

## 非均相沉淀法制备高热稳定性铝镁复合阻燃剂

王建立<sup>1,2</sup>, 陈启元<sup>1</sup>, 尹周澜<sup>1</sup>, 王 锦<sup>2</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中国铝业股份有限公司 郑州研究院, 郑州 450041)

**摘 要:** 根据晶体成核与生长理论, 使新生成的氢氧化镁以非均相成核方式均匀地沉积在氢氧化铝核材表面, 形成氢氧化镁包覆氢氧化铝的核-壳结构, 制备出兼有氢氧化铝和氢氧化镁优点的复合阻燃剂。研究温度、复合阻燃剂中氢氧化铝与氢氧化镁质量比、加料方式等对复合阻燃剂性能的影响, 通过研究不同因素对铝镁复合阻燃剂热稳定性的影响效果, 得到优化的工艺条件。结果表明: 制备的铝镁复合阻燃剂初始热分解温度可提高到 260 °C, 阻燃性能得到进一步提高, 填充有机高聚物后其氧指数达到 33, 主要力学性能指标均优于国家标准要求值。

**关键词:** 铝镁复合阻燃剂; 非均相沉淀; 热稳定性

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

## Preparation of aluminum magnesium hydroxide composite flame retardant with high thermo-stability by heterogeneous precipitation

WANG Jian-li<sup>1,2</sup>, CHEN Qi-yuan<sup>1</sup>, YIN Zhou-lan<sup>1</sup>, WANG Jin<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhengzhou Research Institute, Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China)

**Abstract:** According to the theory of crystal nucleation and growth, magnesium hydroxide was deposited on the surface of ATH by heterogeneous precipitation and the core-shell structure where aluminum hydroxide was coated with magnesium hydroxide was formed, then the composite flame retardant with both advantages of magnesium hydroxide and aluminum hydroxide was produced. The effects of synthetical temperature, the mass ratio of aluminum hydroxide to magnesium hydroxide in composite material and the addition manner of reactive materials on performance of the composite flame retardant were studied. The optimized process parameters were identifies by studying the effect of different factors on its thermo stability. The initial thermo-decomposed temperature of the composite flame retardant is increased to 260 °C and its flame retarding performance is improved. The oxygen index of the high polymer filled with it can reach 33 and the main mechanical performance outweighs the demand value of national standards.

**Key words:** aluminum magnesium composite flame retardant; heterogeneous precipitation; high thermo-stability

氢氧化铝粉体作为塑料和橡胶中的填充剂和阻燃剂, 具有阻燃、消烟、填充 3 大功能, 能与多种物质产生协同效应, 是一种价格低廉、用量最大的环保型阻燃剂<sup>[1-3]</sup>。但由于氢氧化铝的热分解温度(约 200 °C)较低, 影响了其与有机高分子材料的加工性能。

采用硅烷和钛酸脂偶联剂对氢氧化铝表面进行化学改性<sup>[4-6]</sup>, 可以提高氢氧化铝的热稳定性, 但采用此

工艺生产成本低, 而且改性后产品的热稳定性增加不显著。通过加热使氢氧化铝表面部分三水铝石脱水变为一水软铝石, 可以提高氢氧化铝的热稳定性, 但在生产过程中脱水过程不易控制, 且脱水后氢氧化铝的阻燃性能也有所降低<sup>[7]</sup>。氢氧化铝的超微细化与高纯化可以有效提高产品的热稳定性, 但这大大增加了产品的生产成本。将氢氧化铝与磷酸反应生成热稳定性

较好的磷酸铝、磷酸二氢铝等化合物<sup>[7-8]</sup>, 处理后氢氧化铝的热稳定性明显提高, 初始热分解温度达 230 ℃ 左右, 但是采用磷酸处理氢氧化铝, 对反应器耐酸要求高, 另外, 由于超细氢氧化铝主要采用铝酸钠溶液分解法制备, 在生产流程加入磷酸对生产工艺有较大影响。

本文作者结合我国氢氧化铝生产流程, 采用反向滴定工艺<sup>[9]</sup>, 使反应生成的氢氧化镁通过非均相成核方式均匀地沉积在氢氧化铝核材表面<sup>[10-13]</sup>, 制备出具有核-壳结构的铝镁复合阻燃剂, 有效地提高氢氧化铝阻燃剂的热稳定性和阻燃性能。该工艺紧密结合我国氢氧化铝的生产流程, 在氢氧化铝生产过程中嫁接生产铝镁复合阻燃剂, 有利于降低生产成本和节能降耗。研究了合成温度、复合阻燃剂中氢氧化铝与氢氧化镁质量比、加料方式等对铝镁复合阻燃剂性能的影响, 通过研究各因素对铝镁复合阻燃剂热稳定性等的作用效果, 得到优化的工艺条件。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验原料为: 超细氢氧化铝(中铝公司某分公司产品, 产品型号为 H-WF01-SP); 超细氢氧化铝滤饼(取自中铝某分公司洗涤后湿滤饼, 含水率约为 47.53%); 氯化镁和氢氧化钠(均为分析纯)。

### 1.2 主要实验设备

主要实验设备为: 宁波产超级恒温水浴槽, 控温精度为  $\pm 0.05$  ℃; 郑州长城仪器厂生产 SHB-B95 型循环水式多用真空泵; 北京产 101B 型不锈钢鼓风干燥箱。

### 1.3 实验方法

铝镁复合阻燃剂的制备方法: 取适量的超细氢氧化铝若干置于 1 L 的三口烧瓶中, 加纯水配制氢氧化铝浆体(固体含量约为 150 g/L)500 mL, 电动搅拌(速率为 300 r/min), 控制一定的水浴温度, 根据复合阻燃剂中的氢氧化铝和氢氧化镁质量比, 按照化学计量式添加氯化镁和氢氧化钠, 采用等压分液漏斗控制反应原料的滴加速率, 使新生成氢氧化镁沉积在氢氧化铝表面。反应后所得滤饼用热去离子水洗涤多次后烘干。

初始热分解温度的测定<sup>[7]</sup>: 采用 WCA-2T 型差热分析仪分析, 升温速率为 10 ℃/min, 根据差热分析来测定粉体的热稳定性。

粒度分析采用德国产激光粒度分析仪(Helos BF 型)检测, 采用 X 光衍射分析仪(X-pert-PRO 型, 荷兰)进行物相检测, 利用电子显微镜(JSM6360LV, 日本)和牛津能谱仪观察粉体的形貌和表面原子分布。利用南京市江宁分析仪器厂生产的氧指数分析仪和水平垂直燃烧仪检测阻燃剂的性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对合成铝镁复合阻燃剂热稳定性的影响

温度是影响沉淀反应的主要影响因素之一<sup>[14-15]</sup>, 也是实现非均相沉淀包覆的重要条件, 温度过低不利于晶核形成, 温度过高则易发生均相成核。图 1 所示为合成温度对氢氧化铝镁复合阻燃剂热稳定性的影响结果。

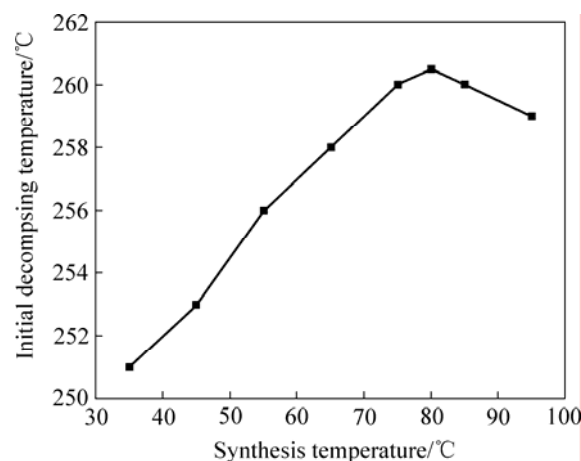


图 1 合成温度对铝镁复合阻燃剂初始分解温度的影响

Fig.1 Effect of synthetical temperature on initial thermo-decomposition temperature of composite flame retardant

从图 1 的实验结果可以看出: 温度对铝镁复合阻燃剂的热稳定性有较大的影响。根据 Lamer 的结晶成核理论, 均相成核和非均相成核的自由能增量分别为<sup>[14-15]</sup>:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi^3 \gamma_{LS}}{3\Delta G_\gamma^2} \quad (1)$$

$$\Delta G_H^c = \frac{16\pi^3 \gamma_{LS}}{3\Delta G_\gamma^2} F(\theta) \quad (2)$$

$$F(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (3)$$

式中:  $\Delta G_c$  为均相成核自由能增量,  $\Delta G_H^c$  为非均相成

核自由能增量,  $\gamma_{LS}$  为液-固相之间的界面能,  $\Delta G_\gamma$  为除去界面能时单位体积自由能变化,  $\theta$  为新相与基体之间的接触角。由于  $0 < \theta < \pi$ ,  $F(\theta)$  恒小于 1, 新相在已有的固相上成核长大, 体系的 Gibbs 自由能的增量小于自身成核体系 Gibbs 自由能的增量, 即非均相成核优先于均相成核。温度对均相沉淀反应自由能的影响大于非均相沉淀反应自由能的影响。当温度过低时, 由于介质粘度大, 分子扩散速率低, 不易在氢氧化铝表面形成致密的沉积层; 而当温度过高时, 相同反应物浓度下氢氧化镁容易以均相沉淀方式析出, 无法在氢氧化铝表面形成核-壳结构的铝镁复合阻燃剂, 所以过高温度下生成的铝镁复合阻燃剂的初始热分解温度也不高, 较佳的合成温度为 70~85 °C。

## 2.2 滴定方式对复合阻燃剂热稳定性的影响

分别研究了正向滴定和反向滴定湿滤饼对铝镁复合阻燃剂热稳定性的影响<sup>[11]</sup>。正向滴定是以氢氧化钠滴入镁盐和氢氧化铝的悬浮液中; 而反向滴定法是将镁盐滴入氢氧化钠和氢氧化铝的悬浮液中。沉淀反应温度为 70 °C, 氢氧化铝与氢氧化镁理论质量比为 8:1。图 2 所示为其差热分析图。

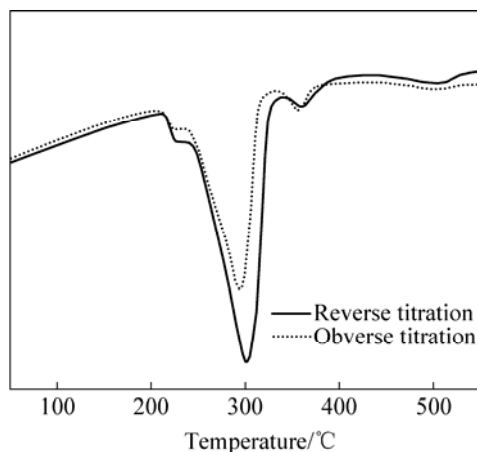


图 2 正向滴定和反向滴定制备的铝镁复合阻燃剂的差热分析图

Fig.2 DTA curves of composite retardant prepared with different titration manner

从差热分析结果可知: 采用反向滴定法得到的铝镁复合阻燃剂初始热分解温度为 262 °C, 采用正向滴定法得到的铝镁复合阻燃剂初始热分解温度 251 °C。反向滴定方式得到的铝镁复合阻燃剂不仅初始热分解温度较高, 而且吸热峰值大, 也就是说其具有更好的阻燃性能。

反向滴定法得到的阻燃剂热稳定性效果好的原因

是, pH 值影响基体颗粒表面的电荷分布, 即溶液中基体颗粒表面的 Zeta 电位随 pH 值变化而改变。氢氧化铝的等电点在 pH=8.5 左右。当溶液 pH 值偏离等电点 (IEP) 时, 颗粒表面带有同种电荷, 相互间排斥, 距离等电点越远, 颗粒间越易于分散。采用反向滴定方式, 氢氧化铝浆体 pH 值大于 12, 氢氧化铝吸附较多的  $\text{OH}^-$ , 带正电的镁覆层离子与基体颗粒表面带有异种电荷, 静电引力有利于镁覆层离子在氢氧化铝颗粒表面沉积。而正向滴定方式则刚好相反, 反应时 pH 值小于等电点, 虽然粉体可以在静电排斥作用下分散较好, 但由于镁覆层离子与基体颗粒表面带有荷正电, 静电斥力阻碍了镁覆层离子在氢氧化铝颗粒表面沉积, 因此正向滴定方式制取的铝镁复合阻燃剂初始热分解温度较低。

## 2.3 氢氧化铝核材状态对铝镁复合阻燃剂热稳定性的影响

分别以干燥后的超细氢氧化铝和新生成的超细氢氧化铝湿滤饼为核材, 以氢氧化钠和氯化镁为反应原料, 采用反向滴定方式制备铝镁复合阻燃剂, 研究了氢氧化铝核材状态对铝镁复合阻燃剂热稳定性的影响。反应条件: 合成温度 70 °C, 镁盐采用匀速加料方式, 滴加时间为 1 h, 之后保温 1 h, 搅拌速率 300 r/min。试验所得样品的差热图如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 与干基氢氧化铝相比, 采用新生成的超细氢氧化铝湿滤饼为核材料制取的铝镁复合材料具有较高的热稳定性。产生这种现象的原因是, 新生成的超细氢氧化铝具有较高的比表面积和化学反应活性, 氢氧化镁更容易沉积在高活性的氢氧化铝表面, 形成致密的核-壳结构。

## 2.4 氢氧化镁在氢氧化铝表面沉积量对复合阻燃剂热稳定性的影响

由于氢氧化镁具有较高的初始热分解温度, 氢氧化铝表面沉积的氢氧化镁的质量对生成的铝镁复合阻燃剂的热稳定性有较大影响。在氢氧化铝表面沉积不同质量的氢氧化镁, 测定了氢氧化铝表面不同氢氧化镁沉积量对复合阻燃剂的热稳定性的影响。图 4 所示为复合粉体中氢氧化铝和氢氧化镁质量比对复合粉体热稳定性的影响。

从图 4 可知, 复合粉体中氢氧化镁的含量对其热稳定性有较大影响, 当  $\text{Al}(\text{OH})_3$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  质量比为 6:1~10:1 时, 铝镁复合阻燃剂的初始分解温度较高, 可达到 260 °C 以上。产生这种现象的原因是<sup>[10-11]</sup>: 覆层离子浓度对发生均相和非均相成核有重要影响。由

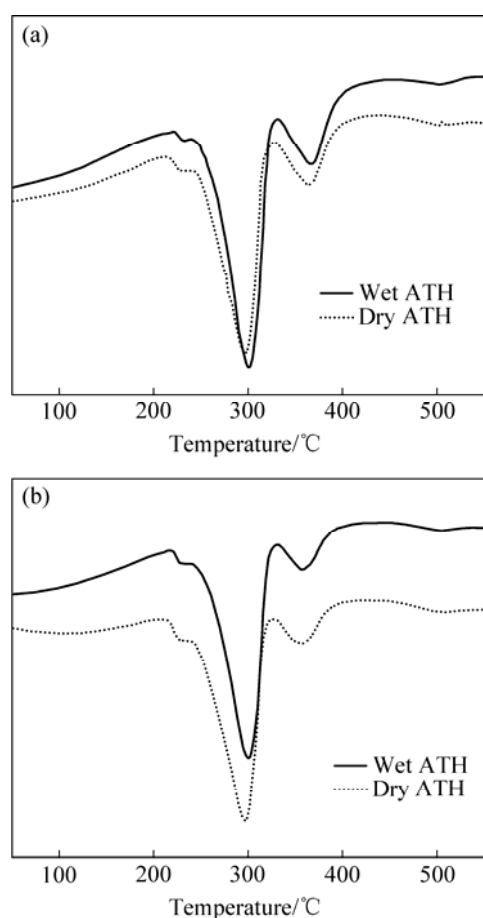


图 3 不同氢氧化铝核材状态下制取的铝镁复合阻燃剂差热图谱

Fig.3 DTA curves of composite retardant prepared with different states of ATH: (a)  $m(\text{Al}(\text{OH})_3):m(\text{Mg}(\text{OH})_2)=4:1$ ; (b)  $m(\text{Al}(\text{OH})_3):m(\text{Mg}(\text{OH})_2)=6:1$

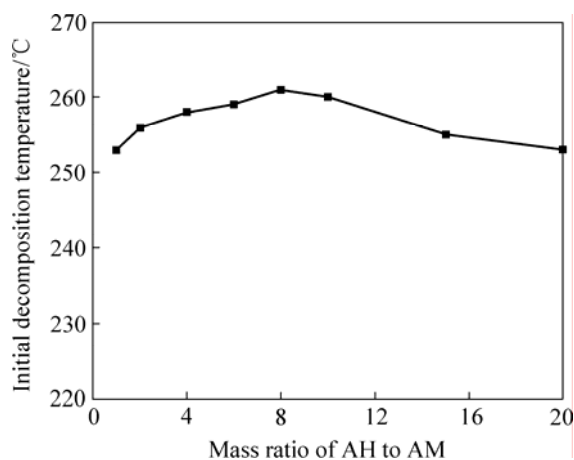


图 4 复合粉体中  $\text{Al}(\text{OH})_3$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  质量比对热稳定性的影响

Fig.4 Effect of mass ratio of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  to  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on thermostability of composite flame retardant

于反应温度恒定时, 均相成核势垒  $\Delta G_c$  和非均相成核势垒  $\Delta G_{nc}$  为定值, 因此, 通过调节覆层离子浓度, 理论上可将成核推动力控制在非均相成核势垒和均相成核势垒之间, 从而避免了均相成核。由于反应初期, 浆体中氢氧根离子浓度较高(约  $4 \text{ mol/L}$ ), 而在  $25^\circ\text{C}$  时氢氧化镁的溶度积<sup>[12]</sup>为  $5.61 \times 10^{-12}$ , 因此当氢氧化铝浆体中  $\text{Mg}^{2+}$  浓度较高时很容易发生均相成核, 无法形成氢氧化镁包覆氢氧化铝的核-壳结构, 从而导致复合粉体时热稳定性较低。当氢氧化铝与氢氧化镁的质量比较低时, 由于氢氧化镁发生均相成核, 从而导致复合粉体的热稳定性较差。另一方面, 当氢氧化铝与氢氧化镁的质量比较高时, 由于复合粉体中氢氧化镁的质量较少, 无法对氢氧化铝表面形成致密包覆, 因此复合后粉体的热稳定性也不高。

## 2.5 铝镁复合阻燃剂应用性能评价

粉体的表面形貌如见图 5 所示。粉体表面 EDS 分析结果如见图 6 所示。铝镁产品复合阻燃剂力学性能测试标准: GB1040—79、IEC60502(ST8)进行检测, 按氧指数测定标准(GB/T2406)和垂直燃烧性能测试标准(GB/T2408)要求检测样品的氧指数及其燃烧性能。

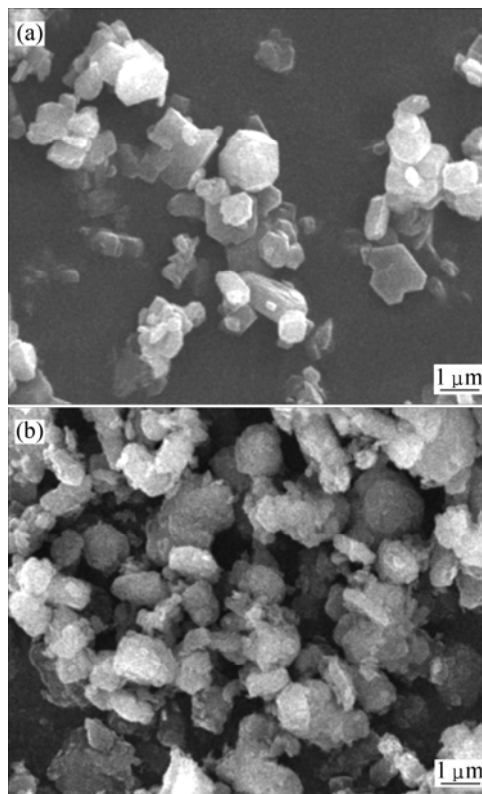


图 5 氢氧化铝原料及铝镁复合阻燃剂电镜照片

Fig.5 SEM images of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and composite flame retardant: (a) Super-fine  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; (b) Composite flame retardant

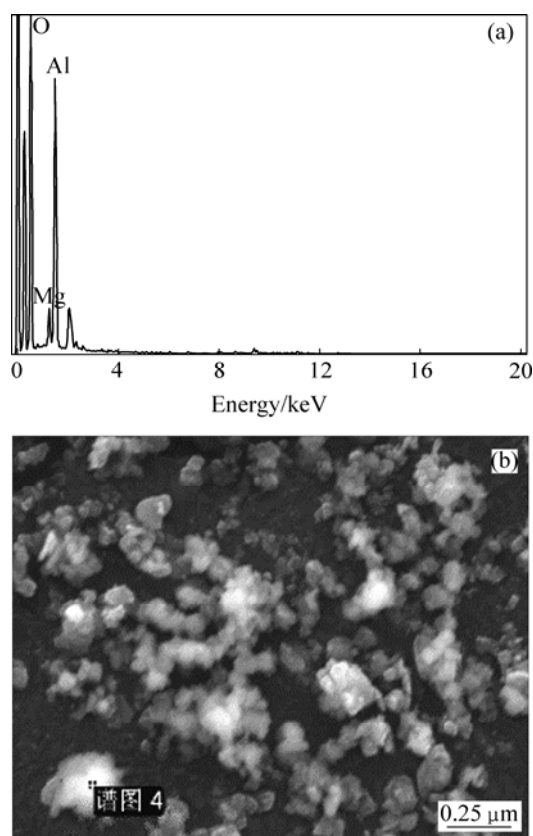


图6 铝镁复合阻燃剂能谱分析图谱

Fig.6 Energy spectrum of composite flame retardant

从粒度分析、扫描电镜、X射线物相分析和能谱分析(EDS)结果可知:采用本工艺制备的复合粉体,氢氧化镁均匀地包覆在粉体表面。粉体分散性好,粒度分布均匀,粉体平均粒径小于 $2\mu\text{m}$ 。差热分析结果表明:制取的铝镁复合粉体具有较高的热稳定性,初始热分解温度达到 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,而未处理的氢氧化铝初始热分解温度约为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。阻燃性能检测结果表明,铝镁复合阻燃剂的阻燃性能有所提高,填充有机高聚物后,氧指数超过33,达到了难燃级。力学检测性能表明,采用本工艺制备的铝镁复合阻燃剂填充有机高聚物后,其拉伸强度可达 $10\text{ MPa}$ 、断裂伸长率可达 $200\%$ 以上,主要力学性能指标均优于标准要求值。

### 3 结论

1) 研究了合成温度、复合阻燃剂中氢氧化铝与氢氧化镁质量比、加料方式、氢氧化铝核材料状态等对铝镁复合阻燃剂性能的影响,得到了优化的合成工艺条件。

2) 以新生成湿氢氧化铝为核材,采用反向滴定,通过控制合成温度和反应物浓度,使新生成氢氧化镁通过非均相成核方式均匀地沉积在氢氧化铝核材表面,形成氢氧化镁包覆氢氧化铝的核-壳结构,有效改善了氢氧化铝的热稳定性。制备的铝镁复合阻燃剂,初始热分解温度可提高到 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,阻燃性能得到进一步提高,填充有机高聚物后其氧指数可达到33,达到了难燃级。产品填充有机高聚物后,各主要力学性能指标均优于标准要求值。

### REFERENCES

- [1] 李 裕, 刘有智, 张艳辉. 超细  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉体防团聚的实验研究[J]. 华北工学院学报, 2003, 24(6): 409-411.  
LI Yu, LIU You-zhi, ZHANG Yan-hui. Mechanism on agglomeration of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particles and experimental study in liquid phase[J]. Journal of North China University of Technology, 2003, 24(6): 409-411.
- [2] 刘立华. 环保型无机阻燃剂的应用现状及发展前景[J]. 化工科技市场, 2005(7): 8-11.  
LIU Li-hua. Application and development of environmental inorganic flame retardant[J]. Chemical Technology Market, 2005(7): 8-11.
- [3] 郑水林, 四季春, 路迈西. 无机复合阻燃填料的开发及阻燃机理研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 60-62.  
ZHENG Shui-lin, SHI Ji-chun, LU Mai-xi. Development of an inorganic composite flame-retardant filler and study on flame retardance mechanism[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2005, 23(1): 60-62.
- [4] 桑俊利, 赵 洪, 张 键, 宋晓莉. 氢氧化铝粉体表面化学改性的研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(8): 15-18.  
SANG Jun-li, ZHAO Hong, ZHANG Jian, SONG Xiao-li. Research on the chemical surface modification of aluminum hydroxide powder[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(8): 15-18.
- [5] 刘 昊, 才庆魁, 张 宁, 裘荣鹏, 龙海波. 超细粉体的表面改性研究进展[J]. 沈阳大学学报, 2007, 19(2): 16-18.  
LIU Hao, CAI Qing-kui, ZHANG Ning, QIU Rong-peng, LONG Hai-bo. Research review of surface modification of super-fine powder[J]. Journal of Shenyang University, 2007, 19(2): 16-18.
- [6] 马淑花, 郭 备, 陈建峰. 氢氧化铝的化学改性研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(4): 19-22.  
MA Shu-hua, GUO Bei, CHEN Jian-feng. Study on chemical modification of aluminum hydroxide[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 31(4): 19-22.
- [7] 周向阳, 李昌林, 霍登伟, 李 劫, 伍上元. 磷酸改性处理后氢氧化铝的热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2115-2118.  
ZHOU Xiang-yang, LI Chang-lin, HUO Deng-wei, LI Jie, WU

- Shang-yuan. The thermo stability of aluminum hydroxide disposed with phosphoric acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(12): 2115–2118.
- [8] 高艳阳. 碱式碳酸铝镁的制备[J]. 华北工学院学报, 2001, 22(1): 54–56.
- GAO Yan-yang. Study on preparation alkaline aluminum magnesium carbonate[J]. Journal of North China University of Technology, 2001, 22(1): 54–56.
- [9] 易求实. 反向沉淀法制备纳米  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  阻燃剂的研究[J]. 化学试剂, 2001, 23(4): 197–199.
- YI Qiu-shi. Study of preparation nano magnesium hydroxide by reverse titration[J]. Chemical Reagents, 2001, 23(4): 197–199.
- [10] 陈浩, 旷成秀, 胡光耀. 化学共沉淀法制备氢氧化铝镁溶胶的研究[J]. 江西化工, 2006(2): 15–18.
- CHEN Hao, KUANG Cheng-xiu, HU Guang-yao. Study on preparation magnesium hydroxide sol-gel by coprecipitation[J]. Chemical Engineering of Jiangxi, 2006(2): 15–18.
- [11] 关毅, 程琳, 张金元. 非均相沉淀法在无机包覆中的应用[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 88–71.
- GUAN Yi, CHENG Lin-yan, ZHANG Jin-yuan. The application of heterogeneous precipitation in inorganic material coating[J]. Materials Review, 2006, 20(7): 88–71.
- [12] 庞卫锋, 陆强, 汪瑾, 宋兴福, 于建国. 超细氢氧化镁的制备工艺与方法研究进展[J]. 化学世界, 2005(6): 376–378.
- CHONG Wei-feng, LU Qiang, WANG Jin, SONG Xing-fu, YU Jian-guo. The development of process and preparation methods of super-fine magnesium hydroxide[J]. Chemistry World, 2005(6): 376–378.
- [13] 陈俊涛, 沈笑君, 康华. 超细粉体颗粒聚团及分散的研究[J]. 鸡西大学学报, 2004, 4(1): 61–64.
- CHEN Jun-tao, SHEN Xiao-jun, KANG Hua. Research on the gathering and dispersing of sub-micron powder[J]. Journal of Jixi University, 2004, 4(1): 61–64.
- [14] 崔爱莉, 王亭杰, 金涌, 孙牧. 二氧化钛表面包覆氧化硅纳米膜的热力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2001(9): 1543–1544.
- CHUI Ai-li, WANG Ting-jie, JIN Yong, SUN Mu. Study on the thermodynamics of titanium dioxide coated by silicon dioxide nano-membrane[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001(9): 1543–1544.
- [15] 邹建, 高家诚, 王勇, 李易东, 文敏. 纳米  $\text{TiO}_2$  表面包覆氧化铝的热力学[J]. 功能材料, 2004, 35(5): 573.
- ZHOU Jian, GAO Jia-cheng, WANG Yong, LI Yi-dong, WEN Min. Study on the thermodynamics of titanium dioxide coated by alumina[J]. Functional Materials, 2004, 35(5): 573.

(编辑 赵俊)