

文章编号: 1674-2869(2016)04-0364-05

# 有机胺法制备氢氧化镁及其阻燃性能

汪苏平<sup>1</sup>, 海吉忠<sup>2</sup>, 杨小波<sup>2</sup>, 张志君<sup>2</sup>, 吴江渝<sup>1</sup>, 陈喆<sup>1</sup>, 张勇<sup>1\*</sup>

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 青海盐湖工业股份有限公司青海盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 格尔木 816000

**摘要:** 以二正丁胺代替传统无机碱性前驱物作为沉淀剂的方法制备氢氧化镁。通过控制单一变量法, 得到了最佳的实验条件, 对氢氧化镁产品进行了形貌表征和粒径分析, 并对氢氧化镁的阻燃机理进行了探索。研究表明, 通过该方法制备氢氧化镁的最佳实验条件为: 反应温度 70 ℃左右, 反应时间 50 min 左右, 搅拌速率 400 r/min; 制得的氢氧化镁为片状结晶, 尺寸在 1.8 μm 左右, 产品各项性能符合当前工业要求, 且沉淀剂可回收二次利用, 有望改善氢氧化镁的传统制备工艺。通过热重分析与模拟燃烧实验, 推测氢氧化镁的阻燃机理为: 一方面提高了材料的热分解温度, 另一方面氢氧化镁分解产生的氧化镁同碳形成隔热隔氧层, 共同达到阻燃效果。

**关键词:** 氢氧化镁; 有机胺法; 阻燃机理; 粒径; 形貌

中图分类号: O611.6 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.04.010

## Preparation and Its Antiflaming Properties of Magnesium Hydroxide by Organic-Amine Method

WANG Suping<sup>1</sup>, HAI Jizhong<sup>2</sup>, YANG Xiaobo<sup>2</sup>, ZHANG Zhijun<sup>2</sup>, WU Jiangyu<sup>1</sup>,  
CHEN Zhe<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>1\*</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Qinghai Salt Lake Industry Group Company Limited, Key Laboratory of Salt Lake Resources Integrated Utilization of Qinghai, Geermu 816000, China

**Abstract:** Magnesium hydroxide was prepared by using di-n-butylamine as a precipitating agent instead of the traditional inorganic basic precursor. The reaction conditions were optimized by employing the single variable method. The morphology and particle size of the obtained magnesium hydroxide were characterized, and its anti-flaming mechanism was investigated. The results show that the optimal experimental conditions for the preparation of magnesium hydroxide are as follows: reaction temperature of 70 ℃, reaction time of 50 minutes, and stirring rate of 400 r/min. The magnesium hydroxide has a form of lamellar crystal with an average diameter of 1.8 μm, and its performances meet the industrial requirements. The precipitant can be recovered and recycled, thus this method is expected to improve the traditional technology for magnesium hydroxide preparation. The results of thermal gravimetric analysis and simulated combustion test suggest that the antiflaming mechanism of magnesium hydroxide can be ascribed to: it improves the thermal decomposition temperature of the used materials, and the magnesium oxide produced by the decomposition of magnesium hydroxide with the carbon forms a layer to achieve thermal insulation and oxygen exclusion

**Keywords:** magnesium hydroxide; organic-amine method; antiflaming mechanism; size; morphology

收稿日期: 2016-02-25

基金项目: 青海盐湖资源综合利用重点实验室开放基金课题(Q-SYS-2014-KF-04)

作者简介: 汪苏平, 硕士研究生。E-mail: wsp\_job@163.com

\*通讯作者: 张勇, 博士, 教授。E-mail: whuwj@sohu.com

## 1 引言

工业生产氢氧化镁的方法因国而异,我国目前以化学沉淀法为主,沉淀法是向含  $\text{Mg}^{2+}$  的溶液中加入碱性沉淀剂(或沉淀剂前驱物),使镁离子以氢氧化镁的形式沉淀析出,沉淀法的优点在于生产工艺简单,成本低,易于大规模生产。目前,最常用的氢氧化镁的生产方法有氨法、氢氧化钠法、石灰乳法、氧化镁水化法等<sup>[1-8]</sup>,但是这些工艺存在过滤困难工艺复杂、可控性差、能耗大等缺点,所以对当前氢氧化镁的合成方法的改进变得尤为重要。

本文提出一种以二正丁胺沉淀氢氧化镁的非均相合成方法,对生产过程中各种反应条件对氢氧化镁的回收率的影响进行了研究,并对成品进行了粒径分析和阻燃性能测试。

传统阻燃研究认为:氢氧化镁受热分解为氧化镁和水,添加氢氧化镁阻燃剂的聚合物在受热分解时释放出水分,同时吸收大量潜热,降低了材料表面的火焰温度,减缓了聚合物的降解速度;另一方面氢氧化镁有利于形成表面炭化层,阻止氧气和热量的进入,其分解产生的氧化镁是良好的耐火材料,能提高聚合物材料抵抗火焰的能力,起到隔绝空气阻止燃烧的作用<sup>[9-11]</sup>。本文对此展开了研究与论证。

## 2 实验部分

取一定量青海盐湖苦卤水配制成溶液,经抽滤、沉淀吸附等除杂工序后得到  $\text{MgCl}_2$  溶液。取 50 mL  $\text{MgCl}_2$  溶液(1.5 mol/L)与一定量的二正丁胺在烧杯中,在恒温水浴中磁力搅拌一定时间,对反应后的溶液进行过滤,得滤渣和滤液,用 60 °C 水洗滤渣 4 次干燥即得到氢氧化镁产品。在滤液组分中加入 CaO 后分液,上清液为二正丁胺,取其回收利用。通过调整反应时间、反应温度、搅拌速度及二正丁胺的用量分析不同反应条件对产率的影响,得出最佳反应条件。

将聚乙烯醇溶于 80 °C 的热水中,利用磁力搅拌器搅拌为均匀溶液,再加入一定量的氢氧化镁,经超声波处理 5 min 后,将溶液在载玻片上流延成膜,待薄膜干透后,将其从载玻片上取下,进行微结构及性能表征。利用相同的方法制得纯净的聚

乙烯醇薄膜作为对比样。对聚乙烯醇/氢氧化镁复合薄膜和聚乙烯醇薄膜分别进行热重分析和模拟燃烧实验。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应条件对产率的影响

通过单一变量实验,不同的反应条件对氢氧化镁的产率影响如图 1 示。可以看到,反应时间越长,反应越完全,氢氧化镁的产率也就越高,但是在反应进行 40 min 左右时,如果再延长反应时间,氢氧化镁的产率增长的很慢,势必会加大能源的损耗,增加成本,如图 1(a)。反应温度越高,反应越完全,氢氧化镁的产率也就越高,但是反应温度在 60 °C 时,如果再延长反应温度,氢氧化镁的产率增长的很慢,不利于节约成本,如图 1(b)。搅拌速率越快,反应越完全,氢氧化镁的产率也就越高,但是搅拌速率过大时,会阻碍氢氧化镁的生长,氢氧化镁就会形成胶体,势必会加大过滤的难度,延长过滤的时间,加大工艺难度,如图 1(c)。实验中当二正丁胺用量达到 40 mL 以后,氢氧化镁的产量不再增加,而随着二正丁胺用量的继续增加,过滤速度加快,且产率几乎不再增加,如图 1(d)。

由此得知反应的最佳实验条件为:反应温度在 70 °C 左右,反应时间为 50 min 左右,搅拌速率控制在 400 r/min 左右,此时制得的氢氧化镁的回收率较高且有着良好形貌。

### 3.2 氢氧化镁产物性质分析

对制得的氢氧化镁产物进行纯度分析,XRD 谱图分析结果如图 2 所示。由图中可以看到制得的氢氧化镁粉体具有良好的结晶性,且各项衍射标准化数据 PDF#44-182 所标记的氢氧化镁相态一致,为六方晶系,谱图中未见其它相态的衍射峰。

对制备的氢氧化镁分别进行 SEM 扫描结果和粒度分析如图 3 所示,从图中可以看到制得的氢氧化镁为片状结晶,但晶体形状并不完整,片晶直径在 0.2  $\mu\text{m}$ ~1.8  $\mu\text{m}$  之间,片与片之间团聚程度较高,如图 3(a)。用有机胺沉淀镁离子制备氢氧化镁,由于受胺的扩散控制,反应比直接用可溶性碱要慢很多,因此也给氢氧化镁晶体的生长提供了时间,从而使所合成的氢氧化镁能生长成片晶。

粒度分析结果中,发现制得的氢氧化镁粒子的直径在 1.8  $\mu\text{m}$  左右,且分布良好,如图 3(b)。

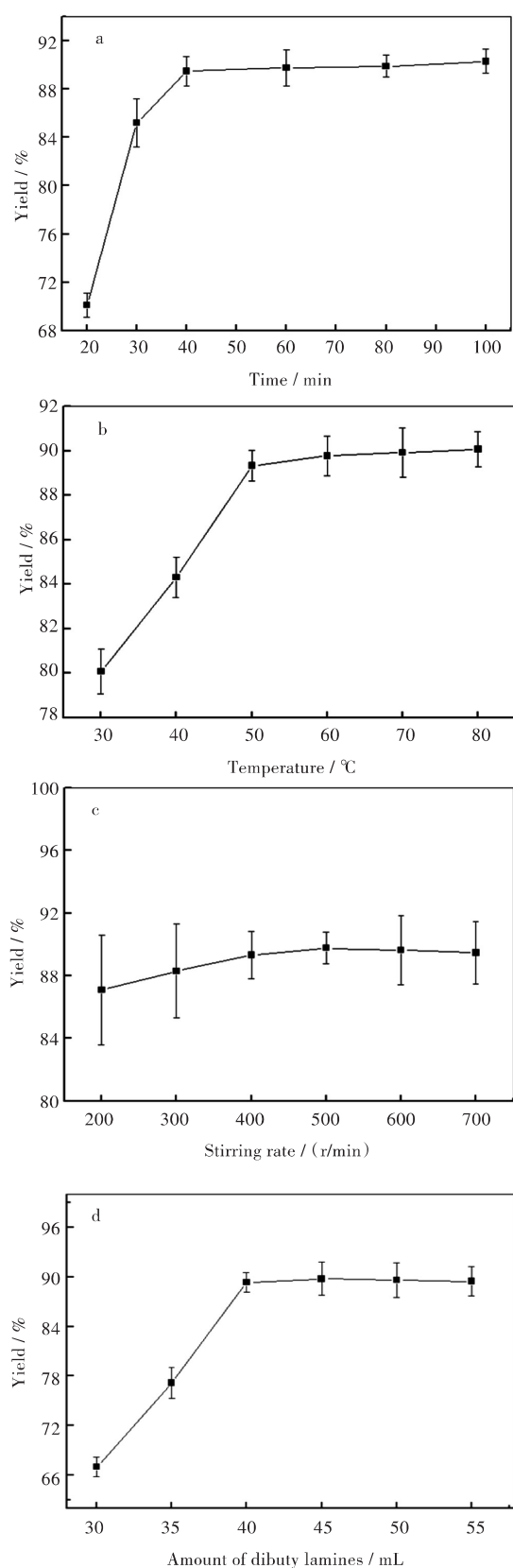


图1 各反应条件对氢氧化镁产率的影响  
(a)反应时间;(b)反应温度;(c)搅拌速度;(d)二正丁胺用量  
Fig. 1 Effects of reaction conditions on the yield of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   
(a) Reaction time; (b) Reaction temperature; (c) Stirring rate; (d) Amount of dibutylamine

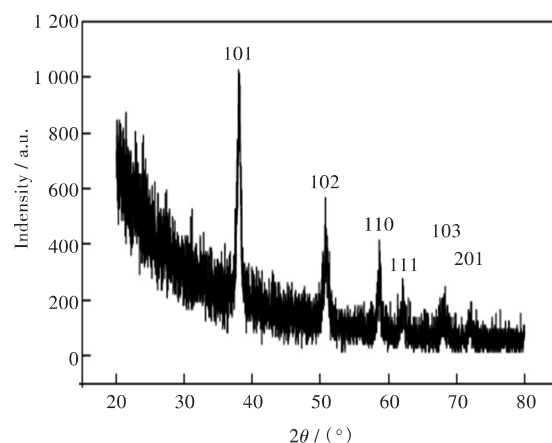


图2 氢氧化镁 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD pattern of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

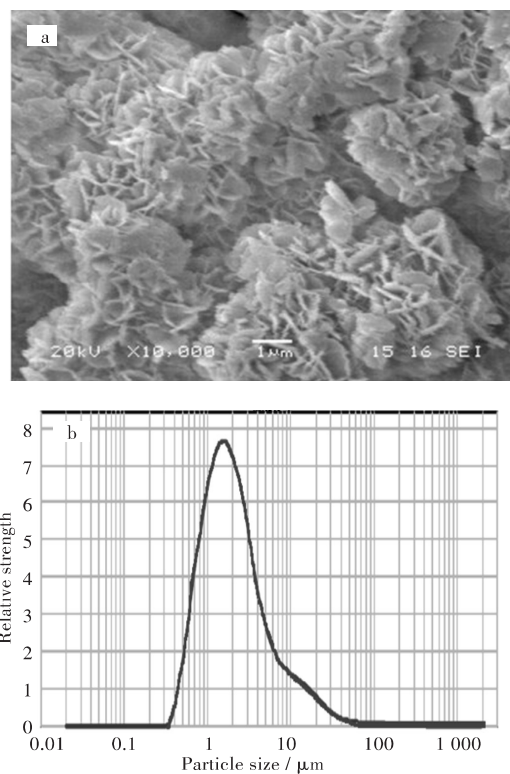


图3 氢氧化镁产物表征  
(a)氢氧化镁扫描电镜照片;(b)氢氧化镁粒径分布  
Fig. 3 Characterization of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   
(a) SEM image of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; (b) Size distribution of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

### 3.3 热重分析结果

对聚乙烯醇和聚乙烯醇/氢氧化镁复合材料分别做热重分析,其结果如图4所示。

热重结果显示,聚乙烯醇/氢氧化镁复合材料在  $180^{\circ}\text{C}$  之前,其热重曲线基本重合。在  $150^{\circ}\text{C}$  之前的失重可归结为两种材料脱除表面吸附的水分子。聚乙烯醇在  $210^{\circ}\text{C}$  至  $500^{\circ}\text{C}$  之间的失重是由于聚乙烯醇的脱羟基以及化学结构的分解。在  $490^{\circ}\text{C}$  左右,聚乙烯醇完全热分解。但是在加入氢氧化镁

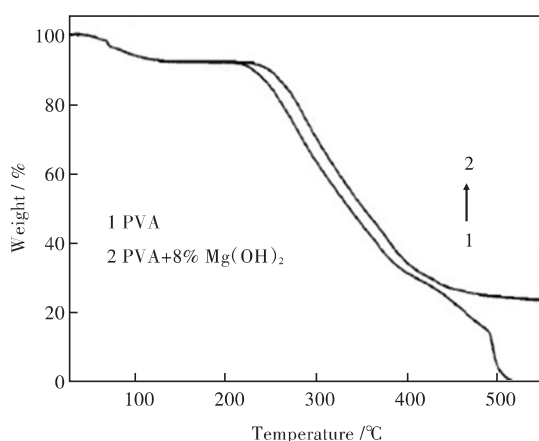


图4 聚乙烯醇和聚乙烯醇/氢氧化镁复合材料热重分析

Fig. 4 Thermal gravity analysis of PVA film and PVA/Mg(OH)<sub>2</sub> composite film

之后,复合材料的初始分解温度从210℃提高到230℃,在500℃之后,复合材料也没有如同纯聚乙烯醇一样快速分解,最后剩余约25%。而氢氧化

镁仅占复合材料样品质量分数的8%,故最后的剩余成分大部分属于聚乙烯醇的碳化产物。因此,氢氧化镁的加入能够有效的提高聚乙烯醇的热分解温度,且能提高聚乙烯醇的成碳率,使得聚乙烯醇的热稳定性能有较为明显的改善。

### 3.4 样品燃烧实验

燃烧过程截图如图5所示,可以看出,纯聚乙烯醇薄膜在垂直燃烧过程中,火焰会迅速蔓延向上,同时有融滴现象的产生。对于加入了阻燃剂氢氧化镁的复合薄膜而言,当引燃的火焰移开之后,薄膜的并没有产生火焰状的明火,仅仅在薄膜边缘有部分明亮部分,这些明亮的部分也在2 min之内逐渐暗淡,并最终熄灭,即薄膜无法继续燃烧。另外,在整个燃烧过程中,添加有氢氧化镁阻燃剂的复合材料并没有融滴滴下。实际样品燃烧实验也证明了加入了氢氧化镁的复合材料阻燃性更加优异。

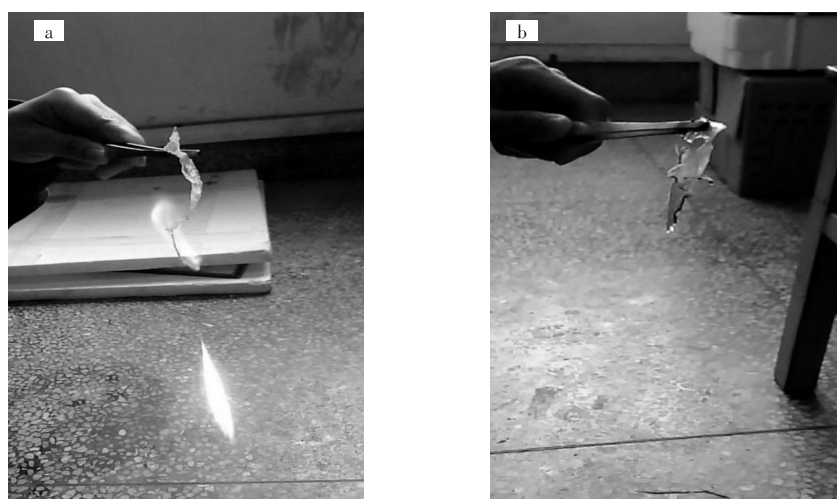


图5 (a)聚乙烯醇和(b)聚乙烯醇/氢氧化镁复合薄膜样品燃烧实验

Fig. 5 Combustion test of (a) PVA film and (b) PVA/Mg(OH)<sub>2</sub> composite film

## 4 结 语

本文使用有机胺法制备了高纯度且粒径分布良好的氢氧化镁片晶,并对其进行了表征与分析,该方法与传统方法对比,有着明显的优势。通过对比试验,得到了该方法的最佳实验反应条件为:反应温度70℃左右,反应时间50 min左右,搅拌速率在400 r/min左右,此时制得的氢氧化镁的回收率较高。

将氢氧化镁与聚乙烯醇进行共混得到了复合材料,对复合材料薄膜和聚乙烯醇薄膜进行对比燃烧实验和热重分析,得出氢氧化镁的阻热机理:氢氧化镁一方面提高了材料的热分解温度,另一方面在燃烧过程中,氢氧化镁煅烧得到的氧化镁会同碳复合,明显增强了碳层的厚度与强度,碳层不仅能阻隔氧气,还能为熔融状态或半熔融状态的基体材料提供支撑,避免了融滴的形成,从而达到了阻热的效果。

## 参考文献:

- [1] PILARSKA A, WYSOKOWSKI M, MARKIEWICZ E, et al. Synthesis of magnesium hydroxide and its calcinates by a precipitation method with the use of magnesium sulfate and poly (ethylene glycols) [J]. Powder technology, 2013, 235: 148–157.
- [2] KAMEDA T, TAKEOCHI H, YOSHIOKA T. Preparation of organic acid anion modified magnesium hydroxides by co-precipitation: a novel material for the uptake of heavy metal ions from aqueous solution[J]. Journal of physics and chemistry of solids, 2009, 70(7): 1104–1108.
- [3] GHANBARI D, SALAVATI NIASARI M, SABET M. Preparation of flower like magnesium hydroxide nanostructure and its influence on the thermal stability of poly vinyl acetate and poly vinyl alcohol [J]. Composites part B, 2013, 45(1): 550–555.
- [4] 汪艳, 王伟, 张俊, 等. 轻烧镁粉制备超细片状氢氧化镁[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(1): 41–45.
- WANG Y, WANG W, ZHANG J, et al. Preparation of superfine and sheet magnesium hydroxide from calcined magnesite [J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2013, 35(1): 41–45.
- [5] WANG P P, LI C H, GONG H Y, et al. Morphology control and growth mechanism of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple wet precipitation method [J]. Ceramics international, 2011(37): 3365–3370.
- [6] 张勇, 魏庭梁. 白云石制备氢氧化镁的工艺研究[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 29(2): 88–90.
- ZHANG Y, WEI T L. Study on preparing of magnesium hydroxide from dolomite [J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2008, 29(2): 88–90.
- [7] 王路明, 谢立平. 氢氧化镁吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(12): 46–47.
- WANG L M, XIE L P. Study on adsorption magnesium hydroxide [J]. Inorganic chemicals industry, 2012, 44(12): 46–47.
- [8] 郭效军, 李静, 路娟, 等. 室温固相法制备氢氧化镁及其对水溶液中 Ni(II) 的吸附 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(2): 406–410.
- GUO X J, LI J, LU J, et al. The preparation of magnesium hydroxide by temperature phase solid phase synthesis and adsorption research for Ni(II) [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2012, 31(2): 406–410.
- [9] 郭效军, 王爱平, 路娟, 等. 氢氧化镁的固相制备及其表面改性 [J]. 化学工程师, 2011, 25(4): 66–68.
- GUO X J, WANG A J, LU J, et al. Solid phase preparation of magnesium hydroxide and its surface modification [J]. Chemical engineer, 2011, 25(4): 66–68.
- [10] 黄涛, 乔建江, 胡佳文, 等. 氢氧化镁阻燃剂的制备及其应用 [J]. 华东理工大学学报, 2015, 41(1): 60–65.
- HUANG T, QIAO J J, HU J W, et al. Preparation and application of magnesium hydroxide as flame retardant [J]. Journal of east China university of science and technology, 2015, 41(1): 60–65.
- [11] 吴健松, 黄雪清, 伍思韵, 等. 徐闻盐场苦卤制备阻燃性氢氧化镁 [J]. 无机盐工业, 2016, 48(3): 56–58.
- WU J S, HUANG X Q, WU S Y, et al. Preparation of flame retardant magnesium hydroxide with brine from Xuwen salt field [J]. Inorganic chemicals industry, 2016, 48(3): 56–58.

本文编辑: 龚晓宁