

高分散性、粒度高正态分布氢氧化镁的制备研究进展

郑小刚^{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:近年来 $Mg(OH)_2$ 的改性研究受到广泛重视; 对水热处理技术和表面改性手段处理 $Mg(OH)_2$ 的研究现状进行概述, 并讨论制备超细粉体改性 $Mg(OH)_2$ 的影响因素。

关键词:氢氧化镁; 水热处理; 表面改性

中图分类号: TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2010)04-0048-04

1 前言

$Mg(OH)_2$ 无机阻燃剂正受到国内外阻燃剂行业愈来愈大的关注。欧美国家对阻燃级 $Mg(OH)_2$ 的要求是粒度分布介于 $0.5 \sim 1.0 \mu m$, 分散性好, $Mg(OH)_2$ 与高聚物的相容性好。由于我国镁盐企业的生产技术落后, 生产的 $Mg(OH)_2$ 具有粒度大、粒径分布宽、团聚指数高等缺点^[1], $Mg(OH)_2$ 产品不能满足用户要求, 大量高档的阻燃级 $Mg(OH)_2$ 需要进口。

为了利用好我国得天独厚的镁资源和解决阻燃级 $Mg(OH)_2$ 的生产技术难题, 国内科研机构和镁盐企业投入大量人力、财力研发新技术、新工艺, 取得了很大进展。工业级 $Mg(OH)_2$ 的改性处理是制备阻燃级 $Mg(OH)_2$ 行之有效的办法, 主要手段是水热处理和表面活性剂改性^[2]。

本文总结了近年来国内外采用水热处理技术和表面改性制备分散性好、粒度高正态分布改性 $Mg(OH)_2$ 的研究工作, 探讨了制备超细粉体 $Mg(OH)_2$ 的影响因素。

2 水热处理技术

水热处理技术改性 $Mg(OH)_2$ 利用水在高温高压下提供的溶剂体系控制粒子的成核和生长速度, 得到形貌、结构和大小均可控制的 $Mg(OH)_2$ 。

国外利用水热处理技术改性工业级 $Mg(OH)_2$ 得到形状规则 (如六方片状、纤维状和球状)、分散性好的改性 $Mg(OH)_2$ ^[3-5]。有报道称在有机酸镁盐体系中水热处理可得 $BET < 10 m^2/g$ 的六方片状 $Mg(OH)_2$ 。有机溶剂体系中水热处理 $Mg(OH)_2$ 成为了水热处理改性 $Mg(OH)_2$ 的一个发展方向。

国内科研人员利用水热处理技术改性 $Mg(OH)_2$ 得到六方片状、纤维状、针状的改性 $Mg(OH)_2$ ^[6-9]。由于水热处理要求苛刻的反应条件, 能耗大等缺点, 这给水热处理改性 $Mg(OH)_2$ 工业化生产带来了一定难度。

分散性好、粒度高正态分布改性 $Mg(OH)_2$ 的研究工作进展缓慢, 同时水热处理技术的影响因素 (如溶液体系 pH 值、水热温度、水热时间等) 未达成统一认识。张林进^[10]认为, 温度

收稿日期: 2009-12-23; 修回日期: 2010-03-10

作者简介: 郑小刚 (1986-), 男, 硕士生研究, 主要研究方向为阻燃级氢氧化镁改性。E-mail: zhengxg123456@163.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

升高促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 团聚体溶解,并在大颗粒表面上生长,改善晶体结晶性能。郑遗凡^[11]发现水热温度从 120°C 升到 180°C , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶胞收缩,晶格趋于完整。张伟党^[12]、钱海燕等^[13]研究表明,添加剂存在时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒随着水化温度升高先增大后减小,然后又明显增大。

水热处理技术作为改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的重要手段,有机物溶剂体系将成为水热处理改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的发展方向。提高水热处理影响因素的认识,对阻燃级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的工业化生产有重要的理论指导意义。

3 表面改性技术

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面改性利用有机分子中的官能团在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面吸附或对颗粒表面包覆,使颗粒表面有机化或改变极性,实现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 团聚体的分散。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面改性常用阴离子表面活性剂和偶联剂。

1) 表面活性剂 阴离子表面活性剂中和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒的表面电荷,改变了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面电性, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 团聚体得到解聚。同时表面活性剂将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒包裹起来形成物理屏蔽,使晶粒间产生“空间阻碍”,阻止过滤、干燥等后续过程中改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 再团聚。表面活性剂用量一般是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量的 $1.0\% \sim 8.0\%$ 。

国内外研究者对硬脂酸及硬脂酸盐类改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 做了深入的研究,发现硬脂酸锌的改性效果最好,硬脂酸的最差^[14]。罗士平等^[15]比较十二烷基苯磺酸钠、油酸钠、十一烯酸钠和硬脂酸钠对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的改性效果,十一烯酸钠最好,油酸钠次之。

除了上述表面活性剂外,还有十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵^[16]、烷基硫酸盐类、磺化丁二酸酯盐等阴离子表面活性剂也用于改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。但这些工作仅是从表面活性剂单一使用的角度展开,未对表面活性剂复配改性进行尝试。学者们指出阴、阳离子表面活性剂复配比单一组分的表面活性高,少量阳(阴)离子表面活性剂与阴(阳)离子表面活性剂复配使溶液的表面活性明显提高。表面活性

剂复配使用和寻找新的表面活性剂是改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 努力的方向。

2) 偶联剂 偶联剂改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 主要利用偶联剂分子中官能团 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面羟基缩合,偶联剂的碳链与有机高聚物反应或物理缠绕,将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与有机高聚物结合起来。由于偶联剂水溶性差,偶联剂一般在惰性有机溶剂中溶解稀释后干法改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。常用偶联剂有钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、铝钛复合偶联剂、稀土偶联剂、硅烷偶联剂等。偶联剂用量一般是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量的 $0.50\% \sim 6.00\%$ 。

单一偶联剂对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性效果不尽人意,近年来报导的偶联剂复合体加快了阻燃级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的研究步伐,如钛酸酯—铝酸酯—铝钛偶联剂复合体^[17]、钛酸酯—硅油复合体—稀土偶联剂—硬脂酸钙复合体^[18]等。新品种偶联剂不断出现,如壬基酚聚乙烯醚、螯合磷酸酯钛偶联剂、羟基硅油^[19]等。这些研究工作表明,偶联剂大大改善 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 高聚物复合材料的物理机械性、加工流动性、阻燃性。

国内外对偶联剂改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的研究较为成熟,这把阻燃级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的研究推向新的高点。新偶联剂复合体和新种类偶联剂将会成为研究重点。

4 氢氧化镁改性的影响因素

水热处理技术和表面活性剂对氢氧化镁表面改性时,其影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒径分布和分散性的因素众多。现将影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性时的主要因素做一讨论。

1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的浓度影响溶液体系的离子强度。高浓度 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶液体系中离子强度大,生成结构完整的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 大晶粒,分散性提高。低浓度 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 易形成小粒径晶体,过滤困难,不易洗涤包裹于晶粒间的杂质,造成产品纯度不高。

2) 表面活性剂种类 不同的表面活性剂改性效果不同,选择不同的阴离子表面活性剂可以制备出不同粒径和形貌的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。常用的表面活性剂种类包括十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、油酸钠、十一烯酸钠、硬脂酸

钠、硬脂酸钙、硬脂酸锌、褐煤酸钠、月桂酸钾、月桂酸钠、硅油等。也可用其他阴离子表面活性剂,如烷基硫酸盐类和磺化丁二酸酯盐类。在选择阴离子表面活性剂时,可以考虑两性表面活性剂或非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂复配使用。

3)表面活性剂用量 表面活性剂的用量一般是需改性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量的 2% ~ 10%,不同的表面活性剂具体的加入量视实验条件而定。在采用多种表面活性剂的复配使用时还需考虑不同表面活性剂用量的比例关系。表面活性剂用量较小时,不能达到改性完全的效果;表面活性剂用量较大时,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, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 附着在其上再次出现团聚现象,此时再进行解聚,难度加大。因此,寻找表面活性剂的最佳用量成为重点。目前用的较多的表面改性剂是硬脂酸钠和油酸钠,用量为 1% ~ 3%。

4)水热处理温度 温度影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的成核和晶体的生长。随着温度的升高,细小的晶粒溶解,大晶粒不断长大,形成晶形完善的晶体,晶粒大小趋于均一。温度的选择需考虑表面活性剂的使用温度。水热处理温度通常为 140 ~ 200 °C。

5)水热处理时间 水热时间越长,晶粒越大。经过水热处理 4 ~ 6 h 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 晶体形貌较规则,粒径分布较窄。确定水热时间时需考虑表面活性在高温条件下的适应时间。

6)矿化剂种类 改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的矿化剂包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 NaOH 、 NaCl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 KOH 、 KCl 、 $\text{CO}(\text{NH})_2$ 、 MgCl_2 等。矿化剂抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水解反应的发生,防止水解生成的溶质离子吸附在大晶粒表面形成更大粒径的颗粒。通常选择 NaOH 、 MgCl_2 和 KOH 。

7)矿化剂用量 矿化剂用量主要取决于水热处理溶剂体系的碱度大小, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水热处理的碱度要求较大。随着矿化剂用量的增加, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的粒径先减小后增大。寻找矿化剂的最佳用量成为改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的关键之一。

8)搅拌方式及强度 搅拌是影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒度分布的重要因素。搅拌强度大导致介稳区变窄,二次成核速率增加,晶体粒度

变细。温和而不均匀的搅拌,易得到较大粒径的晶体。搅拌方式影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体形貌。浮动搅拌方式不会产生液体漩涡,对晶体表面破坏作用小,易得到晶形规则的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体;而转动搅拌产生大量漩涡,造成晶体间强烈碰撞,对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶面破坏大,易得到缺陷的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体。

9)冷却陈化方式 冷却方式主要是自然冷却和强制冷却。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在自然冷却过程中经历了一个完整的“熟化”过程,溶质逐渐成核或者吸附在晶核表面,形成完好的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体;而强制冷却的过程中,多数未成核的溶质不是吸附排列在晶核表面,而是形成较小而晶形不完整的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体。

5 结 语

国内外研究者对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的改性研究做出了大量工作,但对影响因素和表面改性的机理没有形成系统化理论。有机溶剂体系中水热处理改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 制备阻燃级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 提供了新思路。在今后的工作中应重视表面活性剂的研发,强化改性机理的探讨。

参考文献:

- [1] Kodama K, Hyodo T, Shimizu Y, et al. Effects of surface modification of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with polysiloxane oil and silica additive on the flame retardancy and mechanical properties of LDPE $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites [J]. *Organic/Inorganic Hybrid Materials* 2005 (847): 339-344.
- [2] 高善民,王善华,孙树声,等.市场前景广阔的无机阻燃剂—氢氧化镁 [J]. *化工进展*, 2001 (8): 56-59.
- [3] 金永成,向兰,金涌.阻燃级氢氧化镁的综合评述 [J]. *海湖盐与化工*, 2002, 7 (1): 1-4.
- [4] 李洪庆,李国臣,李青山.氢氧化镁 聚烯烃阻燃技术新进展 [J]. *化学工程师*, 2000 (2): 28-30.
- [5] Henrista C, Mathieua J P, Vogelsb 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.
- [6] 向兰,金永成,金涌.氢氧化钠溶液中氢氧化镁的水热改性 [J]. *过程工程学报*, 2003, 3 (2): 116-120.
- [7] 吴会军,向兰,朱冬生.高纯微细氢氧化镁的水热法制备 [J]. *华南理工大学学报 (自然科学版)*, 2003, 31 (6): 88-90.

- [8] 赵伟,叶虹,樊唯镭.阻燃剂用氢氧化镁超细粉体的水热制备[J].山东大学学报(理学版),2005,40(6):77—82.
- [9] 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.
- [10] 张林进,张月琴,叶旭初.氢氧化镁的水热改性研究[J].盐业与化工,2009,38(2):24—27.
- [11] 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):635—639.
- [12] 张伟党,钱海燕,孔庆刚.工艺条件对制备超细氢氧化镁性能的影响[J].非金属矿,2008,31(6):27—29.
- [13] 钱海燕,张少明,邓敏,等.水化条件对氢氧化镁颗粒尺寸的影响[J].非金属矿,2007,29(5):9—13.
- [14] 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.
- [15] 罗士平,李娜春.阻燃剂氢氧化镁表面改性及其在 EVA 中的应用[J].塑料助剂,1999(2):13—17.
- [16] Yan H, Zhang X H, Wu J M, et al. The use of CTAB to improve the crystallinity and dispersibility of ultrafine magnesium hydroxide by hydrothermal route[J]. Powder Technology, 2008, 188(2): 128—132.
- [17] 郭廷冰,郭绍辉,郑德,等.稀土偶联剂和助偶联剂对 $PP/Mg(OH)_2$ 复合阻燃材料性能的影响[J].石化技术与应用,2009,27(3):213—217.
- [18] 周卫平,李林茂.稀土复合偶联剂对氢氧化镁的表面改性研究[J].无机盐工业,2009,41(5):24—27.
- [19] 王艳丽,张勇,张隐西,等.羟基硅油对 $Mg(OH)_2$ 高填充 HDPE 力学性能的影响[J].中国塑料,2003,14(2):65—68.

Progress on Preparation of Magnesium Hydroxide with High Dispersion and High-norm ally Distributed Particle Size

ZHENG Xiao-gang^{1,2}, LI Haimin¹

(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 recent years researchers around the world have been paying great attention to study the modification of magnesium hydroxide. researchers have mainly used the technology of hydrothermal treatment and surface modification in order to modify magnesium hydroxide. In this paper the authors provide an overview of which researchers have studied in the preparation of magnesium hydroxide of high dispersion and high-norm ally distributed particle size and discuss factors of the preparation of pure ultra-fine magnesium hydroxide.

Key words Magnesium hydroxide; Hydrothermal treatment; Surface modification; Factors of modification