

氧化镁两步法制备阻燃型氢氧化镁

张玉星 陈建铭 宋云华*

(教育部超重力工程研究中心, 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 以氯化镁焙烧生成的氧化镁为原料, 采用两步法即先水化后水热的方法制备出六方片状氢氧化镁。考察了水化时间、水热时间和温度及水热添加剂氢氧化钠浓度对氢氧化镁材料形貌的影响。研究表明, 水化时间超过 3 h, 氧化镁水化率基本不变, 水热温度越高对晶体形貌改善越大, 水热时间的延长可促进晶体粒径及厚度的增加, 但是对晶体的宽厚比改变不大。水热添加剂氢氧化钠浓度的增加可明显地提高晶体结晶度, 减小晶体微观内应变, 提高粉体分散性。

关键词: 氧化镁; 水热法; 阻燃型氢氧化镁

中图分类号: O614.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0860-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.091

Two-Step Preparation of Magnesium Hydroxide Flame Retardant from Magnesium Oxide

ZHANG Yu-Xing CHEN Jian-Ming SONG Yun-Hua*

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The flame retardant magnesium hydroxide powder was prepared by two-step method using magnesium oxide which was calcined by magnesium chloride as raw material. Two-step method consists of hydrating and hydrothermal reaction process. The effects of hydration time, hydrothermal reaction time and temperature, and the concentration of sodium hydroxide on the morphology and structure of magnesium hydroxide had been studied. Special attention was given to the obtaining of platelet-shaped, high purity and highly-dispersible powders. The characterization of magnesium hydroxide powder was investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM), and nitrogen absorption BET analyzer. It is indicated that magnesium oxide has been completely hydrated after 3h. As the hydrothermal temperature and time increased, crystal size became larger and crystalline dispersion became remarkable. Additionally, increasing the hydrothermal additives concentration of sodium hydroxide can significantly improve the degree of crystallization crystals, reduce the microscopic internal strain of crystal, and enhance powder dispersibility.

Key words: magnesium oxide; hydrothermal method; magnesium hydroxide flame retardant

近年来, 人们越来越广泛地使用氢氧化镁作为阻燃剂和消烟剂来生产高分子复合阻燃材料^[1]。氢氧化镁应用为阻燃剂时要求粉体具有较高的化学纯度和特定的物理性质, 包括晶体形貌, 比表面积和颗粒的粒径等^[1-3]。研究表明, 阻燃性能较好的氢

氧化镁一般为片状, 纯度大于 97wt%、比表面积小于 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、平均粒度在 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 之间, 晶体 (101) 面的微观内应变 (扭歪值 η) 小于 3.0×10^{-3} 且厚度大于 80 nm ^[4]。

制备氢氧化镁有多种方法, 主要分为天然水镁

收稿日期: 2013-09-20。收修改稿日期: 2013-11-16。

中国海洋局课题(No.20100521)及国家自然科学基金(No.20676006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: songyh@mail.buct.edu.cn, Tel: 13601036883

石加工法和化学合成法^[5-8]。其中化学合成法主要包括碱溶液沉淀镁盐法、氧化镁水化法及电解镁盐溶液法,工业生产氢氧化镁主要采用前两种方法^[9-10]。碱溶液沉淀镁盐法一般由镁盐与碱性溶液反应,并对氢氧化镁进行水热改性和表面改性而制得^[10-14]。此方法工艺成熟,产品质量好。但缺点是:使用烧碱作沉淀剂时成本较高,并且使用氨水沉淀时会随之产生氨氮废水,须经过处理后排放。氧化镁水化法和其他制备氢氧化镁的方法相比:制备过程简单、技术路线合理、原料廉价易得、生产成本较低,生产过程对环境无污染而且具有较高的工业价值^[16,18]。水化法原料大多采用菱镁矿煅烧或由轻烧氧化镁制备。自然界中高品质的菱镁矿储量有限,是不可再生资源,并且由菱镁矿煅烧得到的氧化镁含杂质质量高,难以控制水化后产品氢氧化镁的晶体形貌。而氯化镁来源广泛且储量巨大,每年仅察尔汗盐湖就可生产数十万吨水合氯化镁,且售价低廉,将其纯化后焙烧可制备高纯度的氧化镁。使用水合氯化镁焙烧生成的氧化镁为原料,制备出符合阻燃要求的片状氢氧化镁产品尚未见报道。冯刚^[20]等研究了此类氧化镁的水化条件,但未合成出具有低比表面积、形貌规则的六方片状阻燃型氢氧化镁。

有鉴于此,本文使用上述氧化镁为原料,采用两步法合成阻燃型氢氧化镁。首先使用氧化镁水化法,即将原料氧化镁在纯水的环境下进行水化,制备出氢氧化镁水热前驱体;其次添加一定浓度的水热添加剂氢氧化钠进行水热改性,考察水化时间、水热时间、水热温度和水热添加剂浓度等影响氢氧化镁产品形貌的工艺条件,目的是把产品的粒径控制在一定范围内,既不影响阻燃性能,又能够减小比表面积,减少团聚,提高产品分散性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用原料氧化镁由精制氯化镁溶液浓缩,焙烧分解得到。此原料氧化镁中含有少量氯化镁,实验前用去离子水洗去。实验原料氧化镁的化学成分如表1所示。

1.2 实验过程

将原料氧化镁与水按一定比例混合,在90℃下进行水化反应。反应一段时间后,保持温度不变加入一定浓度的氢氧化钠,搅拌混合均匀后移至水热反应釜中,在一定温度下恒温反应一定时间。反

表1 原料氧化镁的化学组成

Table 1 Chemical composition of the raw material

Composition	Mass / %
MgO	95.71
Cl ⁻	3.29
SO ₄ ²⁻	0.34
Fe ₂ O ₃	0.02
Total	99.36

应结束后取出水热反应釜自然冷却至室温,经过过滤、洗涤,干燥后得到最终样品,采用SEM及XRD等对其进行分析表征测试。

1.3 分析测试

采用Models-4700型扫描电子显微镜(SEM)观察氢氧化镁晶体的形貌及粒径;采用Bruker D8 Advance-X射线衍射仪分析产品的物相结构,分析条件为Cu K α 辐射,功率为40 kV $\times$ 40 mA,步长为0.02°,扫描速度为0.1 s/step;采用ASAP2020全自动氮物理吸附仪测试产品的比表面积。

氧化镁水化率测定方法:将干燥后的产物在600℃灼烧,由灼烧前后的质量差,可得出氧化镁的水化率。水化率= $\frac{m_1-m_2}{m_2} \times \frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100\%$,式中: m_1 :水化产物干燥完全后煅烧前的质量, m_2 :水化产物煅烧后的质量。

氢氧化镁晶体(101)面微观内应变计算方法:微观内应变的定义式为 $\eta = \frac{\Delta d}{d}$,其中: Δd :晶体面间距与标准晶面间距之差, d :标准晶体面间距。取同一方向衍射面即(101)与(202)晶面,采用公式近似法^[15]计算微观内应变 $\frac{\beta \cos \theta}{2\lambda} = \frac{1}{D} + \eta \frac{4 \sin \theta}{\lambda}$,其中 β :半峰宽(nm), θ :衍射角, λ :波长(0.154 016 nm)。

2 结果与讨论

2.1 水化条件对氧化镁水化率的影响

影响氧化镁水化因素较多,主要有水化时间、水化温度、氧化镁颗粒粒度或活性、水化环境、搅拌速度及固含量等。本文研究了水化时间及水化温度对氧化镁水化率的影响。将原料氧化镁按固含量70 g $\cdot$ L⁻¹在90℃下进行水化反应,反应时间分别控制为1、2、3、4和5 h。经测定氧化镁水化率分别为:94.24%、96.17%、98.04%、98.16%和98.32%。可以看出,氧化镁水化率随着时间的延长而增加。水化前3 h,氧化镁水化率增长幅度较大;水化3 h后,氧化

镁水化率增幅趋缓,故选取水化时间 3 h 左右。将原料氧化镁按一定固含量在温度分别为 50、70、90 及 95 °C 的条件下反应 3 h,经测定,水化率分别为 64.74%、83.27%、98.04%及 98.12%。当水化温度小于 90 °C 时,氧化镁水化率较低,超过 90 °C 时,氧化镁水化率增幅不大,因此水化温度采用 90 °C。

氧化镁的水化过程存在许多不同动力学模型和中间反应步骤^[17-18]。通过测定氧化镁粉体在水中的颗粒表面电荷,结果带正电,即 ζ 电位为正值,可以表明,氧化镁粉体的水化基于溶解-沉淀机理。即氧化镁水化发生在两个阶段:(1) 氧化镁颗粒表面吸收 H^+ ;(2) 形成氢氧化镁沉淀。水化反应开始时,随着温度的升高,反应速率增大较快,反应步骤(1)(2)同时发生,其中步骤(1)是反应主要控制步骤。当离子浓度达到溶液的过饱和度时,氢氧化镁沉淀开始在氧化镁表面析出,附着于氧化镁表面阻碍了离子的扩散,使步骤(2)的反应速率随之降低,所以 3 h 后氧化镁水化率略有上升但变化不大。欲使氢氧化镁纯度进一步提高可以通过水热处理。

2.2 水热添加剂浓度对产物形貌及结构的影响

2.2.1 SEM 分析

氧化镁粉体与水按固含量 $70\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 配成浆料,在 90 °C 环境下水化 3 h 后,添加浓度分别为 0.5、

1.5、2.5、3.5 和 $4.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,使氢氧化镁水热前驱体在碱环境下 200 °C 水热反应 8 h,所得不同产品的形貌如图 1 所示。

由图 1 可以看出,当氢氧化钠浓度小于 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,颗粒团聚十分严重,粒径较小且呈现不均匀分布。当氢氧化钠浓度由 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增至 $4.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,产物形貌变得越来越规则,平均粒径由不到 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $1.5\sim 1.8\text{ }\mu\text{m}$,颗粒厚度由 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $0.2\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$,粉体的团聚程度明显减少,说明水热过程中氢氧化钠浓度会对晶体形貌及分散性产生很大影响。氢氧化钠浓度的增加,使氢氧化镁晶形得到修复,形成规则的六方片状,粒子大小更加均匀,从而粉体的分散性有很大提高。

2.2.2 XRD 分析

图 2 为水热时添加不同浓度的氢氧化钠所得产品的 XRD 图。图中样品各衍射峰与标准氢氧化镁特征峰的峰位和强度完全符合。与图 2 相对应,表 2 为相同水热时间和水热温度,不同碱浓度下制备的氢氧化镁在(101)晶面的微观内应变(η)以及(001)与(101)、(100)位衍射峰强度之比。从表 2 可以看出,氢氧化钠浓度从 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 递增至 $4.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,(001)晶面,(100)和(101)晶面峰强明显升高,半峰宽变窄, $I(001)/I(101)$ 比值由 0.85 增大到 1.33

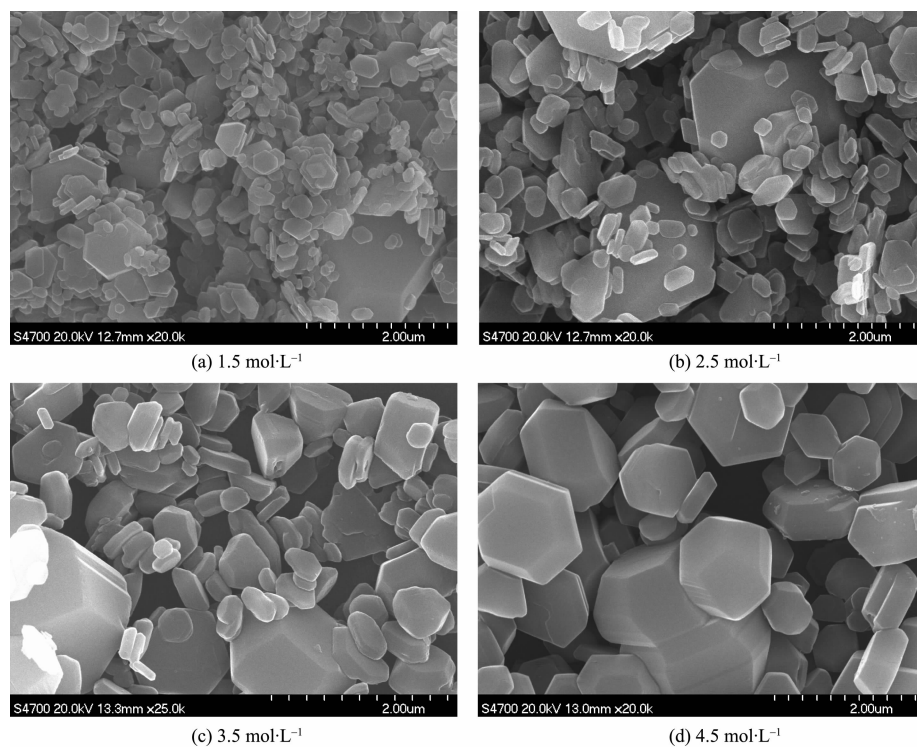


图 1 不同氢氧化钠浓度所得产物的 SEM 图

Fig.1 SEM images of $Mg(OH)_2$ powder in different NaOH concentration, for 8h hydrothermal time at 200 °C

表2 不同氢氧化钠浓度对氢氧化镁晶体微观内应变及晶面半峰宽的影响

Table 2 Influence of NaOH concentration on the microscopic strain and half width of crystal planes of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals

Sodium hydroxide concentration / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
Microscopic internal strain on plane(101) / (η)	2.3×10^{-3}	1.8×10^{-3}	9×10^{-4}	8×10^{-4}	6×10^{-4}
$I(001)/I(101)$	0.85	0.86	0.81	0.98	1.13
$I(001)/I(100)$	22.95	24.65	28.85	37.15	36.65
Half width of the (001) peak / ($^\circ$)	0.239	0.183	0.134	0.117	0.121
Half width of the (101) peak / ($^\circ$)	0.251	0.194	0.130	0.123	0.123
Half width of the (100) peak / ($^\circ$)	0.170	0.150	0.154	0.109	0.104

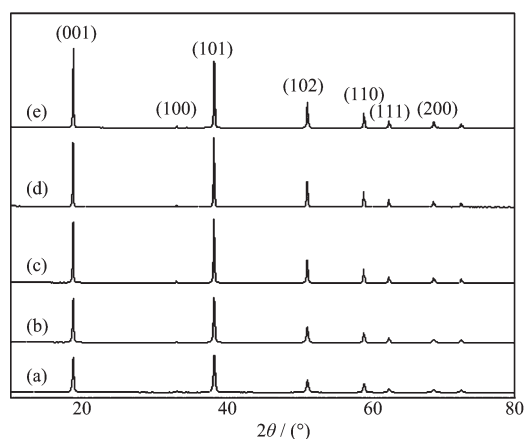
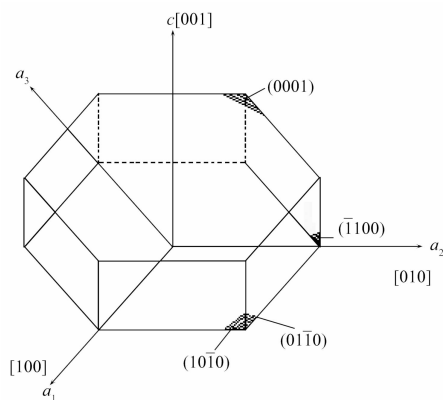
a: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c: $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d: $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; e: $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 图2 水热时间 8 h, 水热温度 200°C 下不同氢氧化钠浓度条件下制备的氢氧化镁 XRD 图Fig.2 XRD patterns of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powder in different NaOH concentration, for 8 h hydrothermal time at 200°C 

图3 氢氧化镁晶面指数示意图

Fig.3 Schematic diagram of magnesium hydroxide crystal indices

及 $I(001)/I(110)$ 比值由 3.21 增大到 4.91, 且 (001) 面对应的衍射峰强度逐渐高于 (101) 面的衍射强度。这说明随着碱浓度的增大, 溶液中存在的 OH^- 增多,

易于在镁离子的正极面上发生吸附, 导致晶体的生长方向发生了改变, 晶体沿 c 轴方向生长速度快, 沿 a 轴 (a_1 、 a_2 和 a_3 方向) 生长速度较慢。根据晶体生长理论, 则 (101) 面和 (110) 面显露相对增多, 从而晶体颗粒的厚度增加, 颗粒表面极性降低, 团聚现象发生减少。当碱浓度达到 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 晶体主要晶面的半峰宽达到最窄, 晶体微观内应变最小, 但与碱浓度为 $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比, 半峰宽及微观内应变变化不大。

2.3 水热时间对产物形貌及结构的影响

2.3.1 SEM 分析

图4为质量浓度 $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 经过 3 h 水化后的氢氧化镁前驱体浆料, 在 200°C 下不同水热时间所得产物的 SEM 照片, 水热体系中氢氧化钠添加剂浓度为 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从图4可以看出, 水热反应时间 4 h 时, 颗粒大多呈规则片状, 颗粒粒径在 $0.5 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 之间, 厚度约 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$, 颗粒之间团聚情况比较严重; 反应进行到 6 h 时, 粒径增至 $1 \sim 1.2 \mu\text{m}$, 大小较均匀, 晶体厚度也有所增加, 团聚程度有所改善; 反应进行到 8~10 h 时, 出现较多相对粒径较大颗粒, 晶体形貌趋于完整, 分散性提高。由于水热结晶的基本原理是溶解-再结晶过程^[19], 随着水热时间的延长, 粒径相对较小颗粒溶解, 而大颗粒不断长大, 通过反复溶解沉积过程使晶体粒径与厚度增大, 故可以通过控制水热时间来控制粒径范围, 制备所需粒径的粉体。当水热时间为 6 h 时, 晶体分散性良好, 平均粒径为 $1.1 \mu\text{m}$, 厚度大于 $0.1 \mu\text{m}$, 达到了阻燃型氢氧化镁的形貌要求, 再延长水热时间, 晶体平均粒径与厚度过大, 故选取 6 h 为最佳水热时间进行其他条件的研究。

2.3.2 XRD 分析

如图5及表3所示, 进一步 X-射线衍射分析表

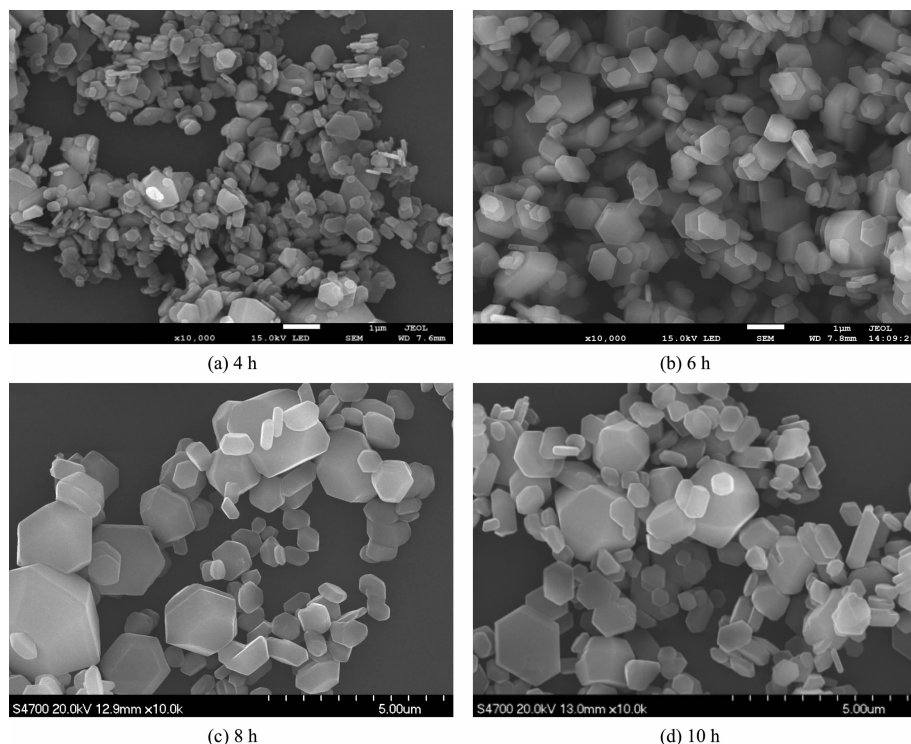


图 4 水热温度 200 °C, 氢氧化钠浓度 4.5 mol·L⁻¹, 不同水热反应时间所得产物的 SEM 图

Fig.4 SEM images of Mg(OH)₂ powder for different hydrothermal time, at 200 °C, and in 4.5 mol·L⁻¹ NaOH

明,随着水热时间的延长,(001)晶面特征峰强度增长幅度最大,且当水热时间为 6 h 时(001)面特征峰强度相对最大。其他特征峰如(101)面,(100)面强度略有增加但变化不大。这说明晶体颗粒朝各个方向均有生长,而水热时间的延长则主要影响(001)晶面的生长,使其相对其他晶面生长速度较慢。主要是

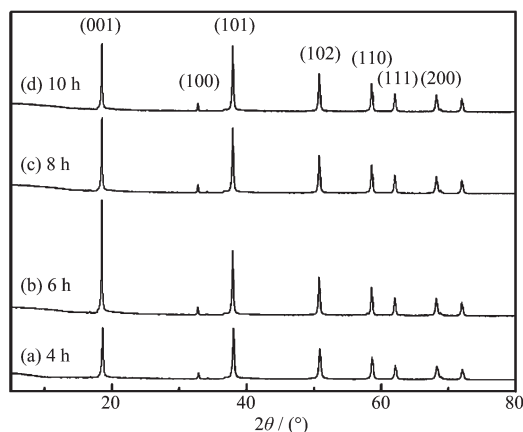


图 5 水热温度 200 °C, 氢氧化钠浓度 4.5 mol·L⁻¹, 不同水热时间条件下制备的氢氧化镁的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of Mg(OH)₂ powder for different hydrothermal time, at 200 °C and in 4.5 mol·L⁻¹ NaOH

由于(001)晶面极性较弱,而(101)面和(100)面极性较强生长较快,所以(001)晶面显露的较多使晶体表面极性下降,结构趋于稳定,这一点也可以从晶体(101)面的微观内应变下降得到验证。

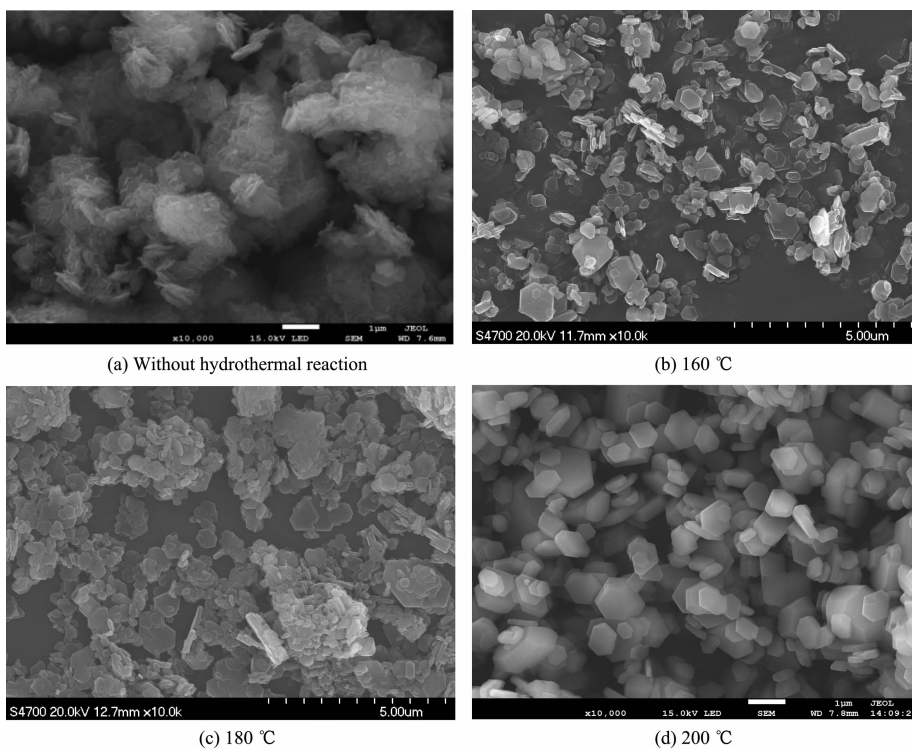
2.4 水热温度对产物形貌和比表面积的影响

如图 6 所示,a 为氧化镁经过 3 h 水化后未经水热改性的氢氧化镁样品图;b~d 为氧化镁经过 3 h 水化后,在碱浓度为 4.5 mol·L⁻¹ 的水热环境下处理 6 h,通过不同水热温度处理得到的氢氧化镁样品 SEM 图。从图 6 可以看出,水热前样品团聚情况严重,晶体无一定形貌;经过 160 °C 水热处理后的产品形貌不规则,相互粘连,团聚情况严重,粒径约 0.5 μm,经测试比表面积为 7.616 m²·g⁻¹;180 °C 时产品粒径有所增大,但结晶度依然不高,颗粒的厚度在 50 nm 左右,比表面积减小为 4.372 m²·g⁻¹;当水热温度控制在 200 °C 时,颗粒形貌出现规则的六方片状,晶形完整,平均粒径可达 1~1.2 μm,厚度达 0.1~0.2 μm 且分散性良好,比表面积减小至 2.584 m²·g⁻¹,适宜添加到高聚物中作为阻燃剂。可见逐次升高的水热温度使氢氧化镁晶体形貌产生规律性变化。水热温度小于 200 °C 时无法制备出晶形完善、粒径较为均一、厚度 0.1 μm 以上且分散性较好

表 3 不同水热时间对氢氧化镁晶体微观内应变及晶面半峰宽的影响

Table 3 Influence of hydrothermal temperature on the microscopic strain and half width of crystal planes of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals

Hydrothermal time / h	4	6	8	10
Microscopic internal strain on plane(101) / (η)	9.9×10^{-4}	8.3×10^{-4}	8.1×10^{-4}	6.7×10^{-4}
$I(001)/I(101)$	0.86	2.98	1.31	1.07
$I(001)/I(100)$	30.26	106.68	36.69	31.88
Half width of the (001) peak / ($^\circ$)	0.163	0.106	0.121	0.128
Half width of the (101) peak / ($^\circ$)	0.194	0.157	0.123	0.122
Half width of the (100) peak / ($^\circ$)	0.175	0.140	0.104	0.133

图 6 水热时间 8 h, 氢氧化钠浓度 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同水热温度所得产物的 SEM 图Fig.6 SEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powder for different hydrothermal temperature, for 8 h hydrothermal time and in $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH

的氢氧化镁粉体。由于实验最高温度受设备限制,故水热温度最高做到 200 $^\circ\text{C}$ 。

3 结 论

使用六水合氯化镁焙烧生成的氧化镁为原料,在水化时间 3 h,水化温度 90 $^\circ\text{C}$,水热时间 6 h,水热温度 200 $^\circ\text{C}$,水热添加剂氢氧化钠浓度 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工艺条件下,可制备出粒度均匀,平均粒径在 1.2 μm 左右,厚度约 0.1~0.2 μm ,比表面积为 $2.584 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 且分散性良好的阻燃型氢氧化镁。

当水化时间超过 3 h,水化率基本不变。增加水热环境中的碱浓度,氢氧化镁片状晶体粒径变大,

厚度增加,微观内应变降低,晶体结晶度提高,分散性提高。延长水热时间主要影响氢氧化镁晶体(001)晶面的生长,可增大粒径,增加晶体厚度。水热温度对氢氧化镁形貌及结晶度有较大影响,水热温度达到 200 $^\circ\text{C}$ 时,可较容易获得形貌规则的六方片状晶体,且粉体分散性较好。

参考文献:

- [1] Rothon R N, Hornsby P R. *Polym. Degrad. Stab.*, **1996**,**54**: 383-385
- [2] Yan H, Zhang X, Wu J, et al. *Powder Technol.*, **2008**,**188**:

- 128-132
- [3] Henrist C, Mathieu J P, Vogels C, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**,**249**:321-330
- [4] XIANG Lan(向兰), WU Hui-Jun(吴会军), JIN Yong-Cheng(金永成), et al. *Sea-Lake Salt and Chemical Industry*(海湖盐与化工), **2001**,**30**(5):1-4
- [5] Holloway L R. *Rubber Chemistry and Technology*, **1988**,**61**:186-193
- [6] Utamapanya S, Klabunde K J, Schlup J R. *Chem. Mater.*, **1991**,**3**:175-181
- [7] Hsu J P, Nacu A. *Coll. Surf. A*, **2005**,**262**:220-231
- [8] Yu J C, Xu A, Zhang L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:64-70
- [9] Kitamura A, Onizuka K, Tanaka K. *Taikabutsu Overseas*, **1996**,**16**:3-11
- [10] JIN Yong-Cheng(金永成), XIANG Lan(向兰), JIN Yong(金涌). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(8):837-842
- [11] Giorgi R, Bozzi C, Dei L, et al. *Langmuir*, **2005**,**21**:8495-8501
- [12] XIANG Lan(向兰), JIN Yong-Cheng(金永成), JIN Yong(金涌). *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报), **2003**,**3**(2):116-120
- [13] Amaral L F, Oliveira I R, Salomao R, et al. *Ceramics International*, **2010**,**36**:1047-1054
- [14] Chen J, Lin L, Song Y, et al. *J. Cryst. Gr.*, **2009**,**311**:2405-2408
- [15] WANG Ying-Hua(王英华). *Foundation of X-ray Technology*(X光衍射技术基础). Beijing: Atomic Energy Press, **1993**:260-262
- [16] Van Der Merwe E M, Strydom C A. *J. Therm. Ana.*, **2006**,**84**:467-471
- [17] Rocha S D F, Mansur M B, Ciminelli V S T. *J. Chem. Tech.*, **2004**,**79**:816-821
- [18] Longo E, Varela J A, Senapeschi A N, et al. *Langmuir*, **1985**,**1**:456-461
- [19] Hickey L, Klopogge J T, Frost R L. *J. Mater. Sc.*, **2000**,**35**:4347-4355
- [20] FENG Gang(冯刚), SUN Qing-Guo(孙庆国). *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业), **2008**,**40**(4):15-18