

水浴法对工业级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: 水浴加热条件下, 表面活性剂 SDS、SLS 和 PEG10000 的复配体改性工业级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 得到了中位径 (D_{50}) 1.55 μm 、分散性好的改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。水浴法改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的工艺条件为氢氧化镁浓度 1.50 mol/L、表面活性剂用量 2.50%、矿化剂氯化镁用量 3.50%、水浴温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、水浴时间 6.0 h、搅拌速度 850 r/min。

关键词: 氢氧化镁; 表面活性剂; 水浴加热

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)03-0068-05

高分散性、超细粉体的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的研究和生产受到了世界各国的关注^[1-3]。常温常压条件下制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 多为不规则片状晶形或无定形晶体, 存在粒径分布宽、晶粒团聚性强等缺点^[4-7], 这限制了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的实际应用。近年来, 国内外科研机构和镁盐企业主要采用水热处理技术^[8] 表面改性手段^[9-10] 改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。然而, 水热处理技术有工艺条件苛刻、能耗成本高、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 处理量少等缺点, 其表面改性的难点在于选择合适的表面活性剂和表面活性剂用量, 这就造成工业上很难大规模运用水热处理技术和表面改性手段处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

本文探索了在水浴加热和高搅拌强度下, 表面活性剂 SDS、SLS 和 PEG10000 复配体改性工业级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。此法关键是高强度搅拌提供钢球能量, 钢球把 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 团聚体破碎成小颗粒, 实现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的小粒径高正态分布。同时表面活性剂复配体的复配效应实现表面活性剂的高表面活性。水浴法对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性效果明显, 工艺简单。

1 试验部分

1.1 试验试剂及仪器

氢氧化镁, 工业级, 纯度 99%, 青海西部镁业发展有限公司; SDS AR, 上海中泰化学试剂有限公司; SLS AR, 莱阳化工实验厂; PEG10000 AR, 天津市大茂化学试剂厂。

电热恒温水浴锅, HHS-11-6, 山西省文水医疗器械厂; 数显恒速搅拌器, S312, 上海申生科技有限公司; 偏光镜, XPT-6, 江南光学仪器厂; 电镜扫描仪, JSM-7500F, 日本电子株式会社; 粒度分析仪, BT-9300S, 丹东市百特仪器有限公司。

1.2 改性方法

称取一定质量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、表面活性剂 SDS、SLS、PEG10000 和矿化剂 MgCl_2 , 溶于装有 500 mL 蒸馏水的烧杯中, 向烧杯中加入一定量不同球径的小钢球。把烧杯放入温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中水浴处理, 搅拌器以 850 r/min 的转速搅拌处理 8.0 h。水浴处理过程中每隔一段时间向烧杯中加入少量蒸馏水, 确保料浆浓度。反应结束后, 自然冷却陈化 4.0 h 过滤, 蒸馏水洗涤 3~4 次。在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥 4.0 h 得到高分散性、粒度高正态分布的

收稿日期: 2009-12-23; 修回日期: 2010-03-10

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: zhengxg123456@163.com。

Mg(OH)₂。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化镁浓度的影响

不同浓度对改性后的 Mg(OH)₂ 的粒径分布影响很大, 见表 1。随着 Mg(OH)₂ 的浓度增大, 改性 Mg(OH)₂ 中位径 D₅₀先变小后变大。1.00 mol/L 的 Mg(OH)₂ 经改性后的 D₅₀ =

2.52 μm, 而 Mg(OH)₂ 浓度 1.50 mol/L 和 1.75 mol/L 时, Mg(OH)₂ 粒径变化不大。低浓度 Mg(OH)₂ 改性后的粒径变化不明显, 可能是钢球和搅拌对 Mg(OH)₂ 颗粒破碎作用不明显, 颗粒之间的碰撞力小, 颗粒的碰撞频率低, 导致有效碰撞次数少。随着浓度的增加, 颗粒间的碰撞频率大, 有效碰撞次数多, 大颗粒得以有效破碎。浓度增大到一定量时, 有限的容器空间内难实现高效率的破碎, 粒径变大。Mg(OH)₂ 浓度宜选择 1.00~1.50 mol/L。

表 1 不同浓度对改性氢氧化镁粒径的影响

Table 1 The influence of various concentration on the modified magnesium hydroxide

试验号	Mg(OH) ₂ 浓度 /(mol/L)	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm
1	0.25	0.91	11.20	26.34
2	0.50	0.91	10.00	25.49
3	0.75	0.80	7.80	21.43
4	1.00	0.64	2.52	7.23
5	1.25	0.67	2.62	7.77
6	1.50	0.70	2.64	7.72
7	1.75	0.77	4.64	14.64

2.2 矿化剂氯化镁用量的影响

矿化剂抑制 Mg(OH)₂ 水解反应的发生, 防止水解生成的溶质离子吸附在晶粒表面形成更大的颗粒。经大量试验比较后, 选择 MgCl₂ 作为矿化剂较好。不同用量 MgCl₂ (MgCl₂ 与 Mg(OH)₂ 的质量比值的百分数) 改性的

Mg(OH)₂ 粒径分布呈正态分布, 见图 1。随着矿化剂 MgCl₂ 用量的增加, 改性 Mg(OH)₂ 粒度分布变窄。3.50% MgCl₂ 中位径 D₅₀ = 1.64 μm, 粒度分布正态性好 (图 1c)。1.00% MgCl₂ 改性的 Mg(OH)₂ 粒度分布正态性不理想 (图 1b), 5.00% MgCl₂ 改性的 Mg(OH)₂ (图 1d) 比 3.50% MgCl₂ 改性的 Mg(OH)₂ 粒度分布宽。

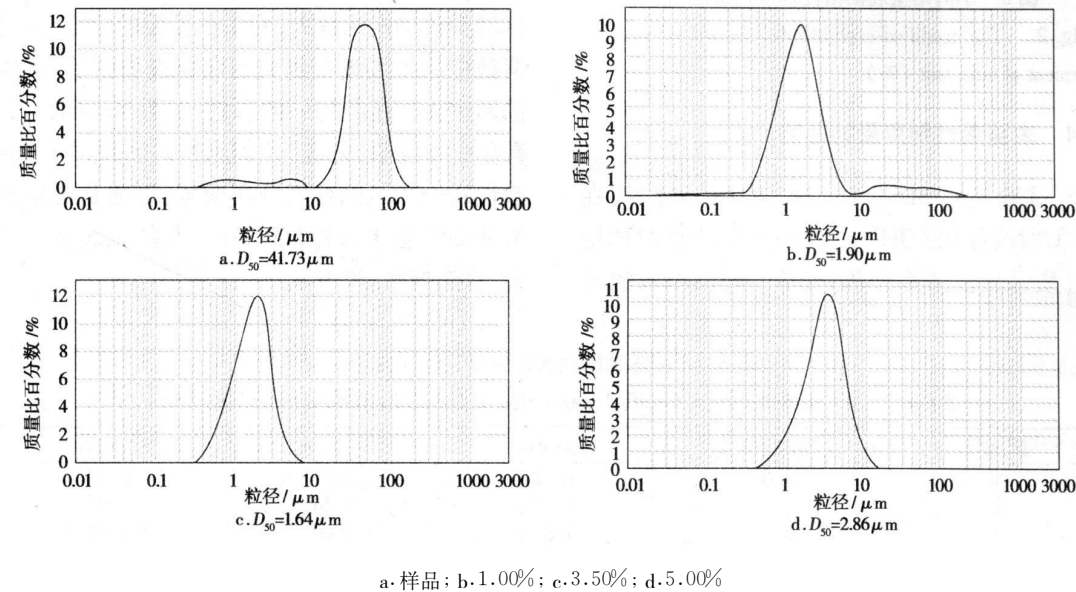


图 1 不同用量 MgCl₂ 改性的氢氧化镁粒度分布

Fig 1 The particle size distribution of modified magnesium hydroxide by various percent of MgCl₂

2.3 温度的影响

在一定温度下,表面活性剂活化后中和 $Mg(OH)_2$ 的表面电荷,改变 $Mg(OH)_2$ 的表面电性,并对其有效包裹,阻止颗粒相互接触,实现 $Mg(OH)_2$ 团聚体的有效解聚。随着温度升

高,表面活性剂的活化分子数增多,与 $Mg(OH)_2$ 作用的表面活性剂分子增多,同时表面活性剂复配体的复配效应增强, $Mg(OH)_2$ 的改性效果越发明显,见表 2。80℃ 时改性 $Mg(OH)_2$ 的粒度分布较窄,改性效果较好。

表 2 不同水浴温度改性的氢氧化镁粒度

Table 2 The particle size of modified magnesium hydroxide in various water bath temperature

试验号	温度 /℃	$D_{10} / \mu m$	$D_{50} / \mu m$	$D_{90} / \mu m$
1	40	0.89	1.97	4.62
2	50	0.93	1.92	4.50
3	60	0.84	1.86	3.67
4	70	0.76	1.84	3.64
5	80	0.67	1.79	3.55
6	90	0.87	2.64	4.61

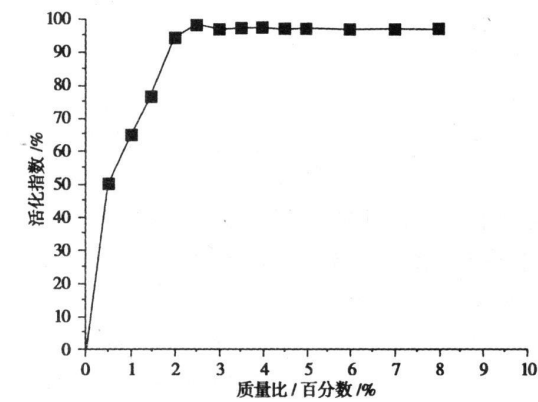


图 2 不同用量表面活性剂改性实验结果

Fig 2 The modified-experimental results of various percent of surfactant (%)

2.4 表面活性剂用量的影响

试验采用 SDS、SLS、PEG10000 复配体在 80℃ 时改性 $Mg(OH)_2$ 。表面活性剂复配体用量(质量比值的百分数)越大, $Mg(OH)_2$ 的活

化指数越高,见图 2。表面活性剂复配体用量达 2.50% 时, $Mg(OH)_2$ 的活化指数出现最大值 99%;表面活性剂复配体用量超过 2.50% 时, $Mg(OH)_2$ 活化指数略微下降,原因是多余的表面活性剂分散在溶剂体系中,长链基团缠连在一起, $Mg(OH)_2$ 附着在其上再次出现团聚现象。

2.5 水浴时间的影响

水浴过程中表面活性剂对 $Mg(OH)_2$ 表面改性受到水浴时间的影响。水浴时间越长,钢球对其破碎作用越大,利于小颗粒的形成,同时溶液中溶质逐渐在较大的颗粒表面附着,形成晶形完善和晶粒均一的颗粒,改性 $Mg(OH)_2$ 的粒度分布较窄,见表 3。但水浴时间超过 6 h 时改性 $Mg(OH)_2$ 的粒度分布变宽,可能是溶质越来越多附着于改性 $Mg(OH)_2$ 大颗粒表面。因此,宜选择水浴 6.0 h。

表 3 不同水浴时间改性的氢氧化镁粒度

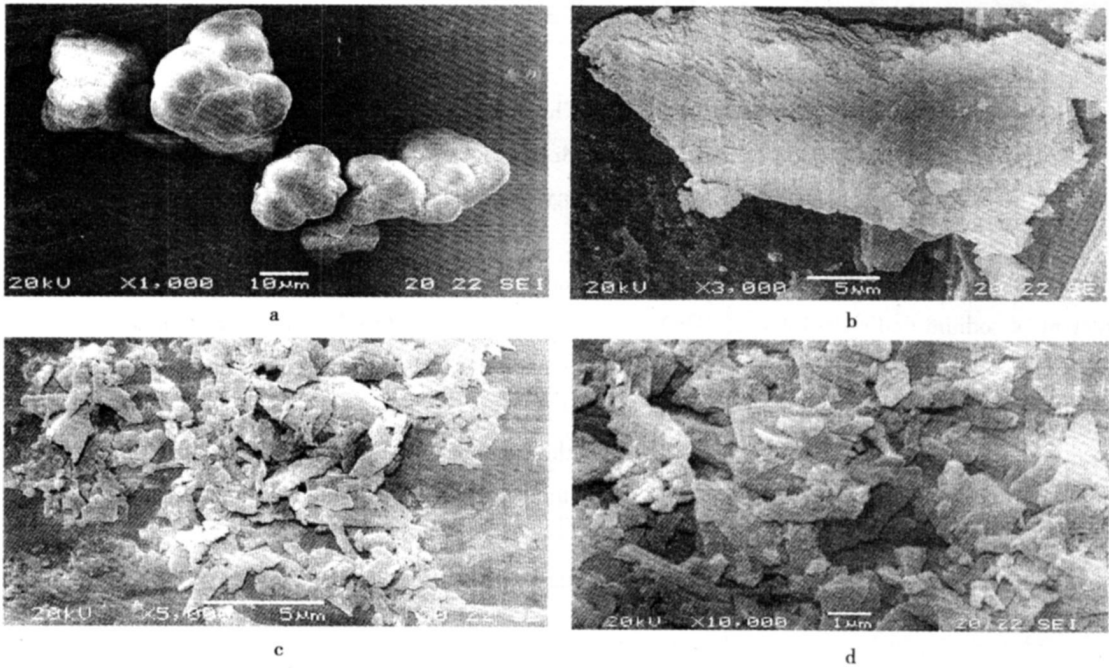
Table 3 The particle size of modified magnesium hydroxide by various water bath hours

试验号	水浴时间 /h	$D_{10} / \mu m$	$D_{50} / \mu m$	$D_{90} / \mu m$
1	3.0	1.12	2.77	5.50
2	4.0	1.03	2.24	4.07
3	5.0	0.84	1.90	3.53
4	6.0	0.79	1.55	3.09
5	8.0	0.70	1.64	3.78
6	10.0	0.57	1.72	3.42
7	12.0	0.86	1.97	3.67

2.6 搅拌速度的影响

钢球在搅拌条件下把 $Mg(OH)_2$ 破碎碾磨成小颗粒, 同时表面活性剂附着或包覆小粒径 $Mg(OH)_2$ 颗粒, 防止 $Mg(OH)_2$ 再次团聚。工业级 $Mg(OH)_2$ 的 SEM 图团聚现象严重, 且表观粒径大 (图 3a); 搅拌速度 200 r/min 的改性

$Mg(OH)_2$ 呈片状结构, 且粒径较大 (图 3b); 500 r/min 时改性 $Mg(OH)_2$ 呈片状颗粒, 粒径相对较小 (图 3c); 搅拌速度 850 r/min 时钢球的破碎作用更大, 出现大小不一片状 $Mg(OH)_2$ 颗粒 (图 3d)。搅拌强度越大, 对氢氧化镁颗粒的破碎作用越大。



a 样品; b 200 r/min; c 500 r/min; d 850 r/min

图 3 不同搅拌速度改性氢氧化镁的 SEM 结果

Fig 3 SEM results of modified $Mg(OH)_2$ by different stirring speed

a sample; b 200 r/min; c 500 r/min; d 850 r/min

3 结 论

水浴加热目的是在一定温度下实现表面活性剂的高改性效果, 高搅拌强度提供钢球大的动能, 高速运动的钢球把 $Mg(OH)_2$ 颗粒碾磨破碎成小颗粒。制备超细 $Mg(OH)_2$, 搅拌器能否提供钢球大的动能成为另一关键因素。水浴法对工业级 $Mg(OH)_2$ 改性效果显著, 得到分散性好、中位径 (D_{50}) 1.55 μm 的改性 $Mg(OH)_2$ 。为改性 $Mg(OH)_2$ 提供了一种新思路。

参考文献:

[1] Jiao C M, Wang Z Z, Ye Z et al. Flame retardation of ethylene-vinyl acetate copolymer using nano magnesium hydroxide and nano hydrotalcite[J]. Journal of Fire sciences 2006, 24(1) : 47—64.

[2] 向兰, 吴会军, 金永成, 等. 阻燃型氢氧化镁制备技术评价 [J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(5): 1—4.

[3] Rothon R N, Homsby P R. Flame retardant effects of magnesium hydroxide [J]. Polymer Degradation and Stability 1996, 54(2—3): 383—385.

[4] 孙庆国, 肖学英, 宋明礼, 等. 高分散性氢氧化镁的制备 [J]. 盐湖研究, 1999, 7(2): 34—42.

[5] 郭如新. 日本氢氧化镁生产现状及应用前景 [J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(5): 24—27.

- [6] Hsu J P, Nacu A. Preparation of submicron-sized $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles through precipitation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 262(1—3): 220—231.
- [7] 许荣辉, 李海民. 高纯氢氧化镁及其水热处理技术评述 [J]. 盐湖研究, 2004, 2(12): 63—66.
- [8] 李召好, 马培华, 李法强. 阻燃型氢氧化镁表面改性研究 [J]. 盐湖盐与化工, 2005, 34(3): 14—16.
- [9] Rothon R N, Liauw C M, Lees G C, et al. Magnesium hydroxide filled EVA: The effects of filler surface modification on the strength of filler/matrix adhesion and the consequences for composite structure and properties [J]. Journal of Adhesion, 2002, 78(7): 603—628.

Modification Magnesium Hydroxide Prepared by Water-Bath Method

ZHENG Xiao-gang^{1, 2}, LI Chang-hong^{1, 2}, LI Hai-ming¹

(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: In the water-bath heating condition, the industrial-grade $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is modified by combination surfactant of sodium dodecylsulphate (SDS), sodium lauryl sulfate (SLS) and polyethylene glycol 10000 (PEG10000). The modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ of the median diameter (D_{50}) $1.54\mu\text{m}$ has a good dispersion. The authors give the optimal process conditions of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ modified by water-bath heating as follows: concentration of magnesium hydroxide 1.50 mol/L, the percent of surfactant 2.50%, the percent of magnesium chloride (mineralizer) 3.50%, water-bath temperature 80°C , water-bath hours 8.0h, and stirring speed 850 r/min.

Key words: Magnesium hydroxide; Surfactant; Water-bath heating