

硫酸镁一步法制备氢氧化镁阻燃剂

胡章文¹, 王理想¹, 杨保俊², 单承湘²

(1. 安徽工程科技学院生化工程系, 安徽 芜湖 241000; 2. 合肥工业大学化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 实验确定了由硫酸镁一步法制备阻燃型氢氧化镁较适宜的条件为: 表面处理剂添加量 5~10 mL(以制备 5 g 氢氧化镁为基准), 恒温处理时间 3~4 h, 陈化时间 4~6 h. 此工艺条件下, 所制得的氢氧化镁样品 XRD 分析表明, (001) 面对应的衍射峰强度明显高于(101)面, 样品(101)方位的扭歪值 $\eta < 3.0 \times 10^{-3}$, 比表面积 $S_{\text{DET}} < 20 \text{ m}^2/\text{g}$, 颗粒形貌为棒状, 直径为 25~50 nm, 长径比为 8~10, 且分散性好, 样品符合阻燃型氢氧化镁的特殊要求. 该工艺具有流程短、设备简单、操作条件温和(常压、低温操作)、成本低等特点.

关键词: 硫酸镁; 氢氧化镁; 阻燃剂; 一步制法

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)03-0561-05

1 前言

氢氧化镁阻燃剂属于添加型无机阻燃剂, 可广泛应用于聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等塑料、橡胶行业. 由氢氧化镁阻燃的高聚物是一种绿色工程材料, 它的主要优势表现在以下几个方面: 氢氧化镁是一种不产生有害气体、不影响树脂电气绝缘性的无毒阻燃剂; 具有非常好的抑烟作用, 其消烟能力优于氢氧化铝; 其热分解温度为 340 °C, 比氢氧化铝高出 100 °C, 阻燃性能优于氢氧化铝; 氢氧化镁的粒度比较小, 对设备的磨损低, 有利于延长加工设备的使用寿命; 原料易得, 成本低, 市场竞争能力强^[1-3].

虽然氢氧化镁阻燃剂已日益引起人们的重视, 且所报道的氢氧化镁阻燃剂制备工艺在不断改进, 但并没有摆脱常温合成、水热处理、表面改性三步法工艺^[4-7]. 尚存在流程较长、需较高温度和压力、产品产量小、成本高等不足^[8]. 针对上述不足, 本研究以硫酸镁为原料, 用一步法制备阻燃型氢氧化镁^[8], 获得了硫酸镁一步法制备氢氧化镁阻燃剂的较适宜条件.

2 实验

2.1 实验原料

硫酸镁(AR), 氨水(AR), 表面处理剂. 表面处理剂制法为: 配置 10% 的十二烷基苯磺酸钠溶液 100 mL, 加入 5 mL 无水乙醇与 5 mL 辛基酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10)乳化剂, 充分混合均匀待用.

2.2 实验方法

将 25 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 40 mL 蒸馏水中, 加入到 250 mL 搅拌反应器中, 反应器置于超级恒温水浴中,

加入 40 mL 氨水和表面处理剂, 在常压、40 °C 下反应 30 min, 升高温度至 90 °C, 恒温确定时间后(以下称恒温处理时间), 再经冷却、陈化、过滤、洗涤、120 °C 干燥 2 h 得到氢氧化镁样品.

2.3 样品表征

用日本理学公司的 D/max- γ A 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, 波长 $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 衍射速度 6°/min, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$) 分析样品晶体结构, 用北京分析仪器厂 Micromeritics ASAP2000 型比表面积测定仪测定样品的平均比表面积, 用日立 H-800 型透射电子显微镜观察微粒的大小、形貌.

3 结果与讨论

3.1 工艺条件的选择

赵伟等^[4]、任鹏飞等^[5]、向兰等^[9]的研究表明, 经 NaOH 水热改性处理后, 氢氧化镁的特征衍射峰的相对强弱发生变化, 其(001)面对应的衍射峰强度明显高于极性较强的(101)面, 说明碱性水热体系中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的生长方向发生改变, 原先极性较强的(101)面的极性逐渐减弱, 从而使生成的氢氧化镁晶体的表面极性和微观内应力降低, 导致晶体的宏观性质发生明显变化, 如团聚趋势减弱、比表面积下降.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 属六方晶系, 晶体结构属 CdI_2 , 具有层状结构, 其中 OH^- 为六方紧密堆积, 每个单元由 2 层 OH^- 与夹于其间的一层 Mg^{2+} 离子组成, 层间由弱氢键相连. 在表面处理剂和适宜条件下, 某些离子对晶体的 OH^- 显露面(001)起着“屏蔽”作用, 从而限制了生长基元在该晶体界面上的堆积, 即晶体的层间堆积受到限制; 而在晶体的 Mg^{2+} 显露面(101), 这些离子又恰好起着“桥

收稿日期: 2006-07-24, 修回日期: 2006-10-11

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(编号: 2006KJ034A)

作者简介: 胡章文(1969-), 男, 安徽省桐城市人, 硕士, 副教授, 主要从事非金属材料的研究、开发及无机材料的制备, E-mail: ahzhw99@sohu.com.

连”作用,从而促进了生长基元在该晶面上的堆积.这样,晶体的(001)面显露,而(101)面趋向于消失,控制极性较强的(101)面的生长,降低晶粒间的二次团聚,可提高氢氧化镁产品在聚合物中的分散性、相容性.本工作以氢氧化镁样品XRD的(101)与(001)面的相对强弱作为判定指标,选择制备氢氧化镁阻燃剂较适宜的工艺条件.

3.1.1 表面处理剂添加量对产物结构的影响

不同表面处理剂添加量时(恒温处理时间3 h,陈化时间4 h)所制备的样品的XRD谱如图1所示,对应的(001)与(101)面衍射峰相对强度之比如表1所示.从图可以看出,在表面处理剂添加量分别为0, 2, 5, 10, 12, 15 mL时,衍射峰位均未发生变化,且与氢氧化镁标准卡片(JCPDS7-239)一致,说明氢氧化镁的晶型保持不变,

但随着表面处理剂添加量的增加,其特征衍射峰的相对强度发生变化.表面处理剂添加量从0 mL增加到5 mL时,(001)面对应的衍射峰的相对强度逐渐增大,而(101)面对应的衍射峰的相对强度逐渐减少,(001)面与(101)面对应衍射峰相对强度的比值逐渐增大.由表1可以看出,其比值由0.61增加到1.64.但随着表面处理剂添加量进一步增大,(001)面对应的衍射峰的相对强度逐渐减小,而(101)面对应的衍射峰的相对强度逐渐增大,(001)面与(101)面对应衍射峰相对强度的比值逐渐减小,不过减小幅度较小.由表可以看出,表面处理剂添加量从10 mL增加到15 mL时,衍射峰相对强度比值由1.37减小到0.92.但表面处理剂添加量为15 mL时,氢氧化镁的结晶性能变差,并且杂质含量增大.以上分析可见,表面处理剂添加量为5~10 mL是比较适宜的.

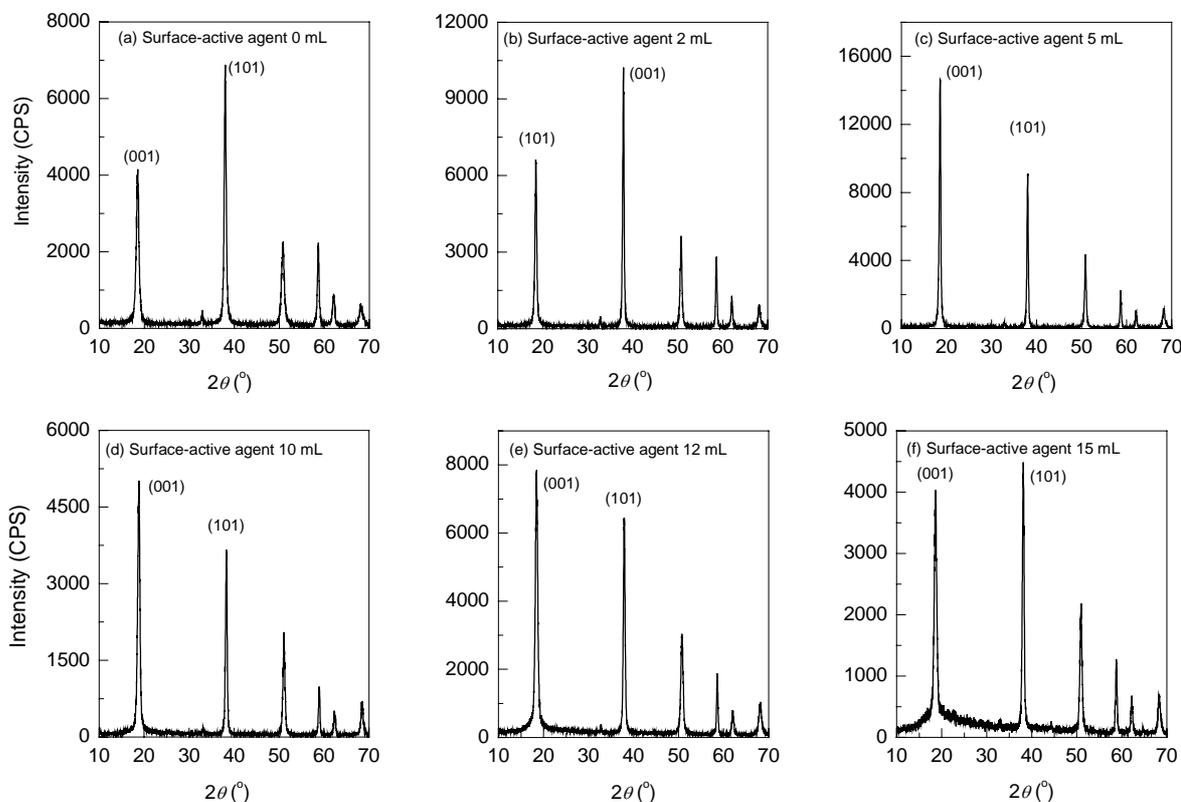


图1 表面处理剂不同添加量时样品的XRD图

Fig.1 XRD spectra of the samples in different additions of composite surface-active agent

表1 不同表面处理剂添加量时(001)面与(101)面对应的衍射峰的相对强度比值

Addition of composite surface-active agent (mL)	0	2	5	10	12	15
I_{001}/I_{101}	61/100 (0.61)	68/100 (0.68)	100/61 (1.64)	100/73 (1.73)	100/81 (1.23)	92/100 (0.92)

3.1.2 恒温处理时间对产物结构的影响

不同恒温处理时间(表面处理剂添加量5 mL,陈化时间4 h)所制备的样品的XRD谱如图2所示,对应

的(001)面与(101)面衍射峰相对强度之比如表2所示.从图可以看出,衍射峰位均未发生变化且与氢氧化镁标准卡片(JCPDS7-239)一致,说明氢氧化镁的晶格结构保

持不变. 但随着恒温处理时间的增加, 其特征衍射峰的相对强度发生变化, (001)面对应的衍射峰的相对强度逐渐增大, 而(101)面对应的衍射峰的相对强度逐渐减小. 由表 2 可以看出, 恒温处理时间由 1 h 增加到 4 h 时, (001)与(101)面对应的衍射峰相对强度的比值由 0.67 增加到 1.75. 可见随着恒温处理时间的延长, 有利于阻

燃型氢氧化镁的生成, 但恒温处理时间延长至 3 h 以后, (001)面及(101)面对应的衍射峰的相对强度变化不明显, 继续延长恒温处理时间对产品性能的影响逐渐减小, 并且恒温处理时间的延长会增大产品的成本. 因此, 选择恒温处理时间为 3~4 h 是比较适宜的.

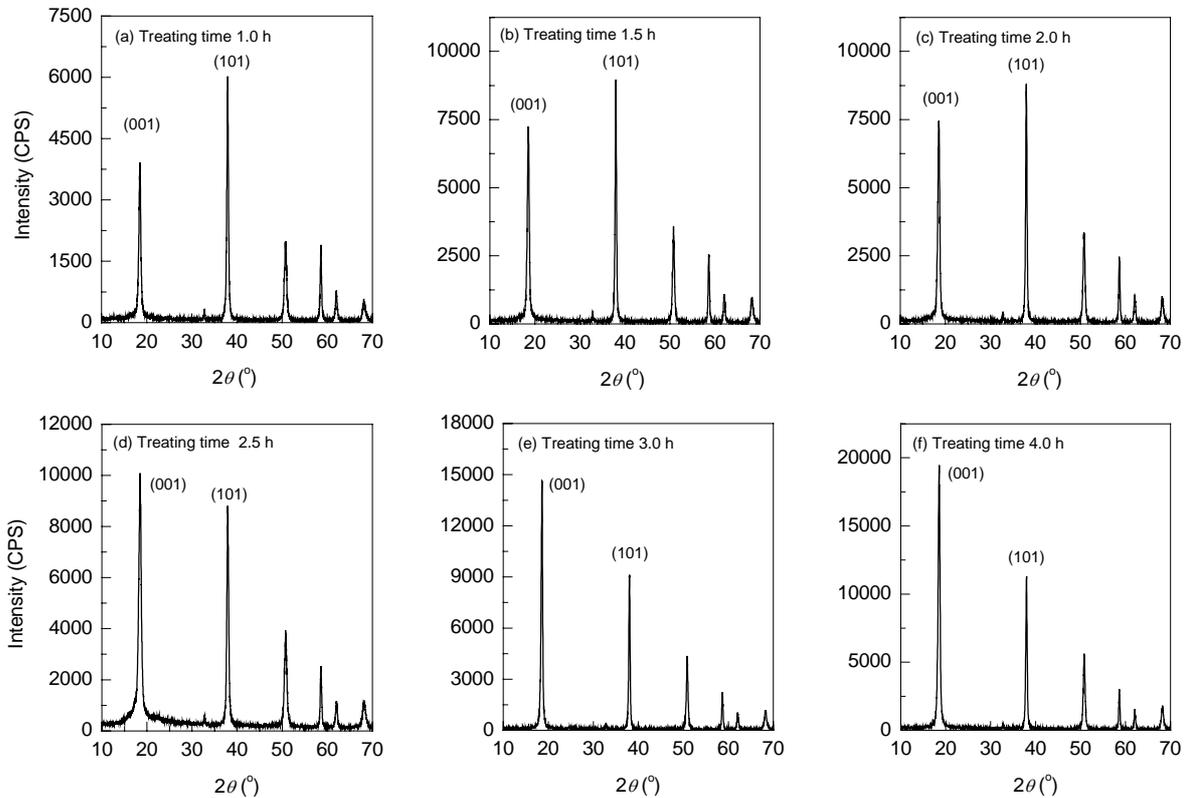


图 2 不同恒温处理时间样品的 XRD 图

Fig.2 XRD spectra of the samples in different reaction treatment times

表 2 不同恒温处理时间 (001) 面与 (101) 面对应的衍射峰的相对强度比值

Table 2 Ratios of density of XRD peaks of Mg(OH)₂ particles in different reaction treatment times

Reaction treatment time (h)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
I_{001}/I_{101}	67/100 (0.67)	86/100 (0.86)	90/100 (0.90)	100/85 (1.18)	100/61 (1.64)	100/57 (1.75)

3.1.3 陈化时间对产物性能的影响

不同陈化时间所制备样品的 XRD 图(表面处理剂添加量 5 mL, 恒温处理时间 4 h)如图 3 所示, 对应的(001)与(101)面衍射峰相对强度之比如表 3 所示. 从图可以看出, 衍射峰位均未发生变化且与氢氧化镁标准卡片(JCPDS7-239)一致, 说明氢氧化镁的晶格结构保持不变, 同时随着陈化时间的增加, 其特征衍射峰的相对强度发生变化, (001)面对应的衍射峰的相对强度逐渐增大, 而(101)面对应的衍射峰的相对强度逐渐减小. 由表 3 可看出, 陈化时间由 2 h 增加到 6 h, (001)与(101)面对应的衍射峰相对强度的比值由 0.68 增加到 1.82, 但随着陈化时间进一步延长, (001)面及(101)面对应的衍

射峰的相对强度变化并不明显. 继续延长陈化时间对产品性能改变并不大, 且增加了成本. 因此, 选择陈化时间为 4~6 h 是比较适宜的.

3.2 样品比表面积 (BET 法) 的测定

用 Micromeritics ASAP2000 型比表面积测定仪测定样品的平均比表面积. 样品 a 为普通型氢氧化镁, b 为表面活性剂添加量 5 mL、恒温处理时间 3 h、陈化时间 6 h 条件下采用一步法制得的阻燃型氢氧化镁. 样品 a, b 的平均比表面积分别为 66 和 18 m²/g. 表明在上述工艺条件下所制备的氢氧化镁比表面积明显变小. 比表面积小, 与聚合物的相容性及分散性好^[3].

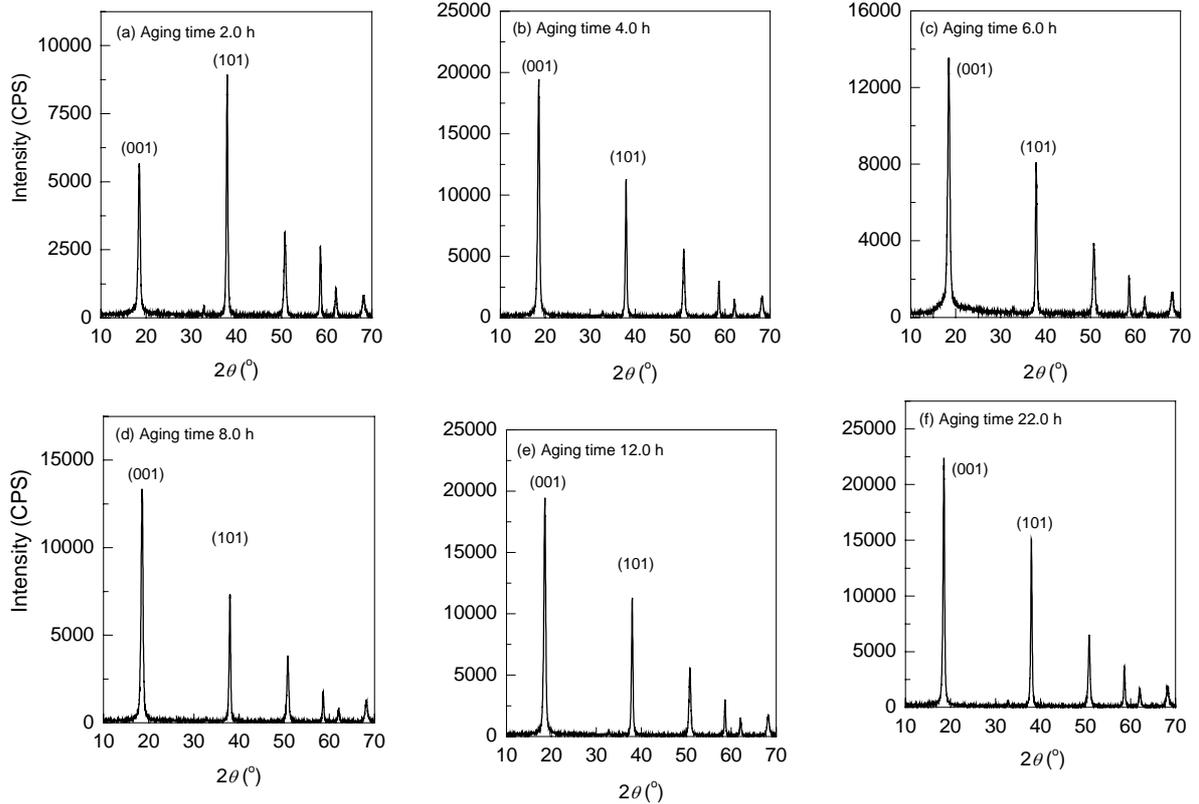


图3 不同陈化时间样品的 XRD 图

Fig.3 XRD spectra of the samples in different aging times

表 3 不同陈化时间 (001) 面与 (101) 面对应的衍射峰的相对强度比值

Table 3 Ratios of density of XRD peaks of Mg(OH)₂ particles in different aging times

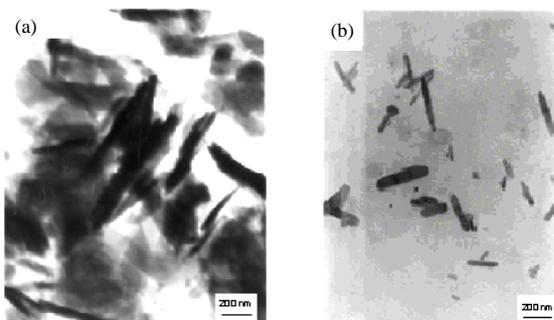
Aging time (h)	2.0	4.0	6.0	8.0	12.0	22.0
I_{001}/I_{101}	68/100 (0.68)	100/57 (1.75)	100/55 (1.82)	100/56 (1.78)	100/52 (1.92)	100/68 (1.47)

3.3 样品 (101) 方位的扭歪值 η 的测定

用 X 射线衍射仪, 采用 Cauchy 函数法测定样品 a, b (101) 方位的扭歪值 $\eta^{[10]}$ 分别为 5.8×10^{-3} , 0.9×10^{-3} . 可知采用一步法新工艺所得样品的扭歪值 $\eta < 3.0 \times 10^{-3}$, 已符合阻燃型氢氧化镁的要求^[3].

3.4 TEM 分析

图 4(a), 图 4(b) 为样品 a, b 的透射电镜照片. 由图



(a) Sample a (b) Sample b

图 4 样品的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of samples

可以看出, 普通氢氧化镁样品团聚严重、不均匀且分散性差; 而采用一步法制备的样品颗粒形貌基本上为棒状, 直径在 25~50 nm, 长径比 8~10, 且分散性好.

3.5 性能测试

氧指数测定按 GB/2406-1980 标准在 HC-2 型氧指数测定仪(江宁县分析仪器厂)上进行, 力学性能按 GB1040-1979 标准在 XLW 型 PC 智能电子拉力试验机(济南兰光机电技术有限公司)上测定, 最大负荷 500 N, 拉伸速度为 50 mm/min, 测试结果如表 4 所示. 样品组成为(g): 聚氯乙烯树脂(PVC) 100, 邻苯二甲酸二辛酯(DOP) 50, 稳定剂(QHL-2000) 4, 氢氧化镁 50. 样品 1 不添加氢氧化镁, 样品 2, 3 分别加入普通型氢氧化镁阻燃剂与一步法制得的阻燃型氢氧化镁. 由表可以看出, 添加一步法制得的氢氧化镁阻燃剂后, 体系的氧指数较添加普通氢氧化镁阻燃剂体系和纯基体树脂有很大程度上提高, 确实改善了体系的阻燃性能. 机械力学性能比纯基体树脂均有所下降, 但比添加普通氢氧化镁阻燃剂体系好.

表4 阻燃材料阻燃性能及机械性能测试结果

Table 4 The results of mechanical tests for flame retardant samples

Sample	Oxygen index (%)	Tense strength (MPa)	Elongation at breakage (%)
1	22.4	22.6	280.4
2	24.5	14.5	157.8
3	27.8	17.9	129.6

4 结论

硫酸镁一步法制备氢氧化镁阻燃剂较适宜的条件为(以制备 5 g 氢氧化镁为基准): 表面处理剂添加量 5~10 mL, 恒温处理时间 3~4 h, 陈化时间 4~6 h. 在该条件下样品 XRD 分析表明, (001)面对应的衍射峰强度明显高于(101)面, 样品(101)方位的扭歪值 $\eta < 3.0 \times 10^{-3}$, 样品比表面积小于 20 m²/g. 所得样品已符合阻燃型氢氧化镁的特殊要求. 阻燃测试实验表明, 添加一步法制备的氢氧化镁阻燃剂后复合体系的氧指数较添加普通氢氧化镁阻燃剂体系和纯基体树脂有很大程度的提高, 体系的阻燃性能明显得到改善.

参考文献:

- [1] Ulutam S, Gilbert M. Mechanical Properties of HDPE/Magnesium Hydroxide Composites [J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35: 2115–2120.
- [2] Morhahn C, Velasco J I. J-R Curve Determination of Magnesium Hydroxide Filled Polypropylene Using the Normalization Method [J]. *J. Mater. Sci.*, 2002, 37: 1635–1644.
- [3] 周卫平, 买买提江. 氢氧化镁阻燃剂的制备技术 [J]. *无机盐工业*, 1997, (4): 25–27.
- [4] 赵伟, 叶虹, 樊唯镛, 等. 阻燃剂用氢氧化镁超细粉体的水热制备 [J]. *山东大学学报(理学版)*, 2005, 40(6): 77–82.
- [5] 任鹏飞, 陈建铭, 宋云华, 等. 水热合成制备超细氢氧化镁阻燃剂 [J]. *化工进展*, 2005, 24(2): 186–189.
- [6] 刘立华, 陈建铭, 宋云华, 等. 纳米氢氧化镁阻燃剂在软质 PVC 中的应用研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18(3): 339–343.
- [7] 向兰, 吴会军, 金永成, 等. 阻燃剂氢氧化镁制备技术评述 [J]. *海湖盐与化工*, 2001, 30(5): 1–4.
- [8] 胡章文, 杨保俊, 张雪琴, 等. 阻燃剂氢氧化镁制备工艺探讨 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2005, 28(1): 57–59.
- [9] 向兰, 金永成, 金涌. 氢氧化钠溶液中氢氧化镁的水热改性 [J]. *过程工程学报*, 2003, 3(2): 116–120.
- [10] 马礼敦. 高等结构分析 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2002. 386–392.

One-step Preparation Process of Magnesium Hydroxide Flame Retardant from Magnesium Sulfate

HU Zhang-wen¹, WANG Li-xiang¹, YANG Bao-jun², SHAN Cheng-xiang²

(1. Department of Biochemical Engineering, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, China;

2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China)

Abstract: The one-step process for preparing magnesium hydroxide flame retardant with the material of purified magnesium sulfate. The results of the single factor experiments show that the optimal technological conditions should be as follows: the addition of composite surface-active agent is [preparation 5 g Mg(OH)₂] 5~10 mL, reaction treatment time 3.0~4.0 h, and aging time more than 4.0 h. The measurement results of XRD indicate that the diffraction intensity of (101) direction is higher than (001) direction, a strain in (101) direction is less than 3×10^{-3} and the specific surface area (BET) is not more than 20 m²/g. The shape of particles is acicular with a diameter of 25~50 nm, the ratio of length-to-diameter is 8~10, and their dispersive is good. The product quality has reached to the standard of magnesium hydroxide flame retardant. In a word, with mild technological conditions and lower equipment cost, the one-step preparation process is simple and reasonable.

Key words: magnesium sulfate; magnesium hydroxide; flame retardant; one-step preparation process