氨合成-水热改性法制备氢氧化镁阻燃剂

李志强

(北京航空航天大学 航空发动机气动热力重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 为了解决氢氧化镁和聚合物之间的不相容问题, 对氨合成法-水热改性处理2步法制备高分散氢氧化镁阻燃剂进行了研究,分析了常温合成温度、水热改性温度和水热改性时间对制备大晶型、低比表面积氢氧化镁阻燃剂的影响. 结果表明,经过水热改性处理改变了氢氧化镁晶体的生长习性,生成了形貌规则、粒径分布均匀、分散性良好的氢氧化镁六方片状颗粒. 另外通过提高氯化镁浓度和氨水过量1倍,探讨了常温合成反应的转化率,认为应该在反应原料等当量下寻求提高转化率的可行方法.

关 键 词: 氢氧化镁阻燃剂; 常温合成; 水热改性处理; 形貌; 比表面积(BET)

中图分类号: TQ 132.2

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)06-0662-05

Preparation of magnesium hydroxide flame retardant via $MgCl_2$-$NH_3 \cdot H_2O$ synthesis and hydrothermal modification treatment methods

Li Zhiqiang

(National Key Laboratory on Aero-Engines, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to solve the problem that the $Mg(OH)_2$ is incompatible with the polymer, the two steps reaction of high dispersive $Mg(OH)_2$ preparation, synthetic reaction and hydrothermal modification treatment, was studied. The effect of the synthetic reaction temperature, hydrothermal modification temperature and time was investigated for preparation of $Mg(OH)_2$ flame retardant with large crystalline structure and small specific surface area. The experimental results indicate that the growth direction of $Mg(OH)_2$ crystal is changed and the regular hexagonal plates of $Mg(OH)_2$ with uniform particle size and high dispersion characteristic are formed after the hydrothermal modification treatment. With the increasing $MgCl_2$ concentration and/or feeding excessive $NH_3 \cdot H_2O$, percent conversion rates of raw materials are discussed. The results show some new technologies should be studied for increasing percent conversion of raw materials when synthetic reaction is equivalent.

Key words: flame retardant magnesium hydroxide; synthetic reaction; hydrothermal modification treatment; morphology; specific surface area (BET)

随着高分子聚合物材料被广泛应用于建筑、交通、电器和家具等生产和生活的各个领域,其在高压、发热、放电等条件下工作时的可燃性所引起的火灾、以及燃烧时所产生的大量烟雾和有毒气体给世界各国造成了大量的人员伤亡和巨大的经济损失,这些问题直接促进了阻燃剂的研究开发和生产应用. 在环保意识和阻燃法规的作用下,燃烧过程中产生有毒物质的有机类阻燃剂的使用逐渐受到限制,而高效、抑烟性能强、无毒无害的氢氧化镁和氢氧化铝等无机类阻燃剂越来越受到西方发达国家的重视[1].

与发达国家使用无机类阻燃剂(氢氧化镁阻燃剂消耗量占无机阻燃剂消耗量的30%左右)为主相比,以有机高毒产品氯蜡-40 和氯蜡-52 为

收稿日期: 2005-06-08

作者简介: 李志强(1970-),男,山西长治人,副教授, lizhiqiang@buaa.edu.cn.

主的氯系阻燃剂目前在我国仍占据主导地位,而性能比较优异的氯蜡-70 仅占氯系阻燃剂产量的12%左右,且生产规模偏小、布局分散,多采用污染严重的四氯化碳溶剂法工艺来合成,产品质量达不到合成材料应用的要求. 随着我国合成聚合物工业科技水平的不断提高和环保意识的逐渐深入,对无卤、低毒和高热稳定性的无机阻燃剂的需求量将会大幅度增长[2]. 近年来,我国开始对无机氢氧化镁阻燃剂进行研究和开发,但与发达国家研制和生产的多种晶型结构的高分散、高附加值氢氧化镁阻燃剂相比,我国所研制的氢氧化镁大多技术水平低、附加值小,在阻燃特性上存在如下不足:①产品纯度一般低于 90%,水分含量达不到电线电缆等行业的要求;②阻燃效果较差和产品白度不够,在材料加工过程中常发生蒸发、起泡等现象;③产品粒度较小,分布不均,聚团现象严重,易形成 10 ~ 100 μm 的二次粒径,不利于在高分子聚合物材料中的分散,容易与聚合物的界面产生空隙,导致高分子聚合物材料的性能下降、外观不光滑等[3-8].

针对我国氢氧化镁行业所面临的问题,应从技术上解决氢氧化镁产品的形貌结构、粒径分布、比表面积、纯度、白度、晶形等问题,本文作者及其合作者在高纯微细氢氧化镁阻燃剂的制备工艺方面进行了大量研究,着重研制了氢氧化钠两步法(常温合成法-水热改性处理法)制备高附加值氢氧化镁的工艺方法[9-10],取得了可喜的成绩. 本文用氨水取代氢氧化钠对制备氢氧化镁的 2 步法进行了研究,为工业生产确定合理的工艺条件和设计数据提供理论依据.

1　氢氧化镁的阻燃特点

图 1 所示为氢氧化镁的热重分析和差热分析(TGA-DTA, Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis)曲线,可以看出,无毒、阻燃、抑烟、热稳定性高的氢氧化镁约在 340℃时,开始发生分解反应: $Mg(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} MgO + H_2O - Q$, 在430℃时分解速度最高,490℃时分解结束,整个热分解过程中仅产生水蒸气和耐火材料 MgO,不产生腐蚀性气体,分解吸热量为 0. 77 kJ/g (44.8 kJ/mol),并且具有高的热稳定性和良好的消烟作用,可用于聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、三元乙丙橡胶及不饱和聚酯等高分子材料的阻燃消烟,尤其适合与加工温度较高的 PP、PA、POM 等聚合物配合使用,制备电线、电缆、家电、建材等复合材料,其消烟特性在固体降解区明显优于碳酸钙和氢氧化铝阻燃剂(如图 2 所示)[11].

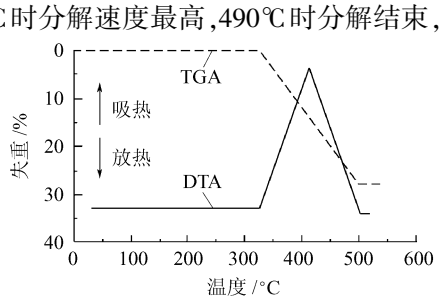


图 1　氢氧化镁的 TGA-DTA 曲线

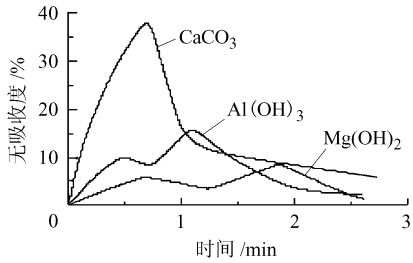


图 2　$Mg(OH)_2$、$Al(OH)_3$、$CaCO_3$ 的消烟性能

2　实　验

2.1　原　料

氨法合成氢氧化镁是以卤水或氯化镁为原料,与沉淀剂氨水或氨气进行的反应,反应方程式为: $MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 2NH_4Cl + Mg(OH)_2 \downarrow$. 本文实验用原料氯化镁(六水氯化镁)由青海盐湖集团提供,其主要成分的化学分析结果如表 1 所示;所用工业氨水的含氨量为 25%,其化学组成如表 2 所示. 可以看出,原料中含有少量的杂质,可能会对氢氧化镁的纯度和白度有一定的影响.

表 1　氯化镁原料组成(化学分析结果)

组　分	KCl	NaCl	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$CaSO_4$	其他
质量分数/%	0.01	0.61	96.6	0.41	2.37

表 2　工业氨水的化学组成

成分	质量分数/%
NH_3	25
蒸发残渣	0.002
氯化物(Cl)	0.000 05
硫化物(S)	0.000 02
硫酸盐(SO_4)	0.000 2
碳酸盐(以 CO_2 计)	0.001
磷酸盐(PO_4)	0.000 1
钠(Na)	0.000 5
镁(Mg)	0.000 1
钾(K)	0.000 1
钙(Ca)	0.000 1
铁(Fe)	0.000 02
铜(Cu)	0.000 01
铅(Pb)	0.000 05
还原高锰酸钾物质(以 O 计)	0.000 8

2.2 实验装置与实验方法

常温合成氢氧化镁的实验装置如图 3 所示，包括带搅拌器的反应器、恒温水浴、氨水容器与滴加装置，其中恒温水浴的作用是保持反应器内溶液的温度基本为一定值. 水热改性处理装置为一电加热高压反应釜，采用磁力搅拌方式进行搅拌. 实验研究的工艺流程如图 4 所示，常温合成采用顺加料方式，即氨水以一定的速度加入氯化镁溶液内进行反应.

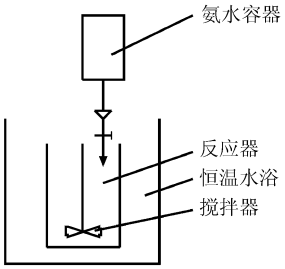


图 3 氢氧化镁合成装置图

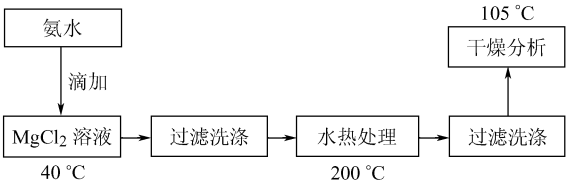


图 4 氢氧化镁制备工艺流程图

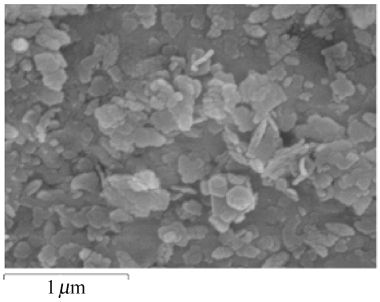
2.3 检测与分析

用天平来测量产品的重量，然后与化学反应的理论产量对比来分析原料的转化率；用 JSM-6301F 场发射扫描电镜观察产物形貌及一次粒径；用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构；用 ASAP2010 全自动氮物理吸附仪测定产物的比表面积；用 Mlvern Mastersizer 激光粒度仪测定颗粒的表观粒径(二次粒径).

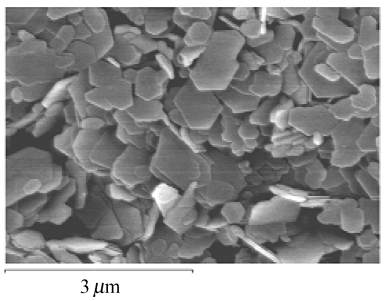
3 结果分析与讨论

3.1 常温合成温度对氢氧化镁形貌及粒径的影响

常温合成温度对氢氧化镁形貌及粒径的影响如图 5 和图 6 所示. 实验中常温反应温度分别为 40℃和 60℃，搅拌转速为 350 r/min，氨水加料速度为 3.3 mL/min，氯化镁溶液的浓度为 2 mol/L，合成反应为等当量；水热改性剂的添加量为产品的 1%，水热反应温度为 200℃，水热时间为 4 h. 实验结果表明，随着合成反应温度的提高，有利于常温合成产物颗粒的生长，使分散性得到一定程度的改善. 通过分析测试数据，也可以说明这一点，合成反应温度为 40℃时的常温产物比表面积(BET)值为 69.17 m^2/g，而合成温度为 60℃时的

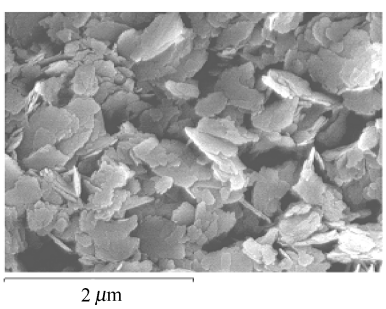


a 常温合成产物

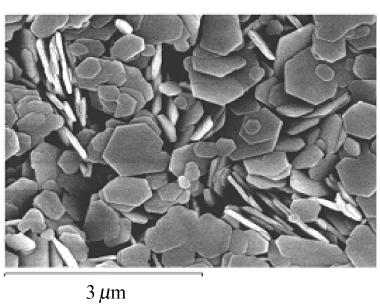


b 水热改性产物

图 5 合成反应温度为 40℃时的常温反应产物及水热改性产物的扫描电镜照片



a 常温合成产物



b 水热改性产物

图 6 合成反应温度为 60℃时的常温反应产物及水热改性产物的扫描电镜照片

BET 值为 40.34 m^2/g. 然而，通过相同水热条件的改性处理后，水热产物的粒径和形貌却相差不大，均为规则的六方片状结构，并且粒度分布比常温产物趋于均匀，一次平均粒径大约在 0.45 ~ 0.6 μm 之间. 也可从 BET 大小来说明 2 种常温产

物水热改性后的分散程度,合成反应温度为 40℃时的常温产物经水热改性后的 BET 值为 12.838 7 m^2/g,而合成温度为 60℃时的 BET 值为 12.134 5 m^2/g. 由此可见,水热改性是常温合成产物的溶解与再结晶过程,提高常温合成温度虽然有利于改善常温产品的分散性,但对改善水热产品的性能却有限,而提高常温合成温度需要花费一定的能量,因此,从反应能耗和水热产品性能改善两方面考虑,推荐合成反应温度为 40℃比较适宜.

3.2　不同水热改性处理温度和时间对氢氧化镁颗粒比表面积的影响

不同水热改性处理温度和时间对氢氧化镁颗粒比表面积的影响如图 7 所示. 实验中常温反应温度为 40℃,搅拌转速为 350 r/min,氨水加料速度为 3.3 mL/min,氯化镁溶液的浓度为 2 mol/L,合成反应为等当量,水热改性剂的添加量为产品的 1%,水热改性温度分别为 170℃、180℃、190℃和 200℃,水热改性时间分别为 2 h、3 h 和 4 h. 可以看出,提高水热改性处理温度和延长水热改性时间,有利于氢氧化镁颗粒的生长,使粒径分布更趋均匀,平均粒径增大,比表面积减小,提高颗粒的分散性. 提高水热温度和延长水热时间有利于常温产物的溶解和再结晶过程更彻底、更充分,在 170℃的水热温度下反应 2 h 时,颗粒的 BET 值将近 22 m^2/g,而在 200℃的水热温度下反应 4 h 时的 BET 值已经减小为 12.838 7 m^2/g.

由此可见提高水热改性温度、延长改性时间有利于破坏吸附在晶面上的液体层,减少吸附层对晶体长大的阻力,促使其生成晶粒大、比表面积小的六方片状晶粒,改善分散性.

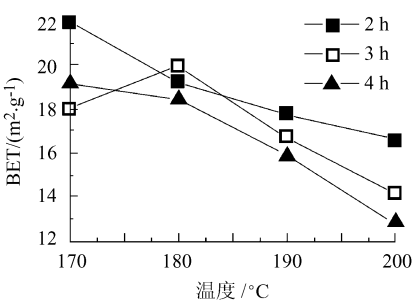


图 7　水热改性温度和时间对氢氧化镁 BET 的影响

3.3　水热改性处理对氢氧化镁晶体结构的影响

图 8 所示的 X 射线衍射(XRD,X-Ray Diffraction)谱图检测结果表明,常温合成产物和水热改性产物的谱图与标准氢氧化镁谱图基本一致. 水热改性前后氢氧化镁晶体的衍射峰位均没有变化,说明氢氧化镁的晶格结构没有改变. 与常温合成产物相比,水热改性产物的特征衍射峰的相对强度发生变化,使得极性较弱的(001)面显露较多,而极性较强的(101)面逐渐减少,导致氢氧化镁颗粒表面的极性减弱和微观内应力降低,使晶体结构更稳定,这也就是常温合成产物易团聚和水热改性反应能够提高分散性与降低比表面积的原因所在.

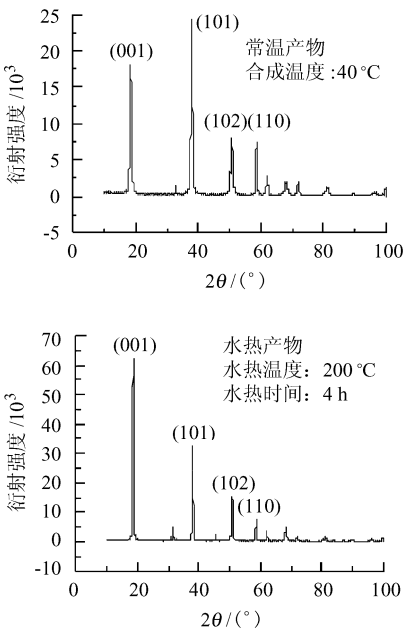


图 8　氢氧化镁常温产物与水热产物的 XRD 谱图

3.4　氨法常温合成反应在不同条件下的转化率

表 3 给出了不同条件下氨法常温合成反应的转化率. 可看出无论是氨水和 $MgCl_2$ 的等当量合成反应,还是氨水过量的合成反应,氯化镁原料均不能发生 100% 的转化,这是由于氨水的弱合作用造成的. 与提高 $MgCl_2$ 的浓度相比较,氨水过量 1 倍时的合成反应转化率有更大幅度提高. 但氨水过量导致大量的氨不参与合成反应,留在过滤后的滤液中,不仅增加了有用组分的回收难度以及废液排放的处理难度,提高了生产成本;而且氨的易挥发性也会对环境造成严重污染. 因此,从环保与经济效益两方面考虑,应寻求具有合理转化率的氨水与 $MgCl_2$ 等当量合成反应的工艺条件.

表 3　不同条件下氨法合成反应的转化率

合成反应条件	$MgCl_2$ 浓度/(mol·L^{-1})	氨水质量分数/%	转化率/%
等当量反应	2	25	52.4
氨水过量 1 倍	2	25	74.7
等当量反应	3	25	59.4
氨水过量 1 倍	3	25	85.7

4　结　论

通过采用氨法常温合成法-水热改性法制备

氢氧化镁阻燃剂的研究,可以得到如下结论:

1)提高常温合成反应的温度,有利于常温合成产物颗粒的生长,改善分散性,但对改善水热产品的性能却有限.可见水热改性处理是常温产物的溶解与再结晶过程,经水热改性后,氢氧化镁颗粒由常温产物的不规则结构转化为水热产物的规则六方片状结构,并且粒度分布趋于均匀,粒径明显长大,比表面积大大下降.

2)提高水热反应温度和延长水热反应时间,有利于破坏吸附在晶面上的液体层,减少吸附层对晶体长大的阻力,促使其生成晶粒大、比表面积小、晶体结构更完善的六方片状晶粒,改善分散性.

3)水热改性处理没有改变氢氧化镁颗粒的晶格结构,仅仅削弱了颗粒的表面极性和微观内应力,使晶体结构更稳定.

4)提高 $MgCl_2$ 的浓度和氨水过量供给均能够提高合成反应的转化率,但均不会导致 $MgCl_2$ 原料100%参与反应,因此应寻求其它技术来提高等当量条件下的合成反应率.

参考文献(**References**)

[1] 欧育湘. 国外阻燃剂发展动态及发展我国阻燃剂工业之浅见[J]. 精细与专用化学品,2003,11(2):3-6
Ou Yuxiang. Development trend of flame retardant abroad and suggestion on development of flame retardant industry in China [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2003, 11(2): 3-6(in Chinese)

[2] 梁诚. 我国阻燃剂生产现状与发展趋势[J]. 化工新型材料,2001,29(8):5-7
Liang Cheng. Development trend and production situation of fire retardant in China [J]. New Chemical Material, 2001, 29(8): 5-7(in Chinese)

[3] Kitamura T, Sakane K, Wada H. Formation of needle crystals of magnesium pyroborate [J]. Journal of Materials Science Letters, 1988, 7: 467-469

[4] Otaka S, Matsunami T, Tasaka Y. Fibrous anhydrous magnesium oxysulfate and process for the preparation: USA, 5326548 [P]. 1994-07-05

[5] Hirose T, Miyata S, Anabuki H. High-activity and high-dispersibility magnesium hydroxide and process for the production thereof: Japan, 2111625[P]. 1990-04-25

[6] Miyata S, Kuroda M, Okada S. Synthetic magnesium hydroxide having novel structure: Japan,2199019[P]. 1990-08-07

[7] Cook M, Harper J F. The influence of magnesium hydroxide morphology on the crystallinity and properties of filled polypropylene [J]. Advances in Polymer Technology, 1998, 17(1): 53-62

[8] Turek M, Gnot W. Precipitation of magnesium hydroxide from brine [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(1): 244-250

[9] 李志强,向兰,魏飞. 阻燃级氢氧化镁的阻燃消烟机理及制备方法[J]. 海湖盐与化工,2004, 33(2):1-3
Li Zhiqiang, Xiang Lan, Wei Fei. Fire resistant & smoke vanishing mechanism and production method of flame retardant type magnesium hydroxide [J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2004, 33(2):1-3(in Chinese)

[10] 李志强,吴庆流,向兰,等. 温度对氢氧化镁阻燃剂制备影响的研究[J]. 海湖盐与化工,2004, 33(5):1-4
Li Zhiqiang, Wu Qingliu, Xiang Lan, et al. Studies on preparation of flame retardant $Mg(OH)_2$ in a large scale experimental set-up with different temperature[J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2004, 33(5):1-4(in Chinese)

[11] 李少康. 无机镁铝阻燃剂及其应用发展趋势浅析[J]. 无机盐工业,2003,35(3):11-12
Li Shaokang. Application trend of inorganic $Mg(OH)_2$-$Al(OH)_3$ flame retardant [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003,35(3): 11-12(in Chinese)

(责任编辑:娄 嘉)