

简 报

超细水镁石的硅烷偶联剂表面改性

杜高翔¹, 郑水林¹, 李 杨²

(1. 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 北京工业大学, 北京 100024)

摘 要: 超细活性水镁石是一种重要的环保型阻燃材料。使用 2 种硅烷偶联剂对水镁石超细粉进行了表面改性试验。将改性后的水镁石粉添加到聚丙烯 (polypropylene, PP) 中, 研究了硅烷改性对 PP/水镁石复合材料性能的影响。通过对改性前后粉体的扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM), Fourier 变换红外光谱以及 PP/水镁石复合材料新鲜断面的 SEM 分析等手段, 研究硅烷偶联剂对水镁石粉改性的效果和改性机理。结果表明: 偶联剂硅烷 A-174 和硅烷 FR-693 的最佳用量分别为水镁石粉质量的 1.5% 和 1.0%, 改性温度为 80 。改性可以使 PP/水镁石复合材料的悬臂梁缺口冲击强度提高 0.3 kJ/m², 弯曲模量提高 30% 以上, 并使材料的阻燃性能提高。使用偶联剂硅烷 FR-693 可以使复合材料的拉伸强度提高 1 MPa, 2 种偶联剂都不能提高断裂伸长率及弯曲强度。

关键词: 水镁石; 氢氧化镁; 表面改性; 硅烷偶联剂; 聚丙烯

中图分类号: TG985 **文献标识码:** A **文章编号:** 0454-5648(2005)05-0659-06

SURFACE MODIFICATION OF ULTRA-FINE BRUCITE POWDER BY SILANE COUPLING AGENT

DU Gaoxiang¹, ZHENG Shuilin¹, LI Yang²

(1. Department of Chemistry and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083;
2. Beijing University of Technology, Beijing 100024, China)

Abstract: Surface-modified ultra-fine brucite powder is a kind of environment-friendly fire-retardant of polymer. The ultra-fine brucite powder was surface-treated with two kinds of silane (A-174 and FR-693), and then filled into polypropylene (PP) as a kind of fire-retardant aimed. The effect of modification by silane on the properties of PP/brucite composite material was studied. The effect and modification mechanism were investigated by means of Fourier transfer infrared analysis, scanning electron microscopy of brucite powder and the fresh new surface of PP/brucite. The results show that the optimal dosage of brucite powder for silane A-174 and silane FR-693 is 1.5% and 1.0% in mass respectively and the temperature of surface treatment is 80 . It indicates that the surface modification can enhance the izod impact strength of PP/Mg(OH)₂ composite material by 0.3 kJ/m², the bend modulus about 30%, and the retardant degree is enhanced to V-0 from V-1. The tensile strength of the composite material surface modified with silane FR-693 can be increased 1 MPa. The bending strength and elongation at break of the material are not improved by both silane.

Key words: brucite; magnesium hydroxide; surface modification; silane coupling agent; polypropylene

水镁石的主要成分是氢氧化镁, 是自然界含镁

最高的矿物。氢氧化镁和氢氧化铝等无机粉体用作

收稿日期: 2004-07-29. 修改稿收到日期: 2004-11-24。

第一作者: 杜高翔(1976~), 男, 博士研究生。

通讯作者: 郑水林(1956~), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师。

Received date: 2004-07-29. Approved date: 2004-11-24.

First author: DU Gaoxiang (1976-), male, postgraduate student for doctor degree.

E-mail: dugaox@sohu.com

Correspondent author: ZHENG Shuilin(1956-), male, doctor, professor.

E-mail: shuilinzh@sina.com.cn

聚合物材料的阻燃剂,兼具填充、阻燃、抑烟、环保、无二次危害等优点,越来越被广泛运用^[1,2]。但是,氢氧化镁等阻燃剂的阻燃效率比较低,同时,未经适当表面处理的氢氧化镁粉体表面呈“亲水疏油”的极性状态,与聚合物基体的相容性很差,高比例填充氢氧化镁必然造成聚合物材料的力学性能的恶化^[3]。为解决此问题,研究者们主要通过将氢氧化镁粉超细化、使用适当的表面活性剂改性以及与其它阻燃剂进行协同阻燃等方法来解决^[4,5]。

通过使用硅烷偶联剂对超细水镁石进行表面改性试验以及将改性前后的水镁石添加到聚丙烯(polypropylene, PP)中,以研究硅烷偶联剂改性水镁石的工艺及效果。

1 实 验

1.1 原 料

实验用超细水镁石主要化学成分的质量分数为:MgO 64.03%;CaO 0.63%;SiO₂ 2.56%;Fe₂O₃ 1.48%;700 烧失量 31.30%。

实验用硅烷偶联剂为硅烷 A-174,无色或黄色透明液体。硅烷 FR-693,无色透明液体,皆为美国康普敦公司产品。

1.2 设 备

Fourier 变换红外光谱仪,WQF-410 型,北京第二光学仪器厂生产。扫描电子显微镜,S-450 型,日本日立公司生产。双螺杆挤出机,SHL-35 型,上海化工机械四厂生产。塑料注塑机,IS75PNII 型,东芝机器公司生产。氧指数仪,Stanton Redcroft 型,Tarlin Scientific 公司生产。综合垂直燃烧仪,CZF-2 型,江宁县分析仪器厂生产。塑料悬臂梁冲击试验机,XJ-300A 型,吴中材料试验机厂生产。电子拉力试验机,D×LL-10000 型,上海化工装备有限公司化工机械四厂生产。

1.3 方 法

将质量浓度为 200 g/L 的水镁石浆料加入三口烧瓶中,并将三口烧瓶固定在恒温水浴锅中,边搅拌边加热至所需温度后分别加入 A-174,FR-693 改性剂进行表面改性,反应 50 min 后进行过滤、烘干,用食品打散机打散制得改性样品。改性效果用样品在煤油中的沉降时间来进行预先评价,选出最佳工艺条件及改性剂用量后将改性样品填充于 PP 中进行应用试验,对 PP/水镁石复合材料的各种力学性能和阻燃性能进行检测。

称取 0.25 g 改性后的样品,倒入 50 mL 煤油中用磁力搅拌器搅拌 10 min 后,用移液管移取 25 mL 混合液入刻度试管中静置并开始计时,试验沉降高度为 6 cm,以能看清 5 mL 刻度线为试验终点。这一时间即为沉降时间。沉降时间越长,表明改性后的粉体在有机相中的分散稳定性越好。

用于力学及阻燃性能试验的 PP/水镁石复合材料的混料配方(以质量计的比例,下同)为:PP 100 份;抗氧剂 0.3 份;水镁石 120 份;其它助剂少量。用于检测水镁石在 PP 基体中的分散性的 PP/水镁石复合材料的混料配方为:PP,100 份;抗氧剂,0.3 份;水镁石,5 份。混料工艺为:将各原料按照配方计量后在双螺杆挤出机上混合挤出造粒,然后将粒料烘干后用塑料注塑机在 180~190 注塑成型。成型后的样品进行材料的力学性能和阻燃性能的测试。

将 PP/水镁石复合材料在液氮下脆断后喷金,然后在扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)下观察水镁石颗粒在基体中的分散情况。

测试样品红外光谱时,水镁石粉样品与 KBr 混合磨细压片,在 Fourier 变换红外(Fourier transfer infrared, FTIR)光谱仪上测定。用 SEM 测试水镁石粉在干态下的分散性时,将水镁石粉样品在丙酮中经超声分散后均匀涂在基体上,经喷金后进行测定。

2 结果与讨论

2.1 水镁石粉的硅烷偶联剂改性

2.1.1 硅烷偶联剂用量的影响 表面改性时,改性剂的用量是关系表面改性粉体的质量和生产成本的关键^[6]。实验中将改性温度控制在 80 。图 1 所示为水镁石样品在煤油中的沉降时间与硅烷用量之间的关系。实验用水镁石按质量累计分数计的粒

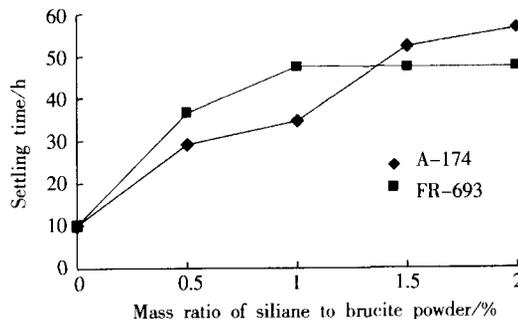


图 1 硅烷用量对水镁石粉在煤油中沉降时间的影响

Fig. 1 Effect of dosages of silane on the settling time of brucite powder in kerosene

度(下同)为 $d_{50} = 1.03 \mu\text{m}$, $d_{97} = 2.05 \mu\text{m}$ 。

由图 1 可知,使用 2 种硅烷偶联剂对水镁石粉进行表面改性都可以显著提高粉体在煤油中的沉降时间。根据同性相溶的原理,说明 2 种硅烷都可以提高水镁石粉表面的亲油性。同时,当 A-174 用量达到水镁石质量的 1.5% 时,水镁石粉的沉降时间可由未改性的 10.0 h 增加到 52.2 h,再增加硅烷的用量,沉降时间没有大的增加;当 FR-693 用量达到水镁石质量的 1.0% 时,水镁石粉在煤油中的沉降时间可达 48.3 h,再增大硅烷用量,沉降时间几乎不再增加。因此,硅烷 A-174 和 FR-693 的适宜用量为水镁石质量的 1.5% 和 1.0%。

2.1.2 改性温度的影响 改性剂分子与粉体表面存在化学吸附时,表面改性温度对改性效果有很大的影响。图 2 为 A-174,FR-693 与水镁石的质量比分别为 1.5% 和 1.0% 时改性温度对改性样品沉降时间的影响。实验用水镁石的粒度为 $d_{50} = 0.80 \mu\text{m}$, $d_{97} = 1.5 \mu\text{m}$ 。

由图 2 可知,随着改性温度的逐渐提高,改性后水镁石粉在煤油中的沉降时间逐渐增加。这表明在改性剂量不变的情况下,提高改性温度可以提高改性后水镁石在有机相中的分散稳定性,即提高水镁石粉表面与有机基体之间的相容性。当改性温度达到 80 时,A-174 和 FR-693 改性的样品均达到最大值,再提高改性温度对沉降时间的增加没有什么作用。与图 1 结果相比,在相同条件下图 2 的沉降时间有所增加,这是因为样品的粒度减小。因此,在使用这两种硅烷对水镁石粉进行表面改性时,温度控制在 80 为宜。

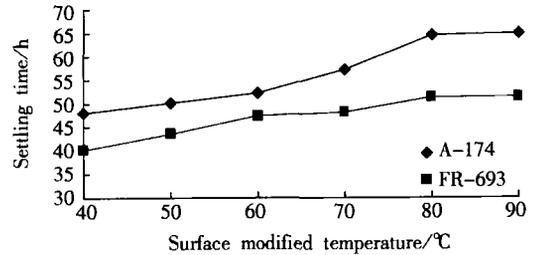


图 2 改性温度对水镁石粉在煤油中的沉降时间的影响
Fig.2 Effect of surface modified temperatures on the settling time of brucite powder in kerosene
Mass ratio of silane to brucite: A-174, 1.5%; FR-693, 1.0%

2.2 改性水镁石填充 PP 材料的性能

已有研究^[7]表明,氢氧化镁单独阻燃 PP 时,只有氢氧化镁的添加量达到 PP 质量的 120% 时,所制得的材料才能作为阻燃材料使用。为了研究硅烷偶联剂改性对 PP/水镁石复合材料性能的影响,实验对水镁石填充 PP 复合材料的力学性能和阻燃性能进行了测试,结果见表 1。填充的水镁石与 PP 的质量比为 1.2。实验用水镁石粉的粒度为 $d_{50} = 1.03 \mu\text{m}$, $d_{97} = 2.05 \mu\text{m}$ 。由表 1 可知,未经改性的水镁石填充到聚丙烯中后,PP/水镁石复合材料的力学性能除弯曲模量外均大幅下降,其断裂伸长率仅为 3%。经使用 2 种硅烷偶联剂单独改性后,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度提高到 10.9 kJ/m^2 ,弯曲模量增加了近 30%,说明使用这 2 种硅烷偶联剂对水镁石粉进行表面改性有利于提高 PP/水镁石复合材料的抗冲击性能和弯曲模量。使用 FR-693 对水镁石

表 1 PP/水镁石复合材料的力学性能和阻燃性能

Table 1 Mechanics and fire-retardant properties of PP/brucite composite materials

Material	Izod impact strength/($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Bending strength/MPa	Bending modulus/MPa	Oxygen index/%	Melted drops when burning	Smoking situation when burning	UL94 retardant degree
PP(pure)	15.0	35.4	> 50	48.3	1 351	19.4	Many	Thick smoke	Less
PP/brucite (non-modified)	10.6	28.3	3	42.1	4 315	26.3	No	Little smoke	V-1
PP/brucite(modified by A-174)	10.9	27.5	2.45	40.9	5 620	30.1	No	No	V-0
PP/brucite(modified by FR-693)	10.9	29.3	2.5	42.8	5 837	30.7	No	No	V-0
PP/brucite (MAGNIFIN H10)	8.6	18.6	1.4	—	3 120	—	No	No	V-0

Note: The izod impact strength of materials is measured according to the standard of GB/T1843-1996, tensile strength and elongation at break according to the standard of GB/T1040-92, bend properties according to the standard of GB/T9431-2000. The oxygen index is measured according to the standard of ASTM-D 2863 and the UL94 retardant degree according to the standard of ANSI/UL94-1985. The melted drops and smoking situation are obtained by observation when the materials are burning. MAGNIFIN H10 is a kind of brucite products of MARTIN Co.Ltd.

粉进行表面改性使 PP/水镁石复合材料的拉伸强度提高了 1 MPa,用 A-174 则不能提高材料的拉伸强度。2 种硅烷偶联剂对复合材料的断裂伸长率没有提高。与 Martin 公司的产品相比,材料的力学性能有所改善。

材料的阻燃性能可以通过材料的氧指数、阻燃等级、燃烧时的发烟情况和熔滴滴落情况来表征。由表 1 可见,未经改性的水镁石填充到聚丙烯中后,复合材料的阻燃性能得以明显改善,氧指数由纯 PP 的 19.4 提高到 26.3,达到了难燃塑料的要求,阻燃等级达到 V-1 级,而且,水镁石对 PP 具有明显得抑制熔滴和抑烟的作用。使用 2 种硅烷偶联剂分别改性后的水镁石填充后,复合材料的氧指数分别提高到了 30.1 和 30.7,为极难燃材料,同时,材料的阻燃等级也由 V-1 级提高到 V-0 级。材料阻燃性能的提高是因为经过使用硅烷偶联剂改性后,水镁石颗粒在聚合物中均匀分散,由于水镁石颗粒很细而具有更高的反应活性,当材料燃烧时能更快的分解而吸收热量、释放出水、在材料表面形成氧化镁包覆层所致。

2.3 改性机理分析

2.3.1 水镁石粉的 SEM 分析 为了研究表面改性对水镁石粉在干态下的分散性的影响,对使用 2 种硅烷偶联剂改性前后的水镁石粉进行了 SEM 分析,结果见图 3。

由图 3 可知,未经改性处理的水镁石粉在干燥状态下团聚现象严重,在 SEM 下几乎看不到单个分散的颗粒。经 2 种硅烷改性后,粉体的分散性有很大的提高。这是因为超细水镁石粉的比表面积大,表面能很高,团聚可以降低表面能,使其稳定的存在。经过使用两种硅烷偶联剂改性处理后,水镁石粉表面吸附了硅烷偶联剂分子,使有效的降低其表面能,同时,偶联剂在水镁石粉体表面还能起到一定的“位阻”作用,阻止颗粒间的团聚。

2.3.2 FTIR 分析 为了研究 2 种硅烷偶联剂是否在水镁石粉表面吸附及其吸附方式,对使用 2 种改性剂改性前后的水镁石样品进行了 FTIR 分析,结果见图 4。

图 4 中, 3697.73 cm^{-1} 处为缔合 OH 的特征吸收峰, 1645.36 cm^{-1} 处为结晶水的吸收峰; 1429.33 cm^{-1} 处和 1384.96 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 的吸收峰,表明原料中含有一定量的碳酸盐和一定的水分,其中的碳酸盐可能是原料中的杂质或氢氧化镁长期在空气中暴露与空气中的 CO_2 反应而成的碱式碳酸镁。 1087.91 cm^{-1} 处

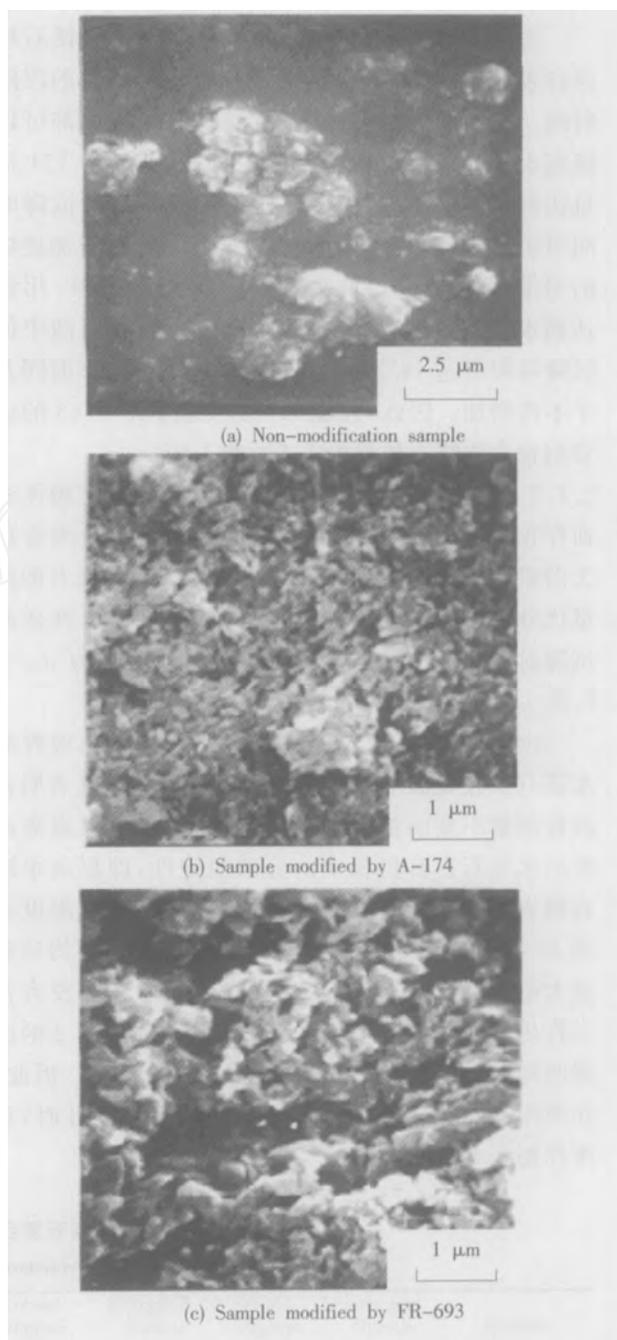


图 3 水镁石粉的 SEM 照片

Fig. 3 SEM (scanning electron microscope) photographs of brucite powders

和 970.24 cm^{-1} 以及 889.23 cm^{-1} 处的吸收峰均为水的吸收峰; 450 cm^{-1} 处的吸收峰为 Mg—O 键的吸收峰。

比较图 4 中经硅烷偶联剂改性后样品的 FTIR 谱图可知,两者具有完全相同的吸收峰位置,充分说明使用这 2 种硅烷偶联剂对水镁石粉进行表面改性时,它们与粉体表面的吸附作用方式相同。—OCH₃ 的特征吸收峰 1190 cm^{-1} 处没有出现,表

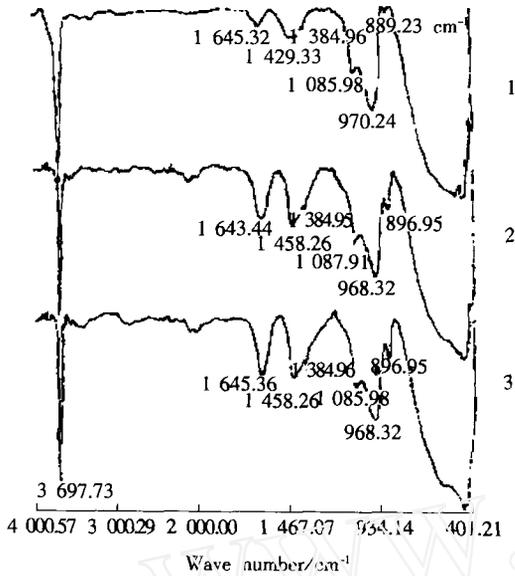


图 4 硅烷改性水镁石粉的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR spectra of brucite powders modified by silane coupling agents

1—Sample of non-modification; 2—Sample modified by A-174; 3—Sample modified by FR-693

明硅烷偶联剂水解完全。与原料的 FTIR 比较可知,经改性后样品没有新的化学键产生。但是,改性后样品在 1645.36 cm^{-1} 处、 1384.96 cm^{-1} 处的吸收峰明显被加强, 1429.33 cm^{-1} 处的吸收峰移至 1458.26 cm^{-1} 处,说明硅烷分子与水镁石粉体表面之间为化学吸附。根据硅烷的性质推断,与粉体表面形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ 键合。

2.3.3 表面改性对水镁石粉在 PP 基体中的分散性的影响 为了直观的研究表面改性对水镁石粉在 PP 基体中的分散性,将未改性和改性的 2 组水镁石样品以 PP 质量的 5.0% 添加在 PP 中成型,然后将其在液氮下脆断后进行 SEM 观察分析,分析结果见图 5。

由图 5a 可知,未经改性的超细水镁石粉在 PP 基体中以团聚体的形式存在,团聚体的粒径在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 左右。另外,虽然粉体本身极细,但由于团聚颗粒表面与 PP 基体不相容,两者间存在明显的界线甚至空洞。从图 5a 还可以明显的看到材料断裂时是沿着水镁石团聚体与 PP 基体之间的界面被撕裂,说明水镁石粉的加入使材料内部出现许多的缺陷,而不与 PP 发生化学键合。由图 5b 可知,经过表面改性后的水镁石粉在 PP 基体中分散均匀,颗粒大都以原级颗粒或小团聚颗粒的形式均匀分散

在材料中,但也有因材料脆断时形成的空洞,可能是由于水镁石粉体逃逸或被材料的另一面拉走而形成的。

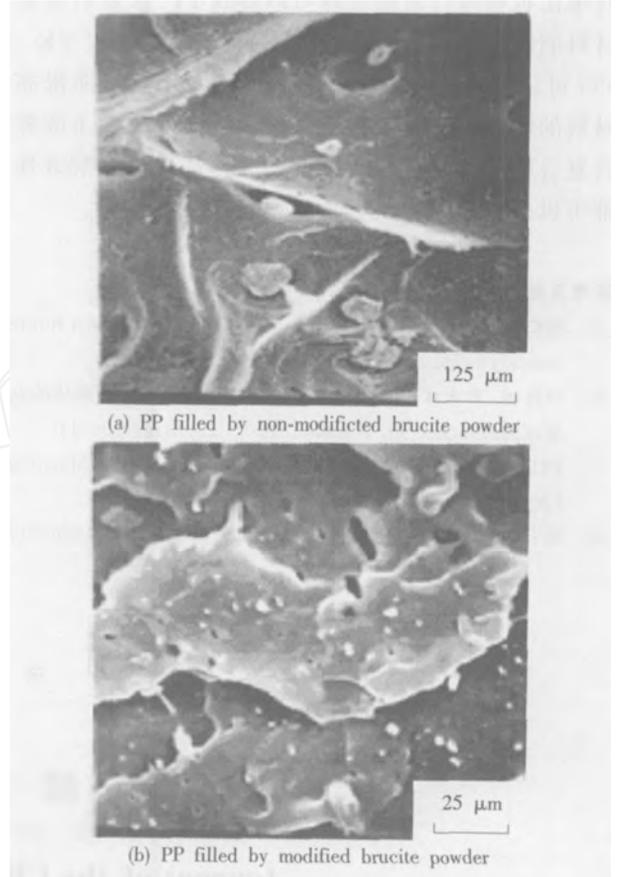


图 5 PP/水镁石复合材料 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of PP/brucite composite materials

结合对水镁石粉体的 SEM 分析结果和 FTIR 光谱分析结果,可以认为,使用硅烷偶联剂对水镁石粉进行表面改性而使水镁石粉/PP 复合材料的性能提高的主要原因是:使用硅烷偶联剂的改性提高了水镁石超细粉在干燥状态下和在聚合物基体中的分散性,并且提高了水镁石粉体与聚合物基体之间的相容性,从而使水镁石粉在 PP 基体中均匀分散并减小了颗粒与 PP 界面的排斥应力。

3 结 论

(1) 使用硅烷偶联剂 A-174 和 FR-693 分别对水镁石粉进行表面改性可以提高其在干燥状态下的分散性、表面疏水性以及在 PP 中的分散性。硅烷偶联剂对水镁石粉进行表面改性的最佳工艺条件为:A-174 和 FR-693 的用量分别为水镁石质量

的 1.5 % 和 1.0 % ,改性温度为 80 。

(2) 使用硅烷偶联剂 A - 174 和 FR - 693 分别对水镁石粉进行表面处理可以提高 PP/ 水镁石复合材料的缺口冲击强度和弯曲模量。使用硅烷 FR - 693 可以使材料的拉伸强度提高 1 MPa ,不能提高材料的断裂伸长率。使用硅烷 A - 174 改性不能提高复合材料的拉伸性能。使用 2 种硅烷偶联剂改性都可以提高 PP/ 水镁石复合材料的阻燃性能。

参考文献 :

[1] WEBER M. Mineral flame retardants —— overview and future trends[J]. *Ind Miner* , 2000 (2) :19 —28.

[2] 杜高翔, 郑水林, 李 杨. 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 (增刊) :10 —13. DU Gaoxiang, ZHENG Shuilin, LI Yang. *Non-Met Miner* (in Chinese) , 2002 , 25 (suppl) :10 —13.

[3] 陆开俊. 水镁石应用研究现状[J]. *矿产保护与利用* , 1996 (2) : 33 —35. LU Kaijun. *J Miner Protection Use* (in Chinese) , 1996 (2) :

33 —35.

[4] 郭如新. 水镁石及其在氢氧化镁阻燃剂生产中的应用[J]. *海盐湖与化工* , 1997 , 26 (1) :5 —9. GUO Ruxin. *Sea Salt Lake Chem Technol* (in Chinese) , 1997 , 26 (1) :5 —9.

[5] 倪忠斌, 陈明清, 杨 成, 等. 低烟无卤阻燃电缆料的研制[J]. *无锡轻工大学学报* , 2001 , 20 (5) :500 —502. NI Zhongbin , CHEN Mingqing , YANG Cheng , *et al.* *J Wuxi Light Ind Univ* (in Chinese) , 2001 , 20 (5) :500 —502.

[6] 杜高翔. 超细活性水镁石阻燃填料的制备研究[D]. 北京 :北京工业大学, 2002. 11 , 34 —40. DU Gaoxiang. *The preparation of super-fine and surface modified brucite powder filler used as a kind of fire-retardant* (in Chinese, dissertation). Beijing : Beijing University of Technology , 2002. 11 , 34 —40.

[7] 冯嘉春, 陈鸣才, 张秀菊, 等. 稀土偶联剂 (REC) 对 PP/ Mg(OH)₂ 体系性能的影响[J]. *中国塑料* , 2001 , 10 :57 —60. FENG Jiachun , CHEN Mingcai , ZHANG Xiuju , *et al.* *Chin Plast* (in Chinese) , 2001 , 10 :57 —60.

硅 酸 盐 学 报

第 33 卷 第 5 期 2005 年 5 月 (月刊 1957 年创刊)

Journal of the Chinese Ceramic Society

Vol. 33, No. 5, May, 2005 (monthly, started in 1957)

主 管 单 位 : 中国科学技术协会

主 办 单 位 : 中国硅酸盐学会

主 编 : 干福熹

本期责任编辑 : 陈天鹏 ; 俞包廷

编 辑 出 版 : 《硅酸盐学报》编辑室 , 100831 北京百万庄

电话 : (010) 88376444 ; 68352977

传真 : (010) 68342016

E-mail : jccs @ceramsoc.com

印 刷 单 位 : 北京海淀京红印刷厂

国 内 发 行 : 北京报刊发行局

国 外 发 行 : 中国国际图书贸易总公司

(北京 399 信箱 , 100044)

刊 号 : ISSN 0454 - 5648
CN 11 - 2310 / TQ

Responsible Institution : China Association for Science and Technology

Sponsor : The Chinese Ceramic Society

Editor in Chief : GAN Fuxi

Responsible Editors : CHEN Tianpeng ; YU Baoting

Edited and Published by Editorial Department of Journal of the Chinese Ceramic Society

Baiwanzhuang , Beijing 100831 , China

Tel : (010) 88376444 ; 68352977

Fax : (010) 68342016

E-mail : jccs @ceramsoc.com

Http :// www.ceramsoc.com ;

gsyxb.periodicals.net.cn ;

gxyb.chinajournal.net.cn

Overseas Distributed by

China International Book Trading Corporation

(P. O. Box 399 , Beijing 100044 , China)

定价 : 25 元 2005 年 5 月出版 国外代号 BM57 国内代号 2 - 695 京海工商广字 0583 号