

氢氧化镁基有机无机复合阻燃剂的制备

Preparation of Organic-Inorganic Compound Flame Retardant Based on Magnesium Hydroxide

梁晓峰/LIANG Xiao-feng, 权英/QUAN Ying, 邵有林/SHAO You-lin, 梁彤祥/LIANG Tong-xiang

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

[摘要] 以 $Mg(NO)_2 \cdot 6H_2O$ 和氨水为原料, 用直接沉淀法制备了纳米氢氧化镁, 讨论了使用不同表面活性剂及其用量对纳米氢氧化镁的分散效果。同时, 还进行了在氢氧化镁表面包覆有机阻燃剂 THPC 的研究, 并采用 SEM、TEM、FTIR、Zeta 电位和热分析等手段, 对包覆前后的氢氧化镁进行表征。实验结果表明, 在氢氧化镁表面存在 THPC 有机包覆层。

[关键词] 氢氧化镁; 阻燃剂; 四羟甲基氯化磷; 表面活性剂

[中图分类号] TQ132.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)07-0082-03

Abstract: $Mg(OH)_2$ nanoparticles were prepared from $Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$ and ammonia by precipitation method. Different dispersing effects by using different surfactants were discussed. $Mg(OH)_2$ surfaces were coated by organic flame retardant-THPC. Both the coated and uncoated $Mg(OH)_2$ nanoparticles were characterized by SEM, TEM, FTIR, Zeta potential, DTA, etc.. The results showed that the $Mg(OH)_2$ nanoparticles has been coated with THPC.

Key Words: magnesium hydroxide; flame retardant; THPC; surfactant

CLC Number: TQ132.2

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)07-0082-03

1 引言

有机磷系阻燃剂 THPC (四羟甲基氯化磷) 作为一种新型的纺织品阻燃剂, 有耐洗性好等优点, 其主要阻燃机理为使纤维或棉布脱水, 达到成炭的效果^[1], 但是存在发烟量较大的问题, 这是不利于织物阻燃的一大缺点。

氢氧化镁作为一种目前广泛应用的无机阻燃剂, 具有低毒、低烟、低腐蚀、低价格等优点, 是一种环保型绿色阻燃剂, 且具有很好的抑烟效果^[2]。但是氢氧化镁这类无机阻燃剂的粒度和用量对材料阻燃性能和物理性能影响较大。为了提高无机粉体的分散性和均匀性, 增强和有机高聚物的相容性, 利用在无机粉体表面接枝聚合有机高分子的有机包覆方法, 在复合材料等行业有着广泛的应用。

本文通过化学键合作用在无机 $Mg(OH)_2$ 颗粒表面引发丙烯酸酰胺聚合, 使之成为中间层, 然后利用 THPC 和酰胺反应的特点在其表面包覆一层 THPC, 制备出具有核-壳结构的有机无机复合阻燃材料来提高 $Mg(OH)_2$ 与阻燃基体的相容性, 并达到协同复合阻燃效果。

2 实验材料与方法

2.1 主要试剂及仪器

硝酸镁 ($Mg(NO)_2 \cdot 6H_2O$)、氨水 (25%)、丙烯酸酰胺、油酸钠、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、硬脂酸钠均为分析纯试剂 (北京化学试剂公司), 硅烷偶联剂 KH550 (北京申达精细化工有限公司),

四羟甲基氯化磷 (THPC) 自制。

扫描电子显微镜 (JSM-35CF), 傅立叶红外拉曼光谱仪 (Spectrum Gx), 亚微米粒度及电位分析仪 (Zeta PALS), 透射电子显微镜 (H-800), 热分析仪 (日本精工 EXSTA6000 型)。

2.2 纳米氢氧化镁的制备

称取 0.05 mol 的 $Mg(NO)_2$ 溶于 200 ml 水与乙醇 (1:1) 的混和溶液中, 加入一定量的表面活性剂, 45℃ 搅拌 0.5 h; 往溶液中滴加 25% 的氨水 10 ml, 滴加时间 30 min, 滴加完毕剧烈搅拌 0.5 h, 抽滤, 100℃ 真空干燥 2 h, 研磨, 得到 $Mg(OH)_2$ 细粉。

2.3 纳米氢氧化镁表面有机包覆

将自制的 $Mg(OH)_2$ 在水浴回流条件下于甲苯中与偶联剂 KH550 反应, 水浴温度为 90℃, 对其产物趁热真空抽滤, 并用丙酮洗涤, 于烘箱中真空干燥 2 h, 然后在水浴回流条件下, 在水溶液中引发丙烯酸酰胺单体在该粉体表面进行接枝聚合反应。单体加入采用滴加方式, 反应温度 35℃^[3], 加入引发剂引发聚合, 时间为 3 h。通过水浴回流装置按丙烯酸酰胺和 THPC 以 1:1 摩尔比用滴加方式加入 THPC, 85℃ 反应 2 h, 抽滤, 100℃ 真空干燥 2 h^[4], 得到 THPC 包覆颗粒。

3 实验结果及讨论

3.1 $Mg(OH)_2$ 分散效果分析

由于 $Mg(OH)_2$ 为极性分子, 在溶液中极易团聚, 所以应选择合适的表面活性剂以防止 $Mg(OH)_2$ 颗粒间的团聚^[5]。因此选取以

收稿日期: 2006-04-20

作者简介: 梁晓峰, 男, 北京 1021 信箱清华大学核能与新能源技术研究院, 硕士研究生, 主要研究方向为无机阻燃剂;

E-mail: txliang@tsinghua.edu.cn

梁彤祥 (通讯作者), 男, 清华大学核能与新能源技术研究院, 副研究员, 主要研究方向为高温气冷堆燃料元件纳米粉体的合成等; E-mail: txliang@mail.tsinghua.edu.cn

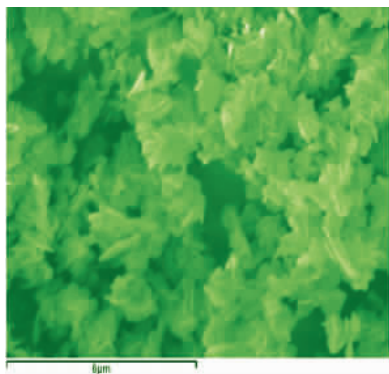


图 1 SDBS 分散的 $Mg(OH)_2$

Fig. 1 SEM image of MH modified by SDBS

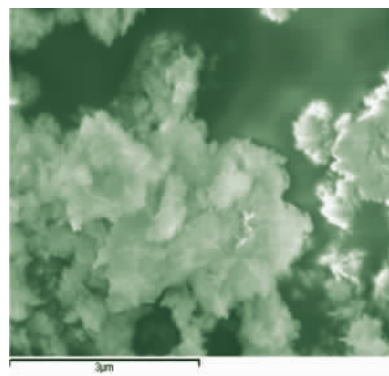


图 2 硬脂酸钠分散的 $Mg(OH)_2$

Fig. 2 SEM image of MH modified by sodium stearate

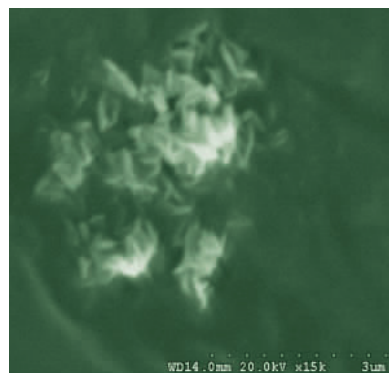


图 3 油酸钠分散的 $Mg(OH)_2$

Fig. 3 SEM image of MH modified by sodium oleate



图 4 油酸钠分散的 $Mg(OH)_2$ TEM 图

Fig. 4 TEM image of MH modified by sodium oleate

下 3 种阴离子型表面活性剂: SDBS、硬脂酸钠和油酸钠, 来考察对纳米级 $Mg(OH)_2$ 的分散效果。

3.1.1 表面活性剂的选择

图 1~3 是不同表面活性剂分散的氢氧化镁 SEM 照片。从不同表面活性剂分散的氢氧化镁 SEM 图中可以观察到, 使用硬脂酸钠和 SDBS 分散的 $Mg(OH)_2$ 粒子团聚比较严重, 不如油酸钠分散效果好, 说明选择合适的表面活性剂, 对制备纳米级的 $Mg(OH)_2$ 粒子有很大的意义。

图 4 是油酸钠分散制备的 $Mg(OH)_2$ 粉体的 TEM 图, 从图中可以看到制得的氢氧化镁为棒状, 棒的直径大约为 40 nm 左右, 长度约为 200~300 nm, 且分散良好。

实验中还对使用不同表面活性剂的聚沉时间以及 Zeta 电位进行了综合分析, 以此来评价表面活性剂的效果。表 1 为不同表面活性剂(用量为相对 $Mg(OH)_2$ 质量的 3%) 对 $Mg(OH)_2$ 的沉降时间和 Zeta 电位的影响。

表 1 不同表面活性剂对 $Mg(OH)_2$ 的沉降时间和 Zeta 电位的影响

Tbl. 1 Effects of different surfactant on sediment time and Zeta potential of MH

类别	SDBS(3%)	硬脂酸钠(3%)	油酸钠(3%)
聚沉时间(min)	30	40	50
Zeta 电位(mV)	20.81	31.14	34.31

从表 1 聚沉时间和 Zeta 电位的综合分析来看, 使用同等质量的表面活性剂, 油酸钠分散的 $Mg(OH)_2$ 粒子聚沉时间最长, Zeta 电位最大, 因此在溶液中的稳定性最强, 分散效果最好; 其次为硬脂酸钠, 最后为十二烷基苯磺酸钠。

3.1.2 表面活性剂用量的确定

表面活性剂的用量对 $Mg(OH)_2$ 粒子的分散效果也有影响。具体实验结果如表 2 所示。

表 2 油酸钠用量对 $Mg(OH)_2$ 的沉降时间和 Zeta 电位的影响

Tbl. 2 Effects of sodium oleate's amount on sediment time and Zeta potential of MH

类别	油酸钠(1%)	油酸钠(3%)	油酸钠(5%)
聚沉时间(min)	25	50	40
Zeta 电位(mV)	5.38	34.31	26.00

从表 2 实验数据可以知道, 3% 的用量是比较适合的。表面活性剂用量太少, 在成核时对 $Mg(OH)_2$ 晶核的包覆作用比较差, 粒子容易聚集成团, 也容易长大。表面活性剂用量太多对 $Mg(OH)_2$ 粒子的分散影响不是很大, 但是会使溶液粘度增加, 对过滤造成困难。因此, 相对于 $Mg(OH)_2$ 质量, 3% 是比较合适的油酸钠表面活性剂用量。

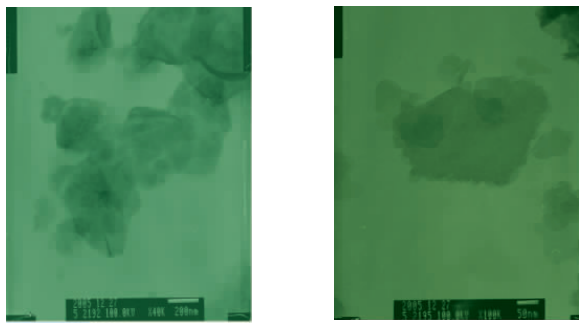
3.2 包覆效果分析

3.2.1 包覆粒子的 TEM 分析

对比包覆前后的 TEM 图可以看出, 原始 $Mg(OH)_2$ 粒子表面轮廓清晰, 有机包覆后的 $Mg(OH)_2$ 表面出现一层絮状物质, 为有机包覆层。

3.2.2 包覆粒子的 FTIR 分析

通过对比有机包覆前后的粒子 FTIR 图(图 6)可以看出, 有机包覆后的曲线上, 3 430 cm^{-1} 、1 670 cm^{-1} 、1 640 cm^{-1} 和 1 429 cm^{-1} 为酰胺类特征吸收谱带; 3 430 cm^{-1} 处得到加强, 为 N-H 键的伸缩振动峰; 1 670 cm^{-1} 和 1 640 cm^{-1} 为酰胺峰 I 和酰胺峰 II; 1 429 cm^{-1} 为酰胺峰 III。可知 $Mg(OH)_2$ 粒子表面接枝包覆上了聚



(a)原始 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (b)有机包覆后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

图 5 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of uncoated and coated MH

丙烯酸胺(PAM)^[6]。552 cm^{-1} 为新出现的峰,为 P-Cl 键的伸缩振动峰^[7];3 430 cm^{-1} 处的峰加强,为-OH 的伸缩振动吸收峰;1 302 cm^{-1} 为-OH 的弯曲吸收振动峰,可知层中还含有 THPC,因此在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子的表面成功包覆上了 PAM 和 THPC。

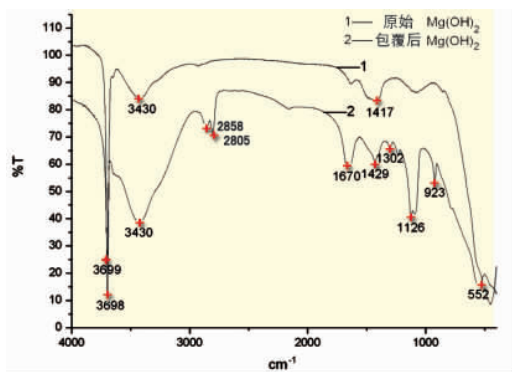


图 6 原始和有机包覆后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR graph of uncoated and coated MH

3.2.3 包覆粒子的 Zeta 电位分析

通过对比包覆前后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子 Zeta 电位(见图 7)可以看出,原始 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的电位比较小,稳定性较差,团聚倾向比较严重;油酸钠和硅烷偶联剂 KH550 改性过的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以利用静电互斥的作用防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 重新团聚,在水中的稳定性得到了提高;包覆过 PAM 和 THPC 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的电位有了进一步的提高,显示出更优良的稳定性,因为表面活性剂改性为电荷吸引,容易因为冲洗和研磨使表面吸附的活性剂粒子脱离,而包覆为化学键结合,则结合更加牢固,所以包覆粒子在水溶液中显示出更好的稳定性。

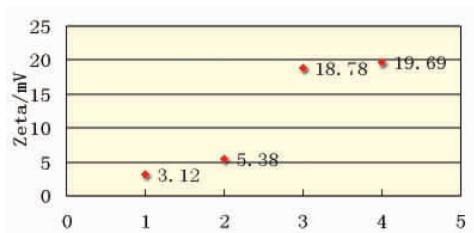


图 7 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包覆前后的 Zeta 电位的变化

1 号样为原始氢氧化镁,2 号样为油酸钠表面改性氢氧化镁,3 号样为 KH550 包覆过的 2 号样品,4 号样为包覆 PAM 和 THPC 的氢氧化镁

Fig. 7 Zeta potential of uncoated and coated MH

3.2.4 包覆颗粒的 TG、DTA 曲线分析

对比包覆前后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子的热重曲线(见图 8、9),可以看出原始 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子主要在 350~400℃热分解,在 390℃附近出现一个吸热峰,而包覆后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子在 100~150℃出现一个新的吸热峰,应该由于包覆在粒子表面的有机物开始分解而引起的,390℃附近的吸热峰也后移到 430℃左右,可知由于表面包覆有机物的影响, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子可以承受更高的分解温度。由以上可知, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子表面的确包覆上了一层有机物,且由于包覆层的存在,提高了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子的阻燃温度,使其具有更广泛的应用范围。

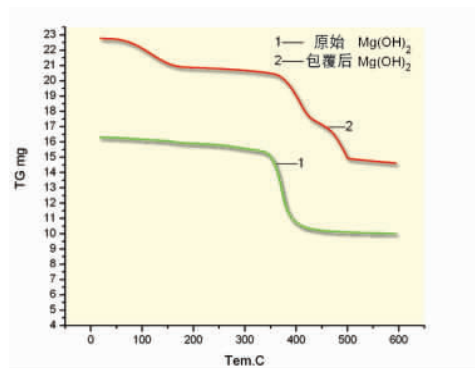


图 8 包覆前后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ TG 曲线

Fig. 8 TG graph of uncoated and coated MH

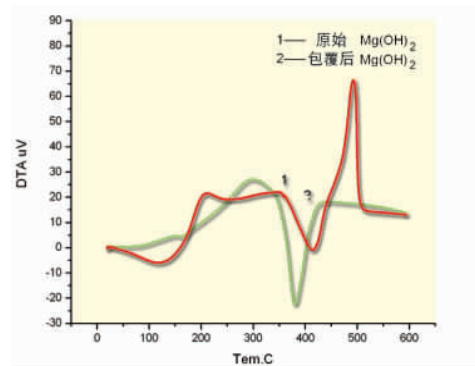


图 9 包覆前后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ DTA 曲线

Fig. 9 DTA graph of uncoated and coated MH

4 结论

在制备纳米氢氧化镁过程中使用 3 种表面活性剂改性,效果比较好的是油酸钠,用量为氢氧化镁质量的 3%;在氢氧化镁表面通过聚丙烯酰胺链接 THPC,成功地在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子表面包覆上了一层有机阻燃剂,并使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包覆粒子出现了新的热分解特性。

参考文献 (References)

- [1] 王振琪. THPC-尿素预缩物与 TMM 同浴对混纺织物的阻燃整理[J]. 印染助剂, 1988, 5(2): 30-34.
- [2] 贾修伟. 纳米阻燃材料[M]. 北京: 北方工业出版社, 2005: 298-290.
- [3] 李文红, 王光华, 等. 丙烯酸胺水溶液聚合的研究[J]. 精细与专用化学品, 2005, 13(8): 20-22.
- [4] BASCH A, ZVILICHOVSKY B, HIRSHMANN B, et al. Journal of polymer science[J]. Polymer Chemistry Edition, 1979, 17: 27-37.
- [5] 胡章文, 杨保俊, 等. 纳米氢氧化镁的制备与结构表征[J]. 轻金属, 2004(7): 39-42.
- [6] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 299-306.
- [7] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1977: 297-305.

(责任编辑 胡春华)