

一种新溶剂体系对氢氧化镁的改性研究

郑小刚^{1,2}, 李长红^{1,2}, 李海民¹

(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: 水-TEA-TBP 溶剂体系中, 结合表面活性剂复配体对工业级 $Mg(OH)_2$ 进行水处理, 得到粒度分布窄、粒径小、分散性好的改性 $Mg(OH)_2$ 。讨论了溶剂体系中水-TEA-TBP 的配比、 $Mg(OH)_2$ 浓度 (mol/L)、矿化剂 $MgCl_2$ 用量 (%)、表面活性剂用量 (%)、水热温度 ($^{\circ}C$) 和水热时间 (h) 等因素对 $Mg(OH)_2$ 的改性影响。

关键词: 氢氧化镁; 溶剂体系; 表面活性剂; 水处理

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)02-0041-06

近年来, 阻燃级 $Mg(OH)_2$ 的研究成为各国科研人员关注的焦点。常温常压下制备的 $Mg(OH)_2$ 纯度低、粒度分布宽、表面亲水疏油、分散性差、比表面积大等缺点制约了 $Mg(OH)_2$ 作为阻燃剂的使用^[1-2]。研究者们主要利用水热处理技术^[3-7]和表面改性技术^[8-10]对 $Mg(OH)_2$ 改性处理, 得到形貌规则、分散性好的改性 $Mg(OH)_2$ 。

本文研究了水-TEA-TBP 溶剂体系中, 结合表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠和聚乙二醇 10000 复配使用对工业级 $Mg(OH)_2$ 水处理改性。运用单因素实验设计探讨了溶剂体系中水-TEA-TBP 配比、 $Mg(OH)_2$ 浓度、矿化剂 $MgCl_2$ 用量、表面活性剂用量、水热温度和水热时间等因素对 $Mg(OH)_2$ 的改性影响。

1 试验部分

1.1 试验试剂及仪器

$Mg(OH)_2$, 工业级, 纯度 99%, 青海西部镁业发展有限公司; TEA, AR 天津市百世化工有限公司; TBP, AR 北京五星化工厂; 十二烷基磺酸钠, AR 上海中泰化学试剂有限公司; 十二烷基苯磺酸钠, W-W105 成都祥和磷化工有限公司; 聚乙二醇 10000, AR 天津市大茂化学试剂厂。

高压釜 (型号 FYXD2), 大连通产高压釜容器制造有限公司; 偏光镜 (型号 XPT-6), 江南光学仪器厂; 电镜扫描仪 (型号 JSM-7500F), 日本电子株式会社; 粒度分析仪 (型号 BT-9300S), 丹东市百特仪器有限公司。

1.2 改性方法

称取一定量的 $Mg(OH)_2$ 、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、聚乙二醇 10000 和 $MgCl_2$ 将其置于 500 mL 水-TEA-TBP 的溶剂体系中, 以 300 r/min 转速下搅拌 10 min。将搅拌后的混合溶液移入反应釜, 在温度 120 $^{\circ}C$ 下处理 6.0 h。处理结束后, 自然冷却陈化 4.0 h。过滤, 蒸馏水洗涤滤饼 3~4 次。在 110 $^{\circ}C$ 下干燥 4.0 h 得到粒度分布窄、粒径小、分散性好的改性 $Mg(OH)_2$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 溶剂体系中溶剂配比的影响

收稿日期: 2009-12-23 修回日期: 2010-3-23

作者简介: 郑小刚 (1986-), 男, 硕士生, 主要研究方向为阻燃级氢氧化镁改性。E-mail: zhengxg@23456@163.com

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

本试验固定蒸馏水用量 450 mL, 考查不同配比的 TEA 和 TBP 对改性 $Mg(OH)_2$ 粒度分布的影响。随着 TEA 用量的减少, 改性 $Mg(OH)_2$ 的粒度先变小后变大, 粒度分布先变窄后变宽, 见表 1。原因可能是 TEA 的减少, 导致破坏

$Mg(OH)_2$ 表面水化层的作用力减弱, $Mg(OH)_2$ 团聚体解聚不完全。TBP 作用是消除改性过程中产生的泡沫, 防止恶化过滤。 $V_{(w)} : V_{(TEA)} : V_{(TBP)} = 450 : 50 : 0 \sim 450 : 30 : 20$ 是在水-TEA-TBP 溶剂体系中对 $Mg(OH)_2$ 改性较好的配比。

表 1 不同溶剂配比对 $Mg(OH)_2$ 的改性影响
Table 1 The effect of various solvent ratios on modified $Mg(OH)_2$

试验号	溶剂配比 / [$V_{(w)} : V_{(TEA)} : V_{(TBP)}$]	$D_{10} / \mu m$	$D_{50} / \mu m$	$D_{90} / \mu m$
1	450 : 50 : 0	0.70	2.12	6.47
2	450 : 40 : 10	0.81	2.00	4.18
3	450 : 30 : 20	0.76	2.27	5.20
4	450 : 25 : 25	0.67	2.49	5.42
5	450 : 20 : 30	0.73	2.53	5.50
6	450 : 10 : 40	0.94	3.52	9.23
7	450 : 0 : 50	1.10	6.25	13.49

2.2 $Mg(OH)_2$ 浓度的影响

水-TEA-TBP 溶剂体系中 $V_{(w)} : V_{(TEA)} : V_{(TBP)} = 450 : 40 : 10$ 时, 随着 $Mg(OH)_2$ 浓度的增大, 改性 $Mg(OH)_2$ 的中位径先

变小后变大, 粒度分布先变窄后变宽, 见表 2。试验发现 $Mg(OH)_2$ 浓度越大, 溶液过滤性越困难。可能是 $Mg(OH)_2$ 浓度对溶液黏度影响甚大。宜选择 $Mg(OH)_2$ 浓度 0.60 mol/L 。

表 2 不同浓度 $Mg(OH)_2$ 的改性试验结果
Table 2 The modified experiment results of various concentrations of $Mg(OH)_2$

试验号	$C_{Mg(OH)_2} / (\text{mol/L})$	$D_{10} / \mu m$	$D_{50} / \mu m$	$D_{90} / \mu m$
1	0.40	0.80	3.10	6.62
2	0.50	0.82	2.95	5.78
3	0.60	0.79	1.84	3.93
4	0.70	0.73	1.97	4.46
5	0.80	0.67	2.23	5.07
6	0.90	0.66	2.48	5.23
7	1.00	0.74	2.05	5.11

2.3 $MgCl_2$ 用量的影响

$MgCl_2$ 电离生成 Mg^{2+} 和 Cl^- , Mg^{2+} 抑制 $Mg(OH)_2$ 发生水解生成 Mg^{2+} 和 OH^- , 即 $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + OH^-(aq)$, 阻止 $Mg(OH)_2$ 二次成核时表面电荷和表面羟基的

形成。随着 $MgCl_2$ 用量 ($MgCl_2$ 的质量分数) 的增加, 改性 $Mg(OH)_2$ 的中位径先变小后变大, 粒度分布先变窄后变宽, 见表 3。2.00% ~ 3.00% 的 $MgCl_2$ 是对 $Mg(OH)_2$ 改性较好的用量。选择矿化剂时需考虑引入的杂质能否有效除去, 经多次洗涤可除去 $MgCl_2$ 。

表 3 不同质量分数 $MgCl_2$ 对 $Mg(OH)_2$ 的改性影响Table 3 The effect of various concentrations of $MgCl_2$ on modified $Mg(OH)_2$

试验号	$w(MgCl_2) / \%$	$D_{10} / \mu m$	$D_{50} / \mu m$	$D_{90} / \mu m$
1	0.00	13.10	25.00	51.49
2	0.50	5.27	11.64	24.72
3	1.00	4.60	8.22	18.00
4	1.50	1.64	3.56	7.38
5	2.00	0.92	1.90	4.51
6	2.50	0.84	1.69	3.23
7	3.00	0.97	2.05	5.47
8	4.00	0.93	1.94	5.65

2.4 表面活性剂用量的影响

试验中选用等质量的十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠和聚乙二醇 10000 复配。表面活性剂复配产生的协同作用能提高其表面活性, 小量表面活性剂就能得到好的改性效果。随着表面活性剂用量(表面活性剂的质量分数的增加, 改性 $Mg(OH)_2$ 的粒径先变小后变大, 见表 4。工业级 $Mg(OH)_2$ 的 $D_{50} = 41.73 \mu m$

5.00% 表面活性剂改性 $Mg(OH)_2$ 的 $D_{50} = 1.79 \mu m$ 且粒度分布较集中 ($D_{10} = 0.64 \mu m$, $D_{90} = 4.42 \mu m$), 其它用量表面活性剂的改性效果较差。表面改性技术主要利用阴离子表面活性剂的负电性基团中和 $Mg(OH)_2$ 的表面正电性, 并对其包覆或者吸附, 同时长碳链基团形成的“空间位阻”阻止 $Mg(OH)_2$ 在过滤和干燥时再次团聚。

表 4 不同质量分数表面活性剂对改性 $Mg(OH)_2$ 粒径影响Table 4 The effect of various concentrations of surfactants on particlesize of modified $Mg(OH)_2$

试验号	$w_{\text{表面活性剂}} / \%$	$D_{10} / \mu m$	$D_{50} / \mu m$	$D_{90} / \mu m$
1	0.00	19.49	41.73	71.57
2	3.00	0.77	4.64	14.64
3	4.50	0.67	2.77	8.21
4	5.00	0.64	1.79	4.42
5	7.50	0.72	2.13	5.11
6	8.00	0.64	2.52	7.23
7	9.00	0.81	6.75	17.87

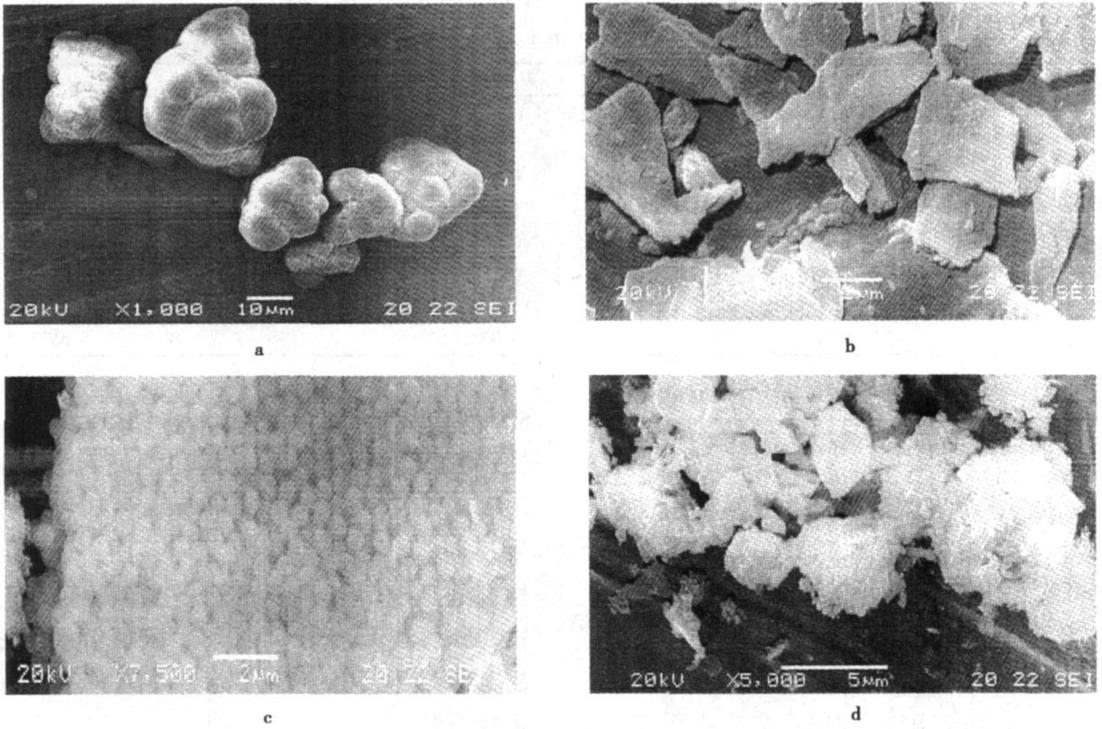
2.5 温度的影响

温度对 $Mg(OH)_2$ 的形貌影响很大。随着水热温度的升高, 一是 $Mg(OH)_2$ 团聚体的表面极性逐渐弱化, 大颗粒逐渐溶解形成形貌规则的颗粒; 二是表面活性剂表面活性较好, 表面活性剂消除 $Mg(OH)_2$ 表面正电性的作用越强, 团聚体解聚越完全, $Mg(OH)_2$ 的粒度均一。但温度过高, 表面活性剂出现部分失活, 不利于 $Mg(OH)_2$ 的改性。90 °C 改性得到片状 $Mg(OH)_2$, 粒径较大(图 1 b); 120 °C 得到球状、粒径均一的 $Mg(OH)_2$ (图 1 c); 140 °C 得到球状、片状的 $Mg(OH)_2$, 粒径较大(图 1 d)。可能

是 140 °C 时表面活性剂部分失活, 导致消除 $Mg(OH)_2$ 表面正电性的作用减弱, 比 120 °C 对 $Mg(OH)_2$ 改性效果差。

2.6 时间的影响

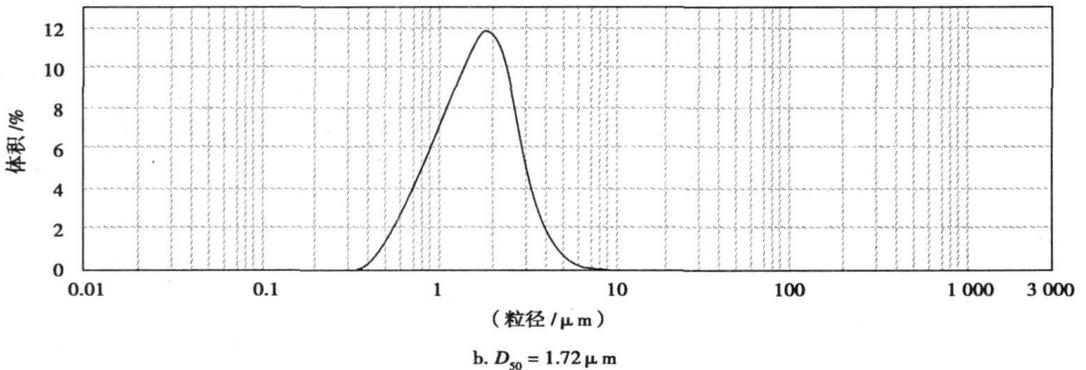
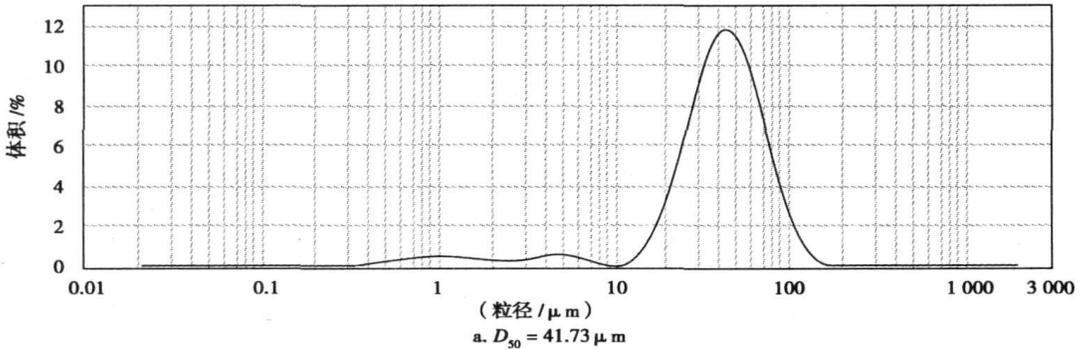
水热时间对 $Mg(OH)_2$ 的改性影响甚大, 见图 2。4.0 h 处理后 $Mg(OH)_2$ 的 $D_{50} = 1.72 \mu m$ (图 2 (b)), 6.0 h 处理后 $Mg(OH)_2$ 的 $D_{50} = 1.90 \mu m$ (图 2 (c)), 水热时间达 8.0 h 处理后 $Mg(OH)_2$ 的 $D_{50} = 2.18 \mu m$ (图 3 (d))。水热时间越长, 更多小晶粒溶解, 溶质不断附着于大晶粒表面, 大晶粒晶形更完善, 粒径更大。一般选择水热时间 4.0 h

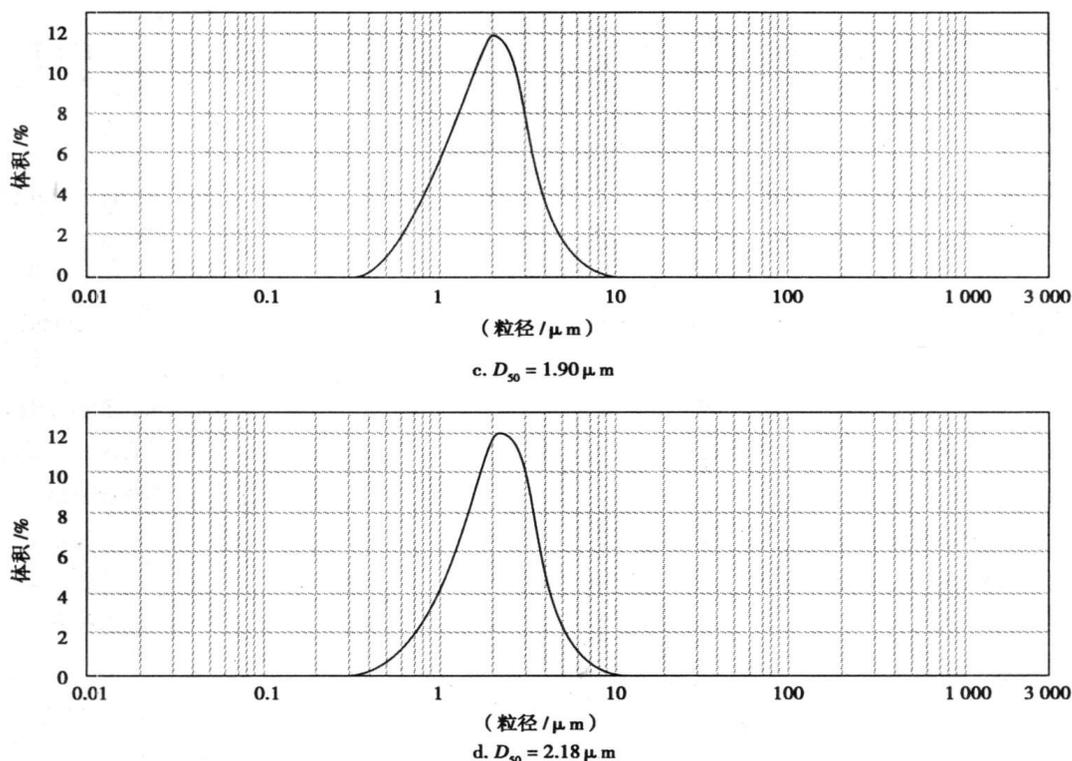


a 样品; b 90°C; c 120°C; d 140°C

图 1 不同水热温度改性 $Mg(OH)_2$ 的 SEM 结果

Fig 1 SEM of modified $Mg(OH)_2$ by hydrothermal treatment in various temperatures





a 样品; b 4.0 h c 6.0 h d 8.0 h

图 2 不同水热时间改性 Mg(OH)₂ 的粒径分布图

Figure 2 Particle size distribution of Mg(OH)₂ modified with different hydrothermal treatment time

3 结 论

水-TEA-TBP 溶剂体系不同于水溶剂体系和小分子有机溶剂体系(甲醇、乙醇)的水热处理, 此体系得到了分散性好、粒度分布窄的球状 Mg(OH)₂, 达到了国内外客户对阻燃级 Mg(OH)₂ 产品要求, 这为研究阻燃级 Mg(OH)₂ 提供了一种新的思路。

参考文献:

[1] 孙海霞, 陈建军. 氢氧化镁阻燃剂发展状况及前景预测[J]. 盐湖盐与化工, 2005 34(04): 29-33

[2] 庞全世, 李权. 柴达木盐湖镁资源综合利用与发展我国镁业的对策[J]. 盐湖研究, 2003 11(1): 4-6

[3] Kumari L, Li W Z, Vannoy C H, et al. Synthesis, characterization and optical properties of Mg(OH)₂ micro/nano-structure and its conversion to MgO[J]. Ceramics International 2009 35(8): 3355-3364.

[4] Henrist C, Mathieu J P, Vogels C, et al. Morphological study

of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution[J]. Journal of Crystal Growth 2003 249 (1-2): 321-330.

[5] Wang W, Qiao X L, Chen J G, et al. Facile synthesis of magnesium oxide nanoparticles via chemical precipitation[J]. Materials Letters 2007, 61 (14-15): 3218-3220.

[6] Meshkani F, Rezaei M. Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area[J]. Powder Technology 2009 196(1): 85-88.

[7] 郑敏珠, 卢晗锋, 刘华彦, 等. 水热法改性工业级 Mg(OH)₂ 晶体形貌研究[J]. 化工生产与技术, 2008 15 (1): 20-22

[8] 刘立华, 宋云华, 陈建铭, 等. 硬脂酸钠改性纳米氢氧化镁效果研究[J]. 北京化工大学学报, 2004 31(3): 31-33.

[9] 陈德宏, 陈鸣才, 曹现福, 等. 一步法制备硬脂酸盐改性的氢氧化镁及其性能[J]. 精细化工, 2006 23(2): 170-173.

[10] 李炜, 王路明, 殷文, 等. 无机阻燃剂氢氧化镁的表面改性及机理研究[J]. 无机盐工业, 2009 41(1): 29-32.

Modified Magnesium Hydroxide in a New-type Solvent System

ZHENG Xiaogang², LI Changhong², LI Haijin¹

(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 $Mg(OH)_2$ was modified by hydrothermal treatment and mixed surfactant in the water-TEA-TBP solvent system. The results indicated that the modified $Mg(OH)_2$ has narrow particle size distribution, small particle size and good dispersion. The effect factors on modified $Mg(OH)_2$, including the ratio of water, TEA and TBP in the solvent system, concentration of $Mg(OH)_2$ (mol/L), percentage of $MgCl_2$ (%), percentage of surfactants (%), temperature of hydrothermal treatment ($^{\circ}C$) 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 BO², LI Lijuan¹, NIE Feng¹, ZENG Zhongmin¹, SONG Fulgen¹,
JI Lianmin¹, LIU Zhiqin², JIA Xu hong²

(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