

以碱式氯化镁为前驱体制备棒状氢氧化镁阻燃剂

张 波^{1,2}, 李丽娟¹, 聂 峰¹, 曾忠民¹, 宋富根¹, 姬连敏¹,
刘志启^{1,2}, 贾旭宏^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:氢氧化镁作为一种阻燃剂, 由于其无毒无味、绿色环保及高效阻燃性而受到全球的广泛关注。棒状氢氧化镁由于其特殊的形貌, 在添加到材料中后有助于改善材料的轴向应力。介绍了一种以碱式氯化镁为前驱体制备棒状氢氧化镁的方法, 并对制备的棒状氢氧化镁进行了物理性能表征。
关键词:氢氧化镁; 制备; 棒状; 阻燃剂
中图分类号: TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2010)02-0037-04

引 言

氢氧化镁作为一种绿色环保的阻燃剂产品, 具有阻燃、消烟、阻滴和填充等多重功能日益受到人们的青睐^[1-3]。不同形貌的氢氧化镁产品具有不同的特性和用途, 普通氢氧化镁多为无定形, 表面带有正电, 颗粒之间具有很强的凝聚成团性, 颗粒之间趋向于二次团聚, 添加到高分子材料中后分散性很差^[4]。因此, 如何控制氢氧化镁颗粒的形貌成为了解决这个问题的关键。

六角片状氢氧化镁在高分子材料中容易相互紧密重叠, 在高温条件下可以生成致密的吸附于燃烧物表面的氧化镁陶瓷膜, 从而隔断燃烧材料与空气的联系, 阻燃效率非常高。纤维状的氢氧化镁可以改善高分子材料的耐冲击性能, 并且有助于改善阻燃高聚物产品成型后外观。棒状氢氧化镁则是制备棒状纳米氧化镁电子器件的前驱体, 将针状或棒状氢氧化镁添加

到合成纤维中后, 可以实现材料中的有序排列, 从而显著地提高纤维材料的轴向应力^[5]。目前, 特殊形貌氢氧化镁的研究已经成为当今世界的一个热门课题, 本文着重探讨的是一种以碱式氯化镁为前驱体制备棒状氢氧化镁的方法。

1 实验材料与方法

1.1 试剂及主要仪器

试剂: 氯化镁, 柴达木盆地盐湖产, 将结块的氯化镁固体破碎后用去离子水加热搅拌溶解, 最后经抽滤净化得到氯化镁溶液; 氧化镁, 优级纯, 德国 E Merck 公司制造; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司制造; 有机转化剂 E 自制。

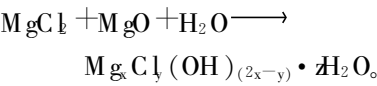
仪器: HH-4 型数显恒温水浴锅, 常州国华电器有限公司制造; DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科技有限公司制造;

收稿日期: 2009-11-18; 修回日期: 2010-03-23
基金项目: 中国科学院研究生科技创新资助项目 (2008-34)
作者简介: 张 波 (1984-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为无机阻燃剂。
通信作者: 李丽娟, E-mail: lilf@isl.ac.cn
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2XZ-2型旋片式真空泵,北京中兴伟业仪器有限公司制造;CS-2型磁动力驱动高压釜,威海化工机械有限公司制造;JSM 6390型低真空扫描电子显微镜,日本电子株式会社(JEOL)制造;Xpert Pro XRD,荷兰帕纳科公司制造。

1.2 碱式氯化镁的制备

取 3 mol/L 和 5 mol/L 的氯化镁溶液各 500 mL,将其置于恒温水浴锅中。水浴温度 70℃,搅拌速度 500 r/min。在此反应条件下,缓慢加入氧化镁粉末。氧化镁添加量为 0.1 g/次,直至反应料浆浊白而不再变澄清为止,继续搅拌约 1 h后,至料浆变成黏稠状态,停止搅拌。将料浆取出置于室温下陈化,陈化时间分别为 24 h、48 h、64 h 和 7 d。经过上述时间的静置之后,先抽干为滤饼。因碱式氯化镁溶于水,故而先只加入少量去离子水进行洗涤。利用氯化镁溶解于乙醇而碱式氯化镁则不溶的特性^[6],将该滤饼重新加入到无水乙醇中搅拌成料浆,并再次进行抽滤除去氯化镁。根据以往文献介绍,如果温度较高,碱式氯化镁中的结晶水将完全丧失^[7]。而相关文献以碱式氯化镁为前驱体制备棒状氢氧化镁的机理探讨中认为,在高温高压条件下碱式氯化镁中所带结晶水会提供出 OH⁻用以取代碱式氯化镁中的 Cl⁻,从而生成氢氧化镁^[8-10]。所以在干燥过程中若是脱去碱式氯化镁中的结晶水,以碱式氯化镁为前驱体制备棒状氢氧化镁就无法实现。因此干燥过程需要在较低温度下进行,本实验中采用的碱式氯化镁干燥温度为 50℃,干燥时间 120 h。碱式氯化镁反应方程式:



1.3 棒状氢氧化镁的制备

将上述实验阶段所得碱式氯化镁研磨粉碎,过 350 目筛,取 80 g 粉末置于高压反应釜中,加入 500 mL 自制有机转化剂 E。依据前人工作经验,制备棒状氢氧化镁较为合适的反应温度为 180℃^[11]。作者认为,在高温高压条件下,转化剂 E 可以在所生成的氢氧化镁粒子的表面产生某种络合,对所生成的氢氧化镁晶体

生长产生相当大的阻力,从而阻碍其朝着六角片状方向生长。如果反应温度过低,碱式氯化镁中所带的结晶水将无法取代氯离子从而生成碱式氯化镁。如果反应温度过高,所用有机转化剂 E 会分解或碳化而失去其本身保障所得产物为棒状的能力;并且在此过程中会产生杂质,对所得氢氧化镁的纯度及白度等产生不良影响。同时,反应温度会对所得氢氧化镁粒子周围的流体粘度产生影响,也势必影响到氢氧化镁晶体生长时的阻力及所得产物形貌。因此,选择在 180℃,搅拌速率 700 r/min 下,分别水热反应 2 h、4 h 和 6 h 冷却后取出,120℃干燥 5 h 即得棒状氢氧化镁产品。

2 结果与讨论

2.1 棒状氢氧化镁的结构表征

图 1 为在水热温度 180℃、水热时间 2 h 条件下,以碱式氯化镁晶须为前驱体制备的产品的 XRD 分析图。由该分析结果计算得到的晶格常数与氢氧化镁晶体相关标准数值非常吻合,对照标准图谱可知所得到的产品是氢氧化镁。其中的每一个衍射峰均对应氢氧化镁晶体中的一个晶胞参数,从图中可以看出,001 面的信号是最强的,其次是 101 面。这表明该产物的晶体可能主要沿着 001 和 101 面生长。

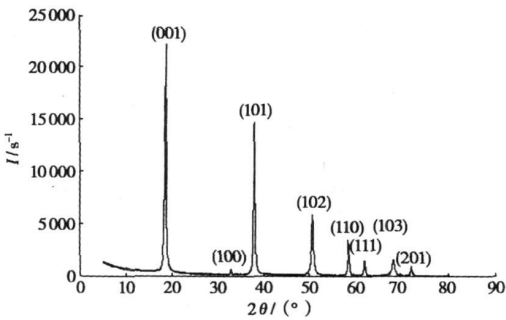


图 1 样品的 XRD 分析图
Fig. 1 XRD pattern of the sample

2.2 反应条件对形貌的影响

1)氯化镁溶液浓度的影响 本实验以碱

式氯化镁为前驱体制备棒状氢氧化镁,所以碱式氯化镁晶须形貌的好坏直接影响后续制备的棒状氢氧化镁产品的质量^[12]。以过低浓度的氯化镁制备碱式氯化镁晶须从产业化角度考虑产率太低,故而本实验采用的氯化镁浓度为 3 mol/L 以上。而 5 mol/L 是 70 ℃ 水浴温度下所能达到的较高氯化镁浓度。因此本实验的合成选择在氯化镁浓度为 3 mol/L 至 5 mol/L 之间进行。

水浴温度 70 ℃,陈化时间 64 h 的条件下,分别用 3 mol/L 和 5 mol/L 的氯化镁溶液反应制备碱式氯化镁晶须。由图 2 和图 3 的电镜分

析照片可以看出,由 3 mol/L 的氯化镁溶液反应生成的碱式氯化镁晶须长短不一,粗细各异,而且晶须的边缘粗糙,极不规整。5 mol/L 的氯化镁反应生成的碱式氯化镁晶须长短较为一致,粗细较为均匀,且晶须的边缘也非常光滑。造成该结果差异的可能是在高浓度 Mg^{2+} 的反应环境下,碱式氯化镁晶须的生长驱动力更大,更有利于反应生成形貌规则、完整、光滑的碱式氯化镁晶须。

由该分析结果可知,由 5 mol/L 的氯化镁溶液反应制得的碱式氯化镁晶须更适合制备棒状氢氧化镁阻燃剂。

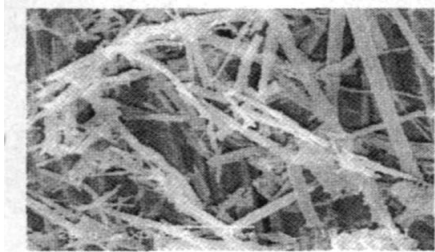


图 2 用 3 mol/L 氯化镁制备的样品的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of the sample
(prepared with 3 mol/L magnesium chloride)

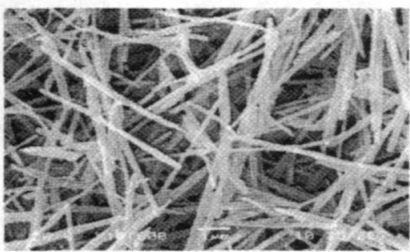


图 3 用 5 mol/L 氯化镁制备的样品的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of the sample
(prepared with 5 mol/L magnesium chloride)

2)制备碱式氯化镁后陈化时间的影响 反应后生成的碱式氯化镁并不会立刻转变为晶须形貌,而是有一个逐渐生长的过程。为了比较陈化时间对制备碱式氯化镁晶须形貌的影响,分别将反应后的碱式氯化镁料浆在室温下静置陈化 24 h、48 h、64 h 和 7 d。经图 4、5、6 比较后发现,陈化 24 h 和 48 h 所得的碱式氯化镁晶须生长不完整,残缺不全。而经 64 h 和 7 d 陈化时间

得到的碱式氯化镁晶须完整,且两者效果相同。因此,可以推测,在氯化镁和氧化镁反应生成碱式氯化镁的初始阶段,碱式氯化镁并非立刻生长成晶须状。碱式氯化镁晶须应该是缓慢而逐渐生长的过程,经历 64 h 以上方可生长完全。因此,为了制得形貌较为规整的碱式氯化镁晶须以制备良好形貌的棒状氢氧化镁阻燃剂,所使用的碱式氯化镁料浆至少需要陈化 64 h 以上。

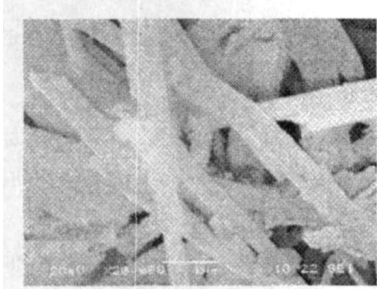


图 4 陈化 24 h 样品的电镜照片
Fig.4 SEM image of the sample
(aging for 24 h)

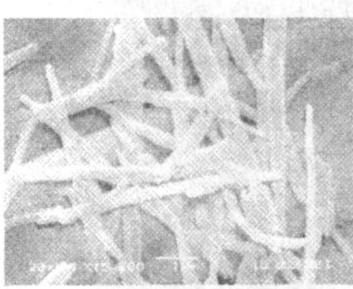


图 5 陈化 48 h 样品的电镜照片
Fig.5 SEM image of the sample
(aging for 48 h)

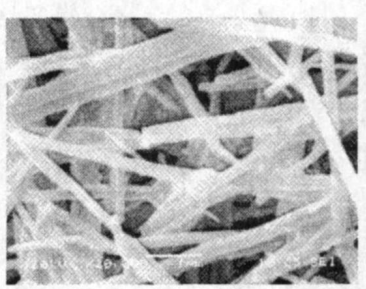


图 6 陈化 64 h 样品的电镜照片
Fig.6 SEM image of the sample
(aging for 64 h)

3) 制备棒状氢氧化镁过程中水热反应时间的影响 高温高压条件下, 所生成的氢氧化镁颗粒的周边反应环境为超临界流体, 黏度非常小, 这使得晶体生长阻力变小, 易使氢氧化镁晶体生长朝着最为本原的六角片状方向发展^[13]。虽然通过选择适当的反应温度可以使得这个趋势变得缓慢, 但是如果反应时间过长, 所得氢氧化镁粒子由棒状朝着片状方向发展的现象非常明显。为了得到形貌较好的棒状氢氧化镁产品, 必须要把反应时间控制在合适的范围内。若是水热时间过短, 则无法反应完全, 转

化率达不到要求; 若是水热时间过长, 则产品的形貌偏向片状方向发展。因此, 本实验的水热反应时间选择在 2 h 至 6 h 之间进行。

由图 7、8、9 电镜照片可以看出, 当水热反应温度同为 180℃, 水热反应时间 6 h 时, 制备的氢氧化镁产物明显已经朝着片状方向发展, 颗粒形貌多数为长片状而非棒状。当反应时间为 2 h 时, 所得氢氧化镁形貌较为符合预期效果, 产品呈棒状且具有立体感。而由图 7、8、9 的电镜分析结果可以得知, 2 h 是一个较为合适的反应时间。

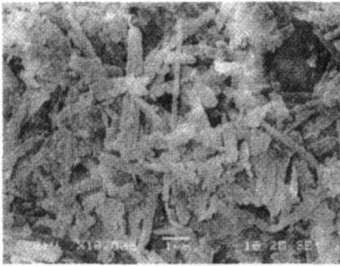


图 7 反应时间 6 h 样品

Fig.7 SEM image of the sample
(reacting for 6 h)

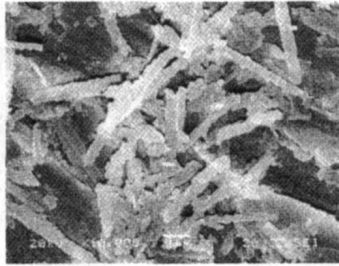


图 8 反应时间 4 h 样品

Fig.8 SEM image of the sample
(reacting for 4 h)

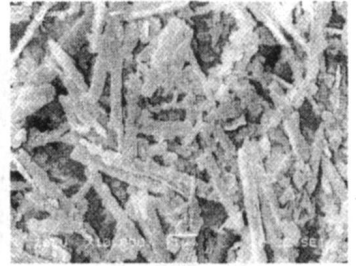


图 9 反应时间 2 h 样品

Fig.9 SEM image of the sample
(reacting for 2 h)

3 结 论

本文探讨的是一种以碱式氯化镁为前驱体, 采用有机转化剂 E 制备出棒状氢氧化镁的方法。虽然该方法仍然处于小型试验阶段, 但是对将来产业化生产棒状氢氧化镁有着很大的借鉴意义, 并且可为之提供技术数据。

目前市场上的氢氧化镁产品从形貌上来说多为六角片状, 而可以在高分子、纤维材料等领域中发挥特殊作用的棒状氢氧化镁产品却非常稀少, 因此该研究前景非常广阔。

参考文献:

- [1] Gui H, Zhang X H. Flame retardant synergism of rubber and $MS(OH)_2$ in EVA composites[J]. *Polymer* 2007, 48 (9): 2537—2541.
- [2] Hamsby P R. Fire retardant fillers for polymers[J]. *International Materials Reviews* 2001, 46(4): 199—210.
- [3] 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, 43(5): 81—84.

- [4] 姜玉芝, 韩跃新, 印万忠. 氢氧化镁晶须制备研究[J]. *矿冶*, 2006, 15(2): 44—47.
- [5] 刘兆平, 杨永会, 攀唯留, 等. 特殊形貌的氢氧化镁阻燃剂的研制[J]. *化学世界*, 2002, 367(11): 612—614.
- [6] 夏树屏, 宋明礼, 王桂芬, 等. 水氯镁石及碱式氧化镁热解过程中某些行为的研究[G]. *盐湖科技资料*, 1981, 30 (1): 136—148.
- [7] 穆小玲, 王宝和. 碱式氯化镁纳米棒的干燥动力学研究[J]. *干燥技术与设备*, 2009, 7(4): 160—163.
- [8] 王伟宁. 针状碱式氯化镁的研制及其结晶性能研究[J]. *广州化工*, 1990, 40(4): 20—23.
- [9] Ding Y, Zhang G T, Wu H, et al. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape and structure via hydrothermal synthesis[J]. *Chem-Mater*, 2001, 13(2): 435—440.
- [10] Li Y D, Sui M, Ding Y. Preparation of $Mg(OH)_2$ nanorods[J]. *Adv Mater* 2000, 12(11): 818—821.
- [11] 吴健松, 吴健柏, 张财花, 等. 有机溶剂微波水热法制备氢氧化镁晶须[J]. *化学工程*, 2006, 34(10): 56—58.
- [12] 李春忠, 古庆山, 程起林, 等. 针状碱式氯化镁的合成及形态分析[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 31(3): 314—318.

(下转第 46 页)

Modified Magnesium Hydroxide in a New γ -type Solvent System

ZHENG Xiao-gang^{1,2}, LI Chang-hong^{1,2}, LI Hai-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 The industrial-grade $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was modified by hydrothermal treatment and mixed surfactant in the water-TEA-TBP solvent system. The results indicated that the modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ has narrow particle size distribution, small particle size and good dispersion. The effect factors on modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$, including the ratio of water, TEA and TBP in the solvent system, concentration of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (mol/L), percentage of MgCl_2 (%), percentage of surfactants(%), temperature of hydrothermal treatment($^{\circ}\text{C}$) and hours of hydrothermal treatment(h), were researched as well.

Key words Magnesium hydroxide; Solvent system; Surfactant; Dispersion

(上接第 40 页)

[13] 郑遗凡, 岳林海, 金达莱, 等. 水热处理氢氧化镁微晶

性质研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(6): 636—340.

Preparation of Rod-like Magnesium Hydroxide Flame Retardant by Basic Magnesium Chloride Precursor

ZHANG BO^{1,2}, LI Li-juan¹, NIE Feng¹, ZENG Zhong-min¹, SONG Fu-gen¹,

JI Lian-min¹, LIU Zhi-qi^{1,2}, JIA Xu-hong^{1,2}

(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 Magnesium hydroxide has caught worldwide attention as a type of non-toxic, odorless, eco-friendly and effective flame retardant. The rod-like magnesium hydroxide with special morphological characteristics can help improve axial stress when added to polymer materials. In the paper, a method was discussed about preparing rod-like magnesium hydroxide flame retardant by basic magnesium chloride precursor. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis results indicated that the magnesium hydroxide materials display rod-like crystal morphology.

Key words Magnesium hydroxide; Preparation; Rod-like; Flame retardant