一条可行之路。

参考文献:

- [1] Hornsby P R. *Inter Mater Rev*, 2001, 46(4): 199~210.
- [2] Edward D W, Sergei V L. *J Fire Sci*, 2008, 26: 5~43.
- [3] 欧育湘, 韩廷解, 李建军. 阻燃塑料手册, 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [4] 邢殿香, 刘耘, 楼建芳, 等. 海湖盐与化工, 2003, 32(6): 25~29.
- [5] 姬连敏, 李丽娟, 李斌凯, 等. 海湖研究, 2007, 15(4): 56~64.
- [6] 贾修伟. 纳米阻燃材料, 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] Hsu J P, Nacu A. *Colloids and Surf A*, 2005, 262: 220~231.
- [8] Henrist C, Mathieu J P, Vogels C, et al. *J Cryst Growth*, 2003, 249: 321~330.
- [9] Giorgi R, Bozzi C, Dei L, Gabbiani C, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 8495~8501.
- [10] Phillips V A, Kolbe J L, Oppenhauser H. *J Cryst Growth*, 1977, 41: 228~234.
- [11] Larson T E, Buswell A M. *Ind Eng Chem*, 1940, 32(1): 132~133.
- [12] Qiu L Z, Xie R C, Ding P, et al. *Compos Struct*, 2003, 62: 391~395.
- [13] Yan C L, Xue D F, Zou L J, et al. *J Cryst Growth*, 2005, 282: 448~454.
- [14] Ding Y, Zhang G T, Wu H, et al. *Chem Mater*, 2001, 13: 435~440.
- [15] Jia B P, Gao L. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(12): 3881~3884.
- [16] Lü J P, Qiu L Z, Qu B J. *Nanotech*, 2004, 15: 1576~1581.
- [17] Chen D H, Zhu L Y, Zhang H P, et al. *Mater Chem Phys*, 2008, 109: 224~229.
- [18] Xu H, Deng X R. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 6: 488~492.
- [19] Tai C Y, Tai C T, Chang M H, et al. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 5536~5541.
- [20] Lv J P, Qiu L Z, Qu B J. *J Cryst Growth*, 2004, 267: 676~684.
- [21] 吴会军, 向兰, 金永成, 等. 无机材料学报, 2004, 19(5): 1181~1185.
- [22] 李秋菊, 刘华彦, 卢晗锋, 等. 材料科学与工程学报, 2007, 25(4): 609~611, 619.

- [23] Xu B Q, Deng H, Dai Y N, et al. Trans Nonferrous Met Soc of China, 2007, 17, S671~S674.
- [24] 刘延雷, 于水军, 李娟, 等. 无机盐工业, 2007, 39(9): 20~23.
- [25] Chen Z H, Xiang L, Zhang Y C, et al. Chin J Inorg Chem, 2006, 22(6): 1062~1066.
- [26] Yan H, Wu J M, Zhang X C, et al. J Mater Res, 2007, 22(9): 2544~2549.
- [27] 关云山, 王成玲, 戴杰, 等. 无机盐工业, 2006, 38(6): 1~4.
- [28] 赵心怡, 叶明泉, 韩爱军. 塑料工业, 2006, 34: 16~19.
- [29] 赵连梅, 赵建海, 张强, 等. 灭火剂与阻燃材料, 2007, 26: 80~82.
- [30] Ma Z L, Wang J H, Zhang X Y. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 1000~1005.
- [31] Hornsby P R, Cusack P A, Cross M, et al. J Mater Sci, 2003, 38: 2893~2899.
- [32] Chen X L, Yu J, Guo S Y. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 4943~4951.
- [33] Chiang W Y, Hu C H. J Polym Res, 2000, 7(1): 15~20.
- [34] Mai K, Qiu Y, Lin Z. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 2139~2147.
- [35] Jancar J. J Mater Sci, 1989, 24: 4268~4274.
- [36] Shen H, Wang Y H, Mai K C. Thermochim Acta, 2007, 457: 27~34.
- [37] Hippel U, Mantilla J, Korhonen M, et al. Polymer, 2003, 44: 1193~1201.
- [38] Wang Z Z, Qu B J, Fan W C, et al. Polym Degrad Stab, 2002, 76: 123~128.
- [39] Fang Z P, Hu Q L. Die Angew Macromol Chem, 1999, 265: 1~4.
- [40] Shah G B, Fuzail M. J Appl Polym Sci, 2006, 99: 1928~1933.
- [41] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 5184~5190.
- [42] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. J Appl Polym Sci, 2008, 110: 578~583.
- [43] Fares M M, El-Faqeeh A S, Dsman M E. J Polym Res, 2003, 10: 119~125.
- [44] Rong Y, Chen H Z, Li H Y, et al. Colloids Surf A, 2005, 253: 193~197.
- [45] Li G, Mai K C, Feng K C, et al. Polym Inter, 2006, 55: 891~897.
- [46] Liu P, Gao J S. J Nanopart Res, 2007, 9: 669~673.
- [47] Zhang F Z, Lei X P, Su Z X, et al. J Polym Res, 2008, 15: 319~323.
- [48] Zhang F Z, Zhang H, Su Z X. Polym Bull, 2008, 60: 251~257.
- [49] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. Chinese Patent No. 10112398.9, 2005.
- [50] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. Polym Degrad Stab, 2006, 91: 3266~3273.
- [51] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. J Appl Polym Sci, 2008, 108: 2488~2493.
- [52] Liauw C M, Lees G C, Hurst S J, et al. Composites Part A, 1998, 29A: 1313~1318.
- [53] 许端平, 郭宝义, 张华. 矿业快报, 2004, 418: 29~31.
- [54] Zhu Y, Liu F P, Ding W P, et al. Angew Chem Intrr Ed, 2006, 45(43): 7211~7214.
- [55] Zhou X F, Zhang D Y, Zhu Y, et al. J Phys Chem B, 2006, 110(51): 25734~25739.
- [56] Yu D H, Qian J S, Xue N H, et al. Langmuir, 2007, 23(2): 382~386.

Preparation and Modification of Magnesium Hydroxide as Flame Retardant Fillers for Polymers

CAI Jun¹, YANG Zhen¹, LV Dong¹, ZHOU Dao², CHEN Bi-feng², YANG Hu^{1*},
GUO Xue-feng¹, DING Wei-ping¹, CHENG Rong-shi¹

(1. Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093;

2. Nanjing Dingfeng Plastic Limited Company, Nanjing 211134)

Abstract: Magnesium hydroxide as a kind of halogen-free flame retardant fillers for polymers has been paid more attention for the expectation of superior properties. Consideration of the morphology effect on the flame retardant properties, the preparation of magnesium hydroxide with different morphologies by solution precipitation methods has been reviewed in this article, and some new surface modification methods of magnesium hydroxide for better compatibility with polymers have been also summarized.

Key words: Magnesium Hydroxide; Flame Retardants; Preparation; Surface Modification