

国外氢氧化镁阻燃剂的研究现状

姬连敏¹, 李丽娟, 李斌凯, 聂 峰, 曾忠民
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要:综述了美国、日本和欧洲共同体在氢氧化镁阻燃剂方面的发展概况、研究现状以及发展趋势,介绍了近20年来国外学者在氢氧化镁阻燃剂研发方面取得的成果及发展方向。提出了应用研究过程中应重点解决阻燃剂粒度超细化、表面改性处理和协同复合技术的问题,并对其发展前景进行了展望。
关键词: 氢氧化镁; 阻燃剂; 研究现状
中图分类号: TQ569 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2007)04-0056-09

0 概 况

氢氧化镁无机阻燃剂由于其分解温度高、热稳定性好、无毒、无烟和抑烟、无腐蚀性、无公害、价格低廉、原料丰富等优点,又是一种环保型绿色阻燃剂,因此正日益受到世人的青睐,是目前最有发展前途、环境友好的无机阻燃剂,已成为近几年各国在阻燃剂领域方面研究的热点^[1]。

近年来有关氢氧化镁的研究、合作开发、生产活动十分活跃。世界上许多知名化学公司均在积极参与氢氧化镁无机阻燃剂的研究、开发和生产。目前,西方发达国家氢氧化镁阻燃剂年消费量达40余万t。未来5年美国、西欧、日本消费年均增长率分别为12%、8%、7%,世界氢氧化镁阻燃剂发展前景广阔。发达国家对Mg(OH)₂阻燃剂的研究和使用较为普遍,特别以美国和日本更甚。美国对氢氧化镁阻燃剂的研究起步较晚,但有后来者居上的势头。例如,美国Martin Marietta Magnesia Specialties公司新建一套年产7万t的装置,于1994年初正式投产,现已开发出了Magshield™系列产品,其

粒径分别为4.9 μm、1~1.2 μm、0.9 μm的三种产品,用于热塑性塑料、热弹性树脂、电线、电缆包覆用树脂中。该公司的Mg(OH)₂阻燃剂的生产成本低,市场竞争力强。Dow Chemicals公司已经将其年产3万t氢氧化镁的装置的生产能力扩大到年产12.5万t。美国Lonza公司开发了Magnesia系列Mg(OH)₂,近来又增加了粒径为0.9~1.1 μm的新品种,用于聚烯烃、PVC和尼龙等树脂的阻燃。美国还有Morton公司、Ameribrom公司、Solem公司等生产和销售高品质Mg(OH)₂阻燃剂。目前美国已经发展成产量最大、品种最多的氢氧化镁阻燃剂生产国,并且随着美国在这一领域的基础和应用开发研究不断深入拓展,美国氢氧化镁阻燃剂制品的生产已经基本实现了系列化^[1-4]。

日本生产氢氧化镁阻燃剂最大的生产商——协和化学工业公司,自1973年开始研究特殊大晶粒、比表面积小的氢氧化镁以制作阻燃剂,到1975年研制成功,于1978年正式工业化生产。1985年该公司又开发出了纤维状和薄片状结晶的Mg(OH)₂,纤维状粒子直径为0.2~0.5 μm,长度达到20 μm,该粒子与玻璃纤维和滑石一样具有增强性,可大大提高树脂的抗冲

收稿日期: 2006-12-11; 修回日期: 2007-04-02
基金项目: 中国科学院科技支青资助项目(ZQ-2006-01); 青海省科技厅资助项目(2005-G-165)
作者简介: 姬连敏(1982-),女,硕士研究生,主要从事无机材料研究。
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

击强度。薄片状粒子由于与树脂易混容, 因而混炼和加工性好, 该粒子除有阻燃作用外, 还有补强性。1994 年将其氢氧化镁阻燃剂的生产能力提高到年产 1 万 t。日本神岛化学公司开发了 10、10A、10B3 种牌号的 $Mg(OH)_2$ 阻燃剂; 日本三菱油化公司将氢氧化镁与聚丙烯制成阻燃复合材料投放市场; 日本 Taeho 公司于 1993 年加入生产氢氧化镁阻燃剂的行列, 专门生产通用抗酸性的氢氧化镁阻燃剂。在日本, 还有十多家公司, 如日立、松下、旭化成等公司都在竞相开发氢氧化镁阻燃剂, 作为填充树脂的新复合阻燃材料^[2-3]。

欧洲共同体也是研究、开发、应用氢氧化镁阻燃剂比较活跃的地区。这一地区有丰富的菱镁矿、白云石、斜方云石 (huntite, $3MgCO_3 \cdot CaCO_3$) 和水菱镁石 (hydromagnesite, $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$) 资源, 又有取之不尽的海水资源, 因此这一地区是生产氧化镁和镁盐比较集中的地区。^[4]

1 研究现状

1.1 美国

1.1.1 $Mg(OH)_2$ 阻燃剂的合成

据调查, 美国近期对氢氧化镁研究动向有了新的进展, Rohm and Haas 公司生产的 Marinco H 是药用高纯氢氧化镁, 符合美国药典和《食品用化学品规范》的要求。还生产一种称为 Versamag 的精细、粉状氢氧化镁, 多用于阻燃剂^[5]。

Chang, Ming-Jen^[6] 等人通过不同温度、压力、pH 值和反应时间的水热合成, 观察这些因素对颗粒大小的影响, 制备了纳米粒子氢氧化镁。利用溶胶混合物制备了氢氧化镁/聚苯乙烯纳米复合物, 并通过 XRD、热重分析、动力学机制分析和 SEM 对其进行了表征。

1.1.2 $Mg(OH)_2$ 阻燃剂的表面改性及其应用

Tong, Chen^[7] 等人将氢氧化镁应用于 TPO 屋面防水膜、电线和电缆护套中, 研究了氢氧化镁粒子特征对阻燃化合物性能的影响, 例如, 流变学及加工特性, 物理力学性质及电学性能。

钙、硬脂酸镁和硬脂酸锌, 以干法对氢氧化镁和碳酸钙进行了表面包覆工作。通过漫反射傅立叶变换红外光谱法和热分析法对包覆反应的过程进行了监测, X 射线衍射和 X 射线光电子能谱对被包覆的填料进行了检测。实验结果表明: 硬脂酸对碳酸钙产生的包覆面积最佳, 而对氢氧化镁最差; 在硬脂酸盐中, 硬脂酸锌对填料的包覆面积最佳, 而硬脂酸钙最差。

Weil E D^[9] 等人发现 $Mg(OH)_2$ 单独加入到聚丙烯材料中, 不能起到很好的阻燃作用, 但加入三聚氰胺可以减少燃烧时间, 完全满足材料的 UL94V-2 级。但燃烧融滴仍然存在, 故不能达到 UL94V-0 级。接着, 发现加入 1% 的酚醛和三聚氰胺, 可以达到 UL94V-0 级。根据柔韧性组成的要求, $Mg(OH)_2$ 的加入量可降低至 30%~50%。而酚醛起了大于聚丙烯熔点的尺寸效应, 一些热现象表明可能产生了酚醛-凝胶镁砂。

MOLESKY F^[10] 等人综述了使用 3 种不同类型的 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 的软质 PVC 体系。将其 (Smoke values) 烟值进行了对比, 在前两种体系中, $Mg(OH)_2$ 的烟值比 $Al(OH)_3$ 好; 在第 3 种体系中, $Al(OH)_3$ 的烟值比 $Mg(OH)_2$ 好。然而, 第 3 种体系使用的 $Al(OH)_3$ 表面积很高, 这表明消烟既可能是上述阻燃剂类型起作用, 也可能是表面积起作用。

1.2 日本

1.2.1 特殊形貌 $Mg(OH)_2$ 的合成与表面改性

日本协和化学工业公司^[14] 也是世界上较大的生产 $Mg(OH)_2$ 阻燃剂的公司, 该公司自 1973 年开始研究晶粒大、比表面积小的 $Mg(OH)_2$, 1975 年研究成功, 1978 年正式工业化生产。1985 年该公司又开发出了纤维状和薄片状结晶的 $Mg(OH)_2$, 纤维状粒子直径为 0.2~0.5 μm , 长度达到 20 μm , 该粒子与玻璃纤维和滑石一样具有增强性, 可大大提高树脂的抗冲击强度; 薄片状粒子由于与树脂易混容, 因而混炼和加工性好, 该粒子除有阻燃作用外, 还有补强性。

Nakanishi, Keita^[11] 等通过饱和羧酸

$C_nH_{2n+1}CO_2H$ ($n \geq 2$) 的镁盐料浆中的 MgO 水解和羧酸金属盐的选择性表面处理, 制得了具有高分散性和理想粒径的阻燃型氢氧化镁。 MgO 料渣和丙酸 (1) 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 24 h 制得了 $Mg(OH)_2$ 料浆, 用油酸钠进行改性得到表面处理的 $Mg(OH)_2$, 然后和醋酸乙酯混合塑形得到薄片状 $Mg(OH)_2$ 产物。

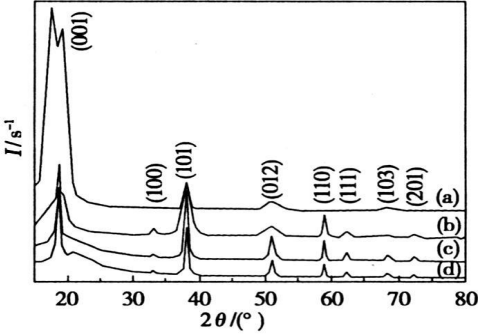
Takemura, Kazuki^[12] 等通过湿法或干法混合 100 份 $Mg(OH)_2$ 和 0.5 ~ 20 份硼酸或硼酸盐制得了表面覆有硼酸或硼酸盐的氢氧化镁化合物 (平均粒径 $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$)。样品制备方法: 将 180 g $Mg(OH)_2$ (二次粒子平均粒径 $0.7\text{ }\mu\text{m}$; BET 表面积 $7.0\text{ m}^2/\text{g}$) 添加到 1L 20 g/L 的硼酸水溶液中搅拌, 得到的料浆在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 5 h, 然后用研钵研磨, 制得了氢氧化镁。检测结果表明, 该化合物的分解温度为 $389\text{ }^\circ\text{C}$, 最高分解温度达 $449\text{ }^\circ\text{C}$, 表层组成与平均组成的元素比值 (B/Mg) 分别为 0.45, 0.11。

Takenaga, Yasuyuki^[13] 等在相对湿度为 40%, 含 CO_2 体积分数为 5% 的 1 个大气压下, 将 $Mg(OH)_2$ (直径为 $25\text{ }\mu\text{m}$, 白度为 70.21) 装于容器中, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 得到表面涂层的 $Mg(OH)_2$ (白度为 72.84) 颗粒。将该颗粒 65 份与 35 份甲基丙烯酸甲酯在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下挤压成形 60 min, 得到白度为 59.5、挠曲强度为 5.0 kg/mm^2 、氧指数为 26.0 的试样。

Liang Changhao^[14] 等人利用脉冲一激光切除浸泡在去离子水或表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS) 水溶液中的镁片, 合成了呈现多蛀孔状、管状、棒状或薄片状形貌的纳米超细氢氧化镁石, 并通过 XRD, TEM 和 EDS 研究了 $Mg(OH)_2$ 纳米产物。在最初激光激发反应淬火过程和并发表面活性剂引导生长的基础上, 提出了纳米结构 $Mg(OH)_2$ 可能的合成机理。图 1 为在不同浓度 SDS 溶液中得到的产品的 X-ray 粉体衍射光谱; 图 2 为在不同浓度 SDS 溶液中制得的 $Mg(OH)_2$ 晶体的低放大倍数 TEM 图片; 图 3 为不同形貌的 $Mg(OH)_2$ 纳米晶体的高分辨率 TEM 图片。

1.2.2 $Mg(OH)_2$ 阻燃剂的应用

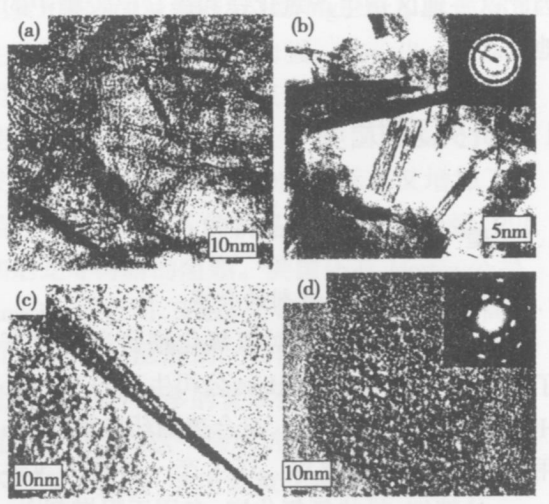
Kanzawa, Yoshihiro^[15] 等在 $Mg(OH)_2$ 颗粒上



(a) 去离子水; (b) 0.001 mol SDS 溶液; (c) 0.01 mol SDS 溶液; (d) 0.05 mol SDS 溶液。

图 1 利用脉冲一激光切除镁片得到的产品的 X-ray 粉体衍射光谱

Fig. 1 XRD patterns of the products prepared by pulsed-laser ablation of an Mg sheet in: (a) deionized water (b) 0.001 mol SDS solution (c) 0.01 mol SDS solution (d) 0.05 mol SDS solution

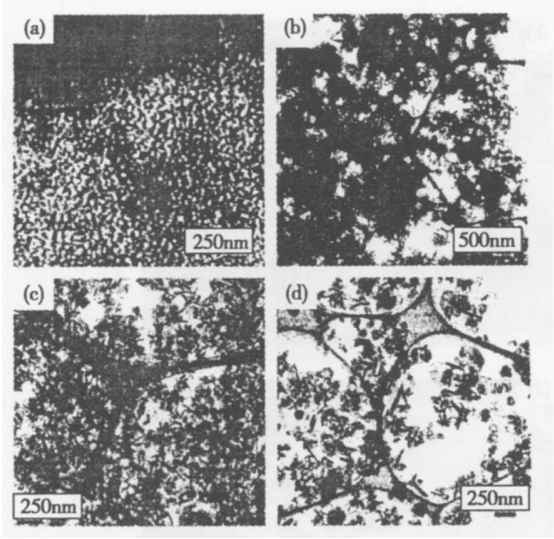


(a) 去离子水; (b) 0.001 mol SDS 溶液; (c) 0.01 mol SDS 溶液; (d) 0.05 mol SDS 溶液

图 2 利用脉冲一激光切除镁片制得的 $Mg(OH)_2$ 纳米晶体的低放大倍数 TEM 图片

Fig. 2 TEM images with a low-magnification of $Mg(OH)_2$ nanocrystals prepared by pulsed-laser ablation of an Mg sheet in: (a) deionized water (b) 0.001 mol SDS solution (c) 0.01 mol SDS solution (d) 0.05 mol SDS solution

涂上橡胶聚合物, 将 100 份该颗粒与 2 份硬脂酸钠和 5 份天然胶乳混合, 干燥得到的优良阻燃剂, 添加到聚乙烯中。



(a) 去离子水; (b) 0.001 mol SDS 溶液; (c) 0.01 mol SDS 溶液; (d) 0.05 mol SDS 溶液

图 3 利用脉冲—激光切除镁片合成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米晶体的高放大倍数 TEM 图片

Fig. 3 TEM images with a high-magnification of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocrystals prepared by pulsed-laser ablation of an Mg sheet in (a) deionized water (b) 0.001 mol SDS solution (c) 0.01 mol SDS solution (d) 0.05 mol SDS solution

Tawara, Yukinori^[16] 等利用卤水和石灰乳制得氢氧化镁(含水分 45%), 与 1 g 油酸钠, 1 g 油酸镁和 1% 的硬脂酸钙混匀, 在 120 °C 干燥 24 小时, 研磨成粉末。与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 湿滤饼和表面处理剂混合料浆处理、干燥、研磨方法相比较, 该法过程简单, 产生的废水少。

UESUGIM^[17] 等将 50~250 份饱和脂肪酸处理过的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 混合加入到 100 份树脂或橡胶中, 制得树脂复合物, 其拉伸强度为 11.9 MPa。

1.3 欧 洲

1.3.1 特殊形貌氢氧化镁阻燃剂的合成

Henrist, C^[18] 等人研究了合成参数对稀溶液介质中的氢氧化镁纳米颗粒形貌的影响, 着重研究了片状、纳米和团聚粉体的制备。并通过颗粒大小分配、晶体习性、形貌和在水中重新分散的能力对粉体进行表征。

氢氧化镁样品的合成与反应条件列于表 1 中。图 4 为各样品的 SEM 显微图。

表 1 不同样品的合成与反应条件

Table 1 Synthesis and reaction conditions of the different samples

样品	镁盐	碱	$t/^\circ\text{C}$
1	MgCl_2	NaOH	60
2	MgCl_2	NH_4OH	60
3	MgCl_2	NH_4OH	25
4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	NH_4OH	25
5	MgSO_4	NH_4OH	25
6	MgCl_2	NH_4OH	10
7	MgCl_2	NH_4OH	47

表 2 图像分析确定平均粒径大小

Table 2 Mean particle size determined by image analysis

样品	温度/ $^\circ\text{C}$	大小/ nm
6	10	341
3	25	360
7	47	218
2	60	302

图 5、6 和表 2 表明: 在合理的陈化时间内, 为了得到单一的片状产物, 其合成应在 25~50 °C 范围内进行。

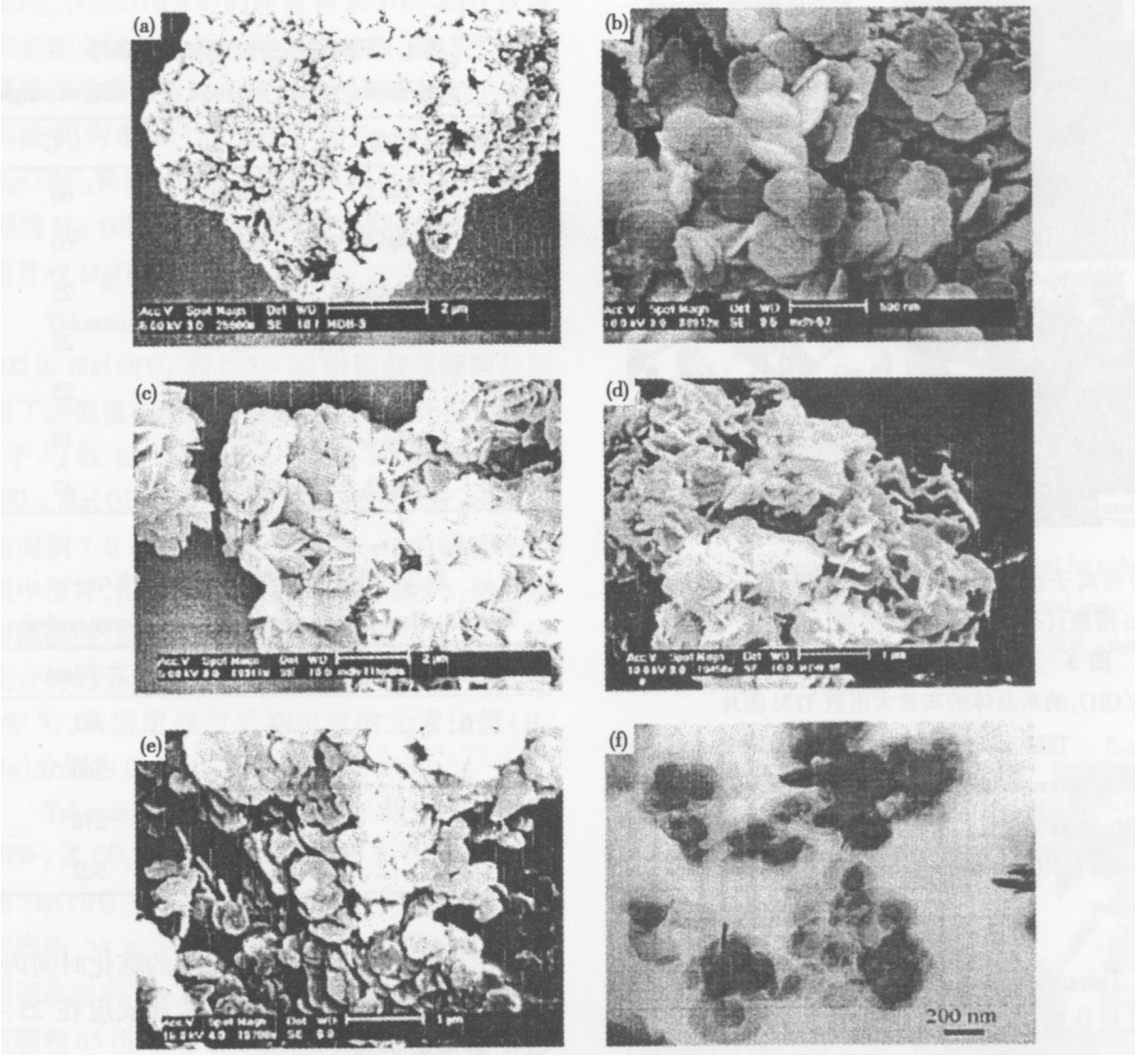
由图 7 观察到, 两曲线是相互对称的, 并且在大小和特殊表面上的主要变化趋势在水热处理的前 2 天内就完成了, 即最佳水热时间为 2 天。

从图 8 曲线(b) 中衍射峰强度的明显增大可以看出晶体生长完整; 此外, 在(b) 曲线中衍射面[001] 和[110] 之间的衍射强度比值, 明显的定位效应归因于有较大宽高比的粒子。

Bach, Juergen^[19] 等人提出了粒径大小分布均匀的球形或精细片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生产方法, 得到的产品纯度达 99% 以上。

1.3.2 氢氧化镁阻燃剂的表面改性研究

欧洲在氢氧化镁阻燃剂改性研究方面也作了大量的工作。Rothon, Roger Norman^[20] 等人通过煅烧工业原料 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 得到 BET 表面积 3~10 m^2/g 的 MgO , MgO 催化水解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 再通过研磨得到特殊形貌 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。



(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 样品 4; (e) 样品 5; (f) 样品 3 的 TEM 显微图

图 4 样品的 SEM 和 TEM 显微图

Fig 4 SEM images of (a) sample 1 (b) sample 2 (c) sample 3 (d) sample 4 (e) sample 5 and (f) TEM images of sample 3

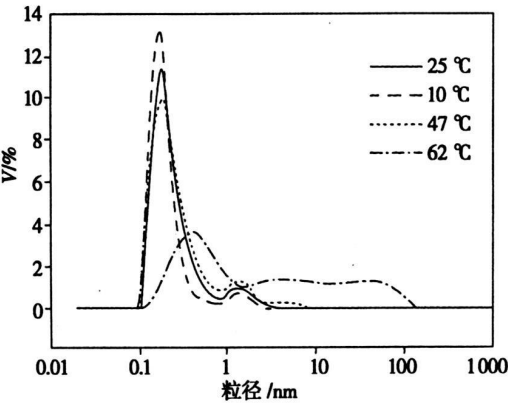
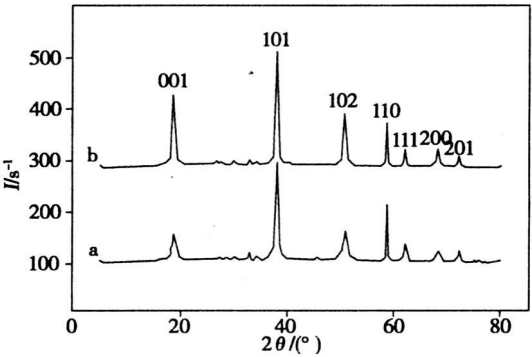


图 5 粒径大小在水中的分布: 合成温度的影响

Fig 5 Particle size distribution in water; effect of synthetic temperature



(a) 样品 2, $I_{001}/I_{110}=0.51$; (b) 样品 3, $I_{001}/I_{110}=1.6$

图 6 样品的 XRD 图谱

Fig 6 XRD patterns of (a) sample 2, $I_{001}/I_{110}=0.51$ and (b) sample 3, $I_{001}/I_{110}=1.6$

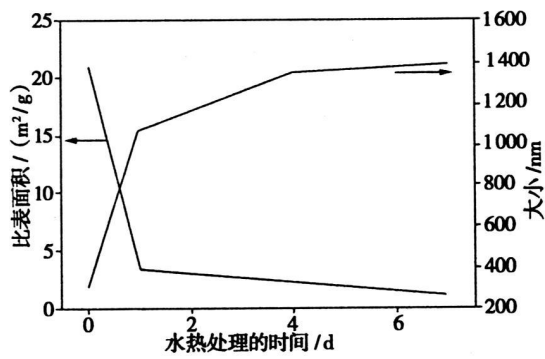
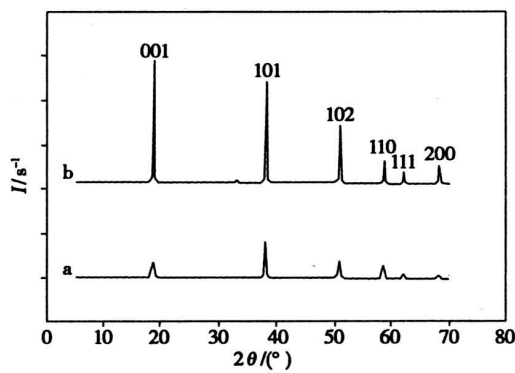


图 7 水热处理时间(几天内)对粉体粒径大小和比表面积的影响

Fig. 7 Effects of hydrothermal treatment time (in days) on the particle size and specific area of the powder



a 未处理, $I_{001}/I_{110}=1.26$; b 水热处理 7 d 后, $I_{001}/I_{110}=5.02$.

图 8 样品 3 的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns of sample 3 (a) untreated, $I_{001}/I_{110}=1.26$, (b) hydrothermal treatment for 7 days, $I_{001}/I_{110}=5.02$

其具体步骤如下:

(i) 煅烧镁原料得到 BET 表面积为 $3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ (可取值为 $3 \sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$)的 MgO ;

(ii) 催化水解 MgO 形成 BET 表面积为 $3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒, 水解阶段要求在 $60 \sim 99 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下, 反应器中每 1 L 水反应 $50 \sim 300 \text{ g}$ MgO , 水解时间至少 10 h, 最佳时间为 15 h;

(iii) 用 200 目微分标准筛筛分水解产物;

(iv) 过滤洗涤粒状水解产物并重新配成料浆;

(v) 研磨(最好是湿法研磨)使生成平均粒径(D_{50})为 $0.3 \sim 1.9 \text{ }\mu\text{m}$ 和 BET 表面积为 $13 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 料浆;

(vi) 干燥并研磨料浆制得 BET 表面积为 $13 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 和平均粒径(D_{50})为 $0.3 \sim 1.9 \text{ }\mu\text{m}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微粒。

再将上述氢氧化镁产品在特定条件下进行煅烧, 生成的氧化镁水解制得了特殊氢氧化镁粒子, 其 BET 表面积为 $14 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒径(D_{50})为 $1.16 \text{ }\mu\text{m}$ 。

表 3 比较了样品 1 的产品与原料, 并阐明了本发明的特殊氢氧化镁提高了聚合物的性质。

Metzemacher, Hans Dieter^[21] 等人利用液体乙烯-丙烯共聚物和提高聚烯烃稳定性的 EPDM (三元乙丙橡胶) 对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行表面处理, 得到改良型阻燃剂, 其试验测定数据如表 4~7。

表 3 样品 1 的产品与原料的性质与性能对比

Table 3 Comparison of the properties and qualities between sample 1 and its feedstock

氢氧化镁	比表面积/ m^2/g	粒径大小 $D_{50}/\mu\text{m}$	拉伸强度/ MPa	伸长率/ $\%$	氧指数/ $\%$
最优化工艺(样品 1 过程中的原料)	14	4.2	12.4	140	34
样品 1 的产品	18	0.8	17.1	151	34

1.3.3 氢氧化镁阻燃剂的应用

Holloway, L. R.^[22] 等人对比研究了 EVA 共聚物与氢氧化镁在两种 EVA 共聚物中的性能。研究表明: 低乙烯 EVA 能容纳比高乙烯 EVA

更高的氢氧化镁填料量; 另一方面, 后者表现出更高的拉伸强度和冲击强度; 与 EPDM 相比, EVA 达到相同 OI 值所需填料量较少。

表 4 未处理的 $Mg(OH)_2$ 和对比样品/ 样品力学性能对比

Table 4 Comparison of the mechanical properties between untreated $Mg(OH)_2$ and referential sample

力学性能	未处理的 $Mg(OH)_2$	对比样品/ 样品									
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8
拉伸强度 (根据 DIN53 455(N/mm^2))	20.0	16.1	21.5	29.0	26.0	27.0	20.0	19.6	18.5	20.0	26.0
伸长率 (根据 DIN53 455(m/m))	0.03	0.15	0.03	0.24	0.16	0.05	0.06	0.06	0.06	0.16	0.09
冲击强度 (根据 DIN53 455(kJ/m^2))	7.5	55.0	6.5			42.0		52.0			
UL94(样品直径 3 mm)	V0	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0

表 5 未处理的 $Mg(OH)_2$ 和对比样品/ 样品力学性能对比

Table 5 Comparison of the mechanical properties between untreated $Mg(OH)_2$ and referential sample

力学性能	未处理的 $Mg(OH)_2$	样品 9
拉伸强度(根据 DIN53 455(N/mm^2))	22	36
伸长率(根据 DIN53 455(m/m))	0.03	0.1
冲击强度(根据 DIN53 455(kJ/m^2))	7.5	
UL94(样品直径 3 mm)	V1	V0
UL94(样品直径 1.6 mm)		V1

表 6 OL-107 和对比样品/ 样品力学性能对比

Table 6 Comparison of the mechanical properties between OL-107 and referential sample

力学性能	OL-107	对比 样品	样品							
			10	11	12	13	14	15	16	17
拉伸强度(根据 DIN53 455(N/mm^2))	10	10.5	16	18	16	19	14	18	18.5	13
伸长率(根据 DIN53 455(m/m))	0.5	0.36	0.15	0.26	0.1	0.13	0.45	0.15	0.25	0.5
UL94(样品直径 3 mm)	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
UL94(样品直径 2 mm)		V-2	V-0	V-1	V-0	V-2	V-0	V-0	V-2	V-2
LOI	45									

表 7 OL-107 和对比样品/ 样品力学性能对比

Table 7 Comparison of the mechanical properties between OL-107 and referential sample

力学性能	OL-107	对比 样品	样品				
			18	19	20	21	22
拉伸强度(根据 DIN53 455(N/mm^2))	12	3.8	16.4	15	12.1	10.9	12.0
伸长率(根据 DIN53 455(m/m))	0.08	0.04	0.16	0.1	0.21	0.15	0.11
UL94(样品直径 3 mm)		V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94(样品直径 2 mm)	35.7		V-2	V-1	V-1	V-1	V-0
LOI		35.9					

2 总 结

阻燃剂用氢氧化镁,除通用品种外,各种特殊、复配型新产品不断出现,应用领域持续拓展;尤其是电线电缆用高性能氢氧化镁阻燃剂,更是受到重视。研究发现,在添加量不变的情况下,氢氧化镁与氢氧化铝复配使用可相互补充,具有较佳的阻燃协同效应,其阻燃消烟性能比单独使用效果要更好^[4]。

由于氢氧化镁用量对聚合物材料机械性能的影响对它的形貌有很大的依赖性,阻燃效果更好是纤维状或片状结晶氢氧化镁。特殊形貌氢氧化镁阻燃剂粒度的超细化、表面改性处理和协同复合技术的研究是阻燃剂应用领域中比较热门的课题。国外学者在氢氧化镁阻燃剂表面改性及其应用方面作了大量的研究工作,改性后的氢氧化镁,改善颗粒表面的结构和性能,氢氧化镁能以均匀状态分散于聚合物基体中,不但增进氢氧化镁颗粒与聚合物基材的相容性,而且避免团聚现象的发生,氢氧化镁与聚合物基体间作用力相对提高。因此,加入到聚合物中分散性高,与聚合物的相容性好,具有更好的机械性能(如抗张强度、弯曲强度和弯曲模数等)。

随着国外工业的迅速发展,各生产厂家对阻燃添加剂尤其是对环境友好的无机阻燃剂氢氧化镁的需求也日益增长,发达国家纷纷投入巨资进行研究开发,国际合作频频开展^[23-29],通过试验研究与生产厂家的合作,将会推动氢氧化镁阻燃剂改性研究的进展,进一步推动各国工业的发展。

参考文献:

- [1] 刘兆平,杨永会,攀唯镭,等.特殊晶形貌的氢氧化镁阻燃剂的研制[J].化学世界,2002,(11):612-614
- [2] 贾修伟.纳米阻燃材料[M].北京:化学工业出版社,2005:209-210.
- [3] 陈宗蓟.氢氧化镁阻燃剂的开发及应用[J].化工物资,1996,(4):27-30.
- [4] 由婷,赵伟,樊唯镭,等.特殊形貌氢氧化镁阻燃剂的研究与应用[J].精细与专用化学品,2006,(4):17-19.
- [5] 郭如新.美国氧化镁氢氧化镁生产现状及研发动向[J].

苏盐科技,2005,(3):8-10.

- [6] Chang Ming-Jen, Jiang George J., Yang Wei-Ta, et al Synthesis and study of $Mg(OH)_2$ /polyolefin nanocomposite[J]. Polymer Preprints(American Society, Division of Polymer Chemistry), 2005, 46(2):821-822.
- [7] Tong, Chen. Magnesium hydroxide for flame retardant polyolefin performance compound[C]//Society of Petroleum Engineers. International conference on Polyolefins 2005: The Challenges of Globalization, 2006:708-720.
- [8] Gilbert M., Petrakakul P., Mathieson I. Characterisation of stearate/stearic acid coated fillers[J]. MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2001, 17(11): 1472-1478.
- [9] Weil E D., Lewin M., Lin H S. Enhanced flame retardancy of polypropylene with magnesium hydroxide, melamine and novolac[J]. JOURNAL OF FIRE SCIENCES, 1998, 16(5): 383-404.
- [10] Molesky F., Schultz R., Midgett S., et al Smoke Reduction for flexible PVC-high surface-area-alumina trihydrate vs magnesium hydroxide[J]. JOURNAL OF VINYL & ADDITIVE TECHNOLOGY, 1995, 1(3): 159-161.
- [11] Nakanishi Keita, Yamoto Isao. Manufacture of magnesium hydroxide for thermoplastic fireproofing agents[P]. Japan Patent: JP63277511, 1988.
- [12] Takemura Kazuki, Mizoe Toshiyuki, et al Boric acid-treated magnesium hydroxide compositions with high dehydration starting temperature for use as fillers and flame retardants in polymer compositions and their manufacture[P]. Japan Patent: JP 10183009, 1998.
- [13] Takenaga Yasuyuki, Nishiyama Masao, Sano Satoshi, et al Magnesium hydroxide-containing flame retardant resin compositions with good discoloration resistance[P]. Japan Patent: JP01203248, 1989.
- [14] Liang Changhao, Takeshi Sasaki, Yoshiki Shimizu, et al Pulsed-laser ablation of Mg in liquids surfactant-directing nanoparticle assembly for magnesium hydroxide nanostructures[J]. Chemical Physics Letters. 2004,(389): 58-63.
- [15] Kanzawa Yoshihiro, Shimizu Ryoichi, Kamei Yasuhisa, et al Rubber-coated magnesium hydroxide granules for fireproofing of thermoplastics[P]. Japan Patent: JP02293316, 1990.
- [16] Tawara Yukinori, Fujikawa Toshitaka, Yoshimi Kimio, et al. Manufacture of surface-treated Magnesium hydroxide for flame retardant resins[P]. Japan Patent: JP63103823, 1988.
- [17] UESUGI M., TACHIKAWA A. T. Surface-treated magnesium hydroxide for flame retardant resin composition is obtained by Surface Treating magnesium hydroxide by preset amount fatty amine[P]. Japan Patent: JP2006111678, 2006.
- [18] Henrist C., Mathieu J. P., Vogels C., et al Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticules precipitated in dilute aqueous solution[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 249(1-2): 321-330.

[19] Bach Juergen, Kaps Stephan, Scherz-berg Heinz. Production of magnesium hydroxide with defined particle size and particle shape[P]. Geman Patent; DE10304314A 1, 2004.

[20] Rothon Roger Noman, Ryder Adrian Michael, Bourke Anthony Gerard. Particular magnesium hydroxide as flame—retarding additive for polymers[P]. Europe Patent; EP 568448, 1993.

[21] Metzemacher Hans Dieter, Seeling Rainer. Surface modified flame-retardant fillers, their preparation, and use in polyolefins [P]. Europe Patent; EP426196, 1991.

[22] Holloway, L. R. Application of magnesium hydroxide as a flame retardant and smoke suppressant in elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61(2): 186—193.

[23] 姜玉芝, 韩跃新, 印万忠, 等. 纤维状氢氧化镁阻燃剂研究现状与展望[J]. 有色矿冶, 2005, (7): 71—72.

[24] 向兰, 吴会军, 金永成, 等. 阻燃型氢氧化镁制备技术评述[J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(5): 1—4.

[25] 杨华明, 周灿伟, 李云龙, 等. 氢氧化镁阻燃剂的现状和发展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004, (5): 81—84.

Research Status of Magnesium Hydroxide Flame Retardant Abroad

Ji Lian-min^{1' 2}, Li Li-juan¹, Li Bin-kai^{1' 2}, NIE Feng¹, ZENG Zhong-min¹
 (1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*
 2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China*)

Abstract: A review on the development survey, research status and developing trend of the magnesium hydroxide flame retardant in America, Japan and European Communities was presented in this paper. The achievements made by foreign researchers and developing direction on the research of magnesium hydroxide flame retardant in recent 20 years were introduced. The problems to be vitally solved in the application of it, such as grain ultra-fining, surface modification and compounding technology are put forward. And the prospect of the magnesium hydroxide flame retardant is proposed.

Key words: Magnesium hydroxide; Flame retardant; Research status