



直接沉淀法制备疏水性氢氧化镁及其表征

李庆蛟¹, 马云霞¹, 张淑娴¹, 王玉龙¹, 王标兵^{1,2}

(1. 中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 2. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以苦卤和氨水为原料,硬脂酸镧为改性剂,采用常温一步直接沉淀法制备疏水性氢氧化镁纳米粒子;用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱、热重分析、X 射线衍射、疏水性分析等手段对所得产物进行表征分析并进行疏水性测试。结果表明,在合成的过程中,硬脂酸镧通过化学反应改变了氢氧化镁的表面性质,改性后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为非极性,可漂浮在水面,表现为疏水性;硬脂酸镧并未改变 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶型,但是在 X 射线衍射中出现 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的杂质峰;硬脂酸根离子吸附在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子表面,使其表面有机化,同时提高了分散性和热稳定性。

关键词: 氢氧化镁;硬脂酸镧;疏水性

中图分类号: TQ 132.2 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2012)05-0006-05

Preparation of Hydrophobic Magnesium Hydroxide by Direct Precipitation Method and Characterization

LI Qingjiao¹, MA Yunxia¹, ZHANG Shuxian¹,
WANG Yulong¹, WANG Biaobing^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051; 2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Hydrophobic magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) nano-particles were prepared via the one-step direct precipitation method by using brine ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ammonia as raw materials, lanthanum stearate as surface modifier at room temperature. The product was analyzed by SEM, FTIR, TG, XRD and hydrophobic test. The results show that the particles surface is changed from hydrophilic to hydrophobic through the reaction between lanthanum stearate and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. The modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is nonpolar and can float over the water. Its performance shows hydrophobic. Lanthanum stearate does not change the crystal form of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. But the impurity peak of $\text{La}(\text{OH})_3$ emerges in XRD. Stearic acid iron organizes the surface of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by adsorbing on it. The dispersibility and thermal stability are improved at the same time.

Key words: magnesium hydroxide; lanthanum stearate; hydrophobic property

收稿日期:2012-03-05,修回日期:2012-04-08。

第一作者简介:李庆蛟(1987—),男,硕士研究生,研究方向为高分子材料改性。E-mail: liqingjiao1986@163.com。

通信作者:王标兵(1971—),男,教授,博士生导师,研究方向为高性能和功能化高分子材料。E-mail: bbwang@nuc.edu.cn。

氢氧化镁作为一种无卤、环保添加型阻燃剂,被越来越多地应用于高分子材料的阻燃中^[1]。其分解温度远高于常用的无机阻燃剂氢氧化铝,可以用于更高加工温度的高分子材料中,同时,和含卤阻燃剂相比,它在燃烧过程中不会产生有毒物质,并且在成本上也具有竞争力^[2-3]。和大多数的无机添加剂一样,由于氢氧化镁粒子具有亲水性、较大的极性和较高的表面自由能,和高分子材料不能很好地相容,而是在高分子材料中团聚,严重恶化高分子材料的力学性能,因此,很有必要对氢氧化镁进行表面改性。文献^[4-7]使用稀土化合物改变无机粒子表面的性质,大大提高其在高分子材料中的分散性以及两相之间的粘附力,继而降低其对高分子材料力学性能的损害。硬脂酸镧作为一种稀土化合物,被广泛应用于提高聚氯乙烯(PVC)的热稳定性^[8-9],但是并没有相关文献介绍其在改性氢氧化镁粒子方面的应用。本文中以苦卤和氨水作为原料,硬脂酸镧作为改性剂,采用常温一步直接沉淀法制备疏水性的氢氧化镁纳米粒子,并采用一系列表征手段进行表征分析。

1 实验部分

1.1 实验原料

苦卤($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),工业级,青海格尔木铁源钾镁有限公司;氨水,分析纯,江苏丹阳市永丰化学试剂厂;双氧水(H_2O_2),分析纯,江苏丹阳市永丰化学试剂厂;无水乙醇,分析纯,江苏丹阳市永丰化学试剂厂;硬脂酸镧,工业级,江苏溧阳天涛化工有限公司。

1.2 实验方法

准确称量 100 g 苦卤溶于 100 mL 蒸馏水中,加入微量 H_2O_2 充分搅拌后静置 5 h,过滤得滤液,备用。称量一定量的硬脂酸镧溶于无水乙醇后,与苦卤液一并加入 3 口烧瓶中,20 ℃下剧烈搅拌 30 min 使其混合均匀。使用碱式滴液漏斗滴加一定量的氨水(与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量比为 2:1),滴定完毕后,保持温度和搅拌速度不变,继续反应 1 h,将所得溶液过滤,所得产物用蒸馏水和乙醇充分洗涤后,80 ℃下真空干燥研磨。

1.3 测试表征

采用美国热电尼高力仪器公司的 Avatar370 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪测定红外谱图, KBr 压片; 采用日本 JEOL 公司的 JSM-6510 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品分散性; 采用日本理学的 D/max 2500PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析样品晶型结构, Cu 靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描范围为 $2\theta=10\sim80^\circ$, 扫描速度为 $0.2(^\circ)/s$; 采用美国 TA 公司的 SDT Q600 型热重示差扫描量热仪研究热行为, N_2 气氛下, 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试范围为 $25\sim650\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 疏水性测试

1.4.1 活化指数

使用活化指数表征氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$) 表面改性效果的好坏^[10]。

准确称量质量为 5 g 的 $Mg(OH)_2$, 将其加入盛有 300 mL 蒸馏水的烧杯中, 充分搅拌 1 h 后静置 24 h, 刮去漂浮于水面的 $Mg(OH)_2$, 将烧杯底部的 $Mg(OH)_2$ 过滤干燥后称量, 质量记为 m 。活化指数 H 的计算公式为:

$$H = \frac{5-m}{5} \times 100\%$$

1.4.2 接触角

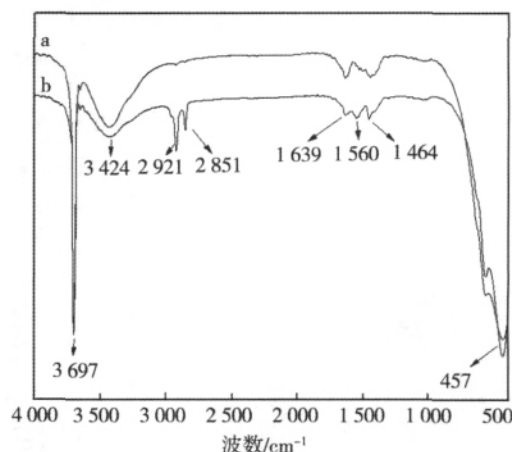
接触角是指气、液、固 3 相交点处所作的气-液界面的切线穿过液体与固-液交界线之间的夹角, 记为 α , α 是润湿程度的度量。若 $\alpha < 90^\circ$, 则固体是亲液的, 即液体可以润湿固体, α 越小, 润湿性越好; 若 $\alpha > 90^\circ$, 则固体是憎液的, 即液体不润湿固体, α 越大, 疏水性越好^[11]。

准确称取质量为 2 g 的 $Mg(OH)_2$ 放入模具中, 使用压片机于 10 MPa 压力下压制并保压 1 min 后得到样品。使用北京哈科试验仪器厂的 HARRE-SPCA 型接触角测量仪测量 α 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 $Mg(OH)_2$ 纳米粒子经硬脂酸镧改性前、后的傅里叶变换红外光谱图。如图所示, 在谱线 a、b 中, $3\ 697$ 、 $3\ 424\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-OH$ 的伸缩振动吸收峰; $1\ 639$ 、 $1\ 464\text{ cm}^{-1}$ 处为 $Mg-OH$ 和 $-OH$ 的弯曲振动吸收峰; 457 cm^{-1} 处则为 $Mg-OH$ 的变形振动吸收峰, 和文献^[12-13]中的研究基本一致。而在经过硬脂酸镧改性后, $Mg(OH)_2$ 的红外谱线 b 中出现了几组新的吸收峰, 其中 $2\ 921\text{ cm}^{-1}$ 处为甲基的不对称收缩振动峰; $2\ 851\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基的对称伸缩振动吸收峰^[14]; $1\ 560\text{ cm}^{-1}$ 处为羧酸根阴离子中 $C=O$ 键的不对称收缩振动峰。这表明硬脂酸根离子与 $Mg(OH)_2$ 发生了



a—未改性 $Mg(OH)_2$; b—改性 $Mg(OH)_2$ (硬脂酸镧的质量分数为 0.75%)。

图 1 经硬脂酸镧改性前、后 $Mg(OH)_2$ 纳米粒子的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of unmodified and modified $Mg(OH)_2$ nano-particles obtained with lanthanum stearate

吸附键合, 使得 $Mg(OH)_2$ 表面有机化^[15]。

2.2 扫描电镜分析

图 2 为 $Mg(OH)_2$ 粒子经硬脂酸镧改性前、后的扫描电镜图像。从图中可以看出, 在图 (a)、(b) 中, $Mg(OH)_2$ 粒子由于具有表面极性及其较高的表面能而产生严重的团聚现象, 较大团聚粒径为 $8.92\text{ }\mu\text{m}$, 较小团聚体粒径为 $3.93\text{ }\mu\text{m}$, 可以推断加入高分子材料后对其力学性能产生较大的影响; 而在图 (c)、(d) 中, 改性后 $Mg(OH)_2$ 粒子的表面极性和表面能均降低, 平均粒径为 $0.38\text{ }\mu\text{m}$, 而且与未改性的 $Mg(OH)_2$ 粒子相比具有很好的分散性。

2.3 物相分析

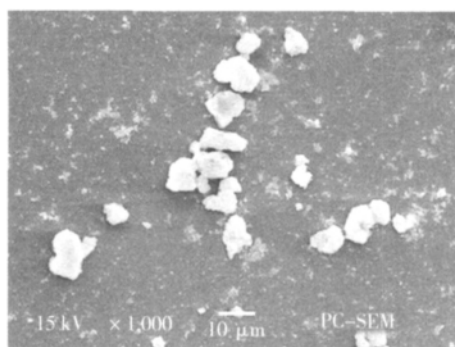
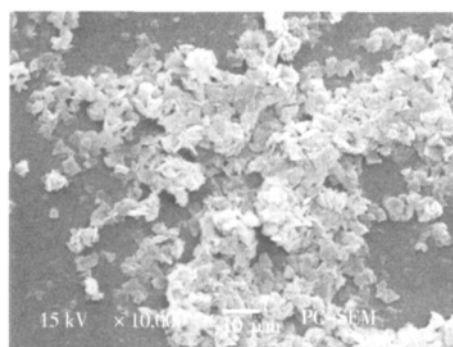
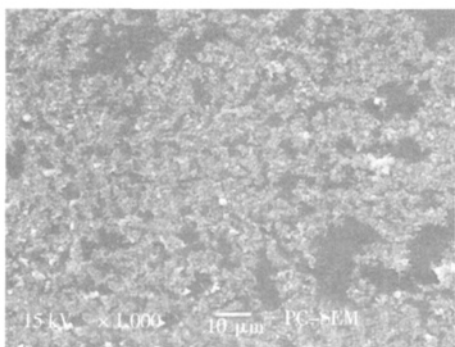
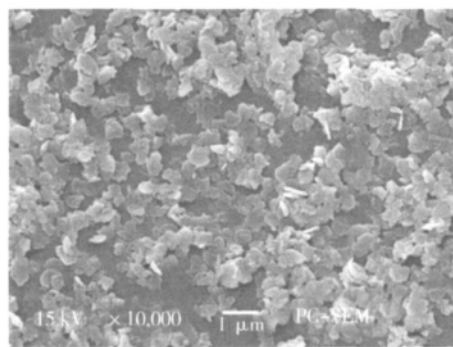
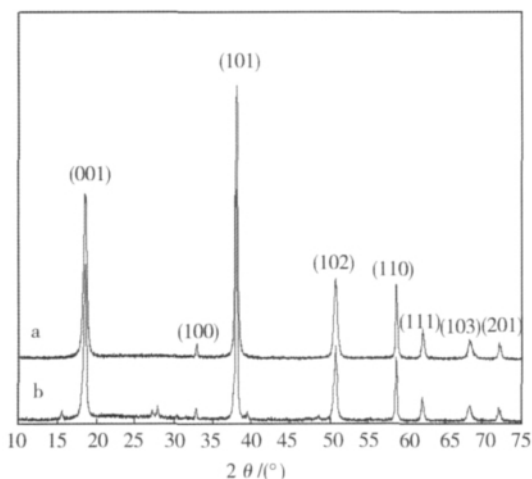
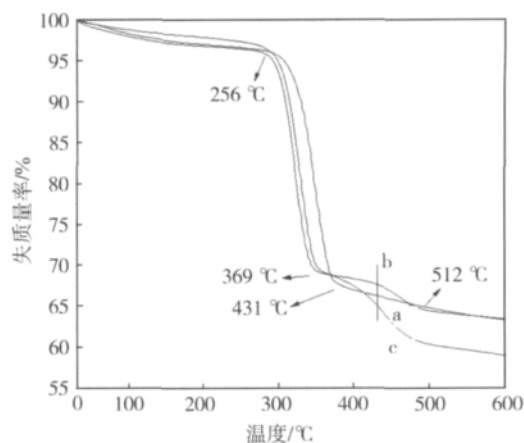
图 3 为 $Mg(OH)_2$ 粒子经硬脂酸镧改性前、后的 X 射线衍射谱图。将改性后各衍射峰的位置和晶面间距 d 与 $Mg(OH)_2$ 粒子的标准衍射谱图 (JCPDS 07-0239) 进行比较 (如表 1 所示), 结果几乎完全一致, 说明改性后的 $Mg(OH)_2$ 粒子的晶格结构保持不变, 仍为六方晶系结构。

在谱线 b 中, 除了具有 $Mg(OH)_2$ 的特征峰外, 还在 $2\theta=15.579$ 、 27.201 、 27.863 、 39.440 、 48.618° 处出现了杂质峰。通过与标准卡片 JCPDS 06-0585 对比可知, 此杂质为 $La(OH)_3$ 。表明在反应条件下, 镧离子易与氢氧根离子发生化学键合, 形成 $La(OH)_3$ 。

2.4 热重分析

图 4 为 $Mg(OH)_2$ 粒子经硬脂酸镧改性前、后的热重分析 (TG) 谱图。由图可以看出, 3 条谱线在常温到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 之间均出现微小质量变化, 这是由于样品中所含的水分受热挥发造成的。

从谱线 a 中可以看出, 在 $256\sim431\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内出现 1 个很强的失重峰, 主要是因为 $Mg(OH)_2$ 在受热条件下分解为 MgO 和 H_2O , 其质量损失率为 30.16%, 和理

(a)未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 放大 1 000 倍(b)未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 放大 10 000 倍(c)改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 放大 1 000 倍(d)改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 放大 10 000 倍图 2 经硬脂酸镧改性前、后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的扫描电镜图像Fig.2 SEM images of unmodified and modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particles obtained with lanthanum stearatea—未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; b—改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (硬脂酸镧的质量分数为 0.75%)。图 3 经硬脂酸镧改性前、后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的 X 射线衍射谱图Fig.3 XRD patterns of unmodified and modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particles obtained with lanthanum stearatea—未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; b—改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (硬脂酸镧的质量分数为 0.45%); c—改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (硬脂酸镧的质量分数为 0.75%)。图 4 经硬脂酸镧改性前、后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的热重分析谱图Fig.4 TG curves of unmodified and modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particles obtained with lanthanum stearate表 1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子的 X 射线衍射 d 值与 PDF 卡标准 d 值对照表Tab.1 Comparison of XRD d value and PDF card standard d value of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles

米勒指数 (hkl)	001	100	101	102	110	111	103	201
$2\theta/^\circ$	18.586	32.839	38.016	50.854	58.640	62.073	68.253	72.030
d/nm	0.477 0	0.272 5	0.236 5	0.179 4	0.157 3	0.149 4	0.137 3	0.131 0
d_0/nm	0.478 1	0.272 8	0.236 9	0.179 7	0.157 4	0.149 4	0.137 4	0.131 0
$d_{0.75}/\text{nm}$	0.478 6	0.272 8	0.236 9	0.179 7	0.157 4	0.1495	0.137 4	0.131 2

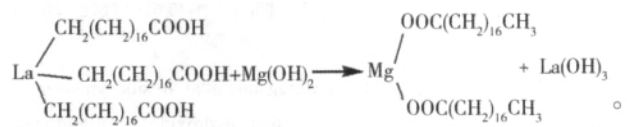
注: d_0 为未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶面间距, $d_{0.75}$ 为用质量分数为 0.75% 的硬脂酸镧改性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶面间距。

论质量损失率 30.89% 相差不大。

而经过硬脂酸镧改性后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热重谱线

b 和 c 在测量温度范围内却都出现了 2 个明显的吸热峰。2 条谱线在 256~369 °C 范围内都产生 1 个很强的

吸热峰,这主要是因为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 受热分解生成的水在高温下挥发造成的,其质量损失率约为 25.57%;在 396~512 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,b 和 c 均有 1 个中等强度的吸热峰,但不同的是谱线 b 在此温度范围内的质量损失率为 4.08%,而谱线 c 的质量损失率却为 8.18%,这主要是因为在此温度范围内的质量损失是由硬脂酸根离子与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间产生化学反应生成的硬脂酸镁的分解造成的^[15-16],谱线 b 和 c 质量损失的不同则是因为不同含量的改性剂与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成不同质量的硬脂酸镁所造成的,由此也可以说明改性剂硬脂酸镧与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面产生了化学作用。这也与 XRD 中出现了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的峰相吻合。其反应机理可用以下方程式表示:



2.5 疏水性分析

2.5.1 活化指数

图 5 为硬脂酸镧的用量对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子活化指数的影响,活化指数越高,表明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的疏水性越好。由图可知, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的活化指数随着改性剂用量的增加而增加。当硬脂酸镧用量为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产量的 0.75% 时,活化指数达到最大(100%)。但是当硬脂酸镧用量增加到 1% 时,活化指数反而下降为 94%,这是因为含量较少的硬脂酸镧恰好可以对生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形成单分子层包覆,此时疏水基脂肪长链伸向水中,从而使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 由亲水转变为亲油性。随着硬脂酸镧用量的增加,过多的改性剂对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表层形成多层吸附,使部分极性基团朝外,因此使得活化指数略有下降。

图 6 为经过硬脂酸镧改性前、后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面性质的变化。由图中可以看出,未经过表面改性的

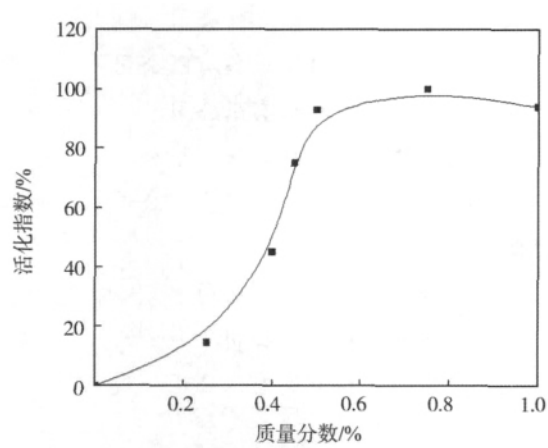
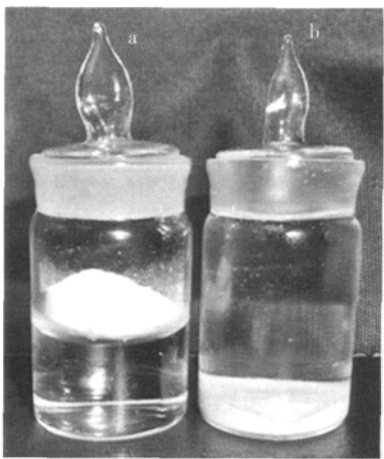


图 5 改性剂硬脂酸镧含量对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子活化指数的影响
Fig.5 Influence of lanthanum stearate percentage composition on active index of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particles



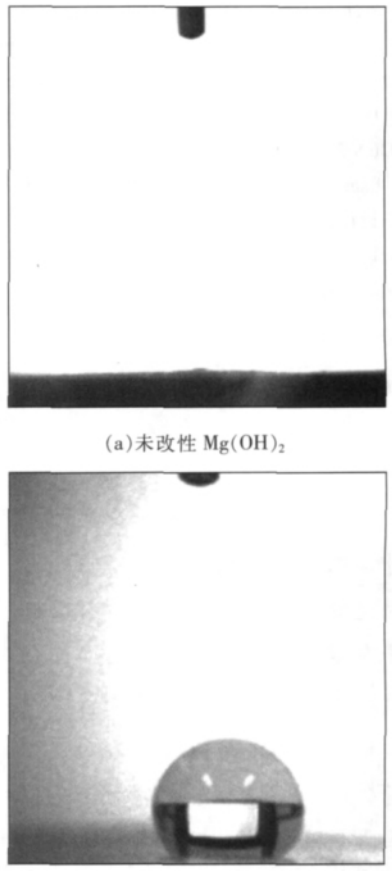
a—改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; b—未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。
图 6 经硬脂酸镧改性前、后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子在水中沉降、漂浮对比照片

Fig.6 Images of unmodified and modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particles sediment in and float over water obtained with lanthanum stearate

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有极性,在水中会迅速沉降,表现为亲水性,而改性后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为非极性的,可漂浮在水面,表现为疏水性。

2.5.2 接触角

图 7 为水对不同硬脂酸镧含量改性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$



(a)未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$
(b)改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (硬脂酸镧的质量分数为 0.75%)

图 7 经硬脂酸镧改性前、后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的接触角
Fig.7 Water contact angle of unmodified and modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particles obtained with lanthanum stearate

· 粉体纳米技术 ·

粒子表面的润湿情况。由图(a)可以看出,未添加硬脂酸镧得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面接触角非常小,说明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子呈亲水性,并且很容易被水润湿;而由图(b)可以看出,改性后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的接触角达到 140° ,这说明其表面极性减弱,表面能降低^[10],由亲水性变为疏水性,与活化指数测定结果一致。

3 结论

1)硬脂酸根离子吸附在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子表面,使其表面有机化;经硬脂酸镧改性过的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子的分散性得到明显改善。

2)硬脂酸镧通过化学作用的方式对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行改性,并未改变 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶型,但是出现了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的杂质峰;硬脂酸镧改变了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解方式,提高了热稳定性。

3)硬脂酸镧通过化学反应改变 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面性质,改性后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为非极性的,可漂浮在水面,表现为疏水性。

参考文献(References):

- [1] HORNSBY P R. The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers[J]. Fire And Materials, 1994, 18(5): 269-276.
- [2] SAIN M, PARK S H, SUHARA F, et al. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2): 363-367.
- [3] XU Hui, DENG Xinrong. Preparation and properties of superfine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ flame retardant[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2): 488-492.
- [4] 陈鸣才,冯嘉春,张秀菊,等. 稀土偶联剂在无机刚性粒子增韧聚丙烯体系中应用[J]. 塑料, 2004, 33(2): 23-28.
- [5] 郭廷冰,郭绍辉,郑德,等. 稀土偶联剂和助偶联剂对 PP- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合阻燃材料性能的影响[J]. 石化技术与应用, 2009, 27(3): 213-217.
- [6] 于连,郭敏怡,郑德,等. 稀土偶联剂对 PP- CaCO_3 复合材料老化性能的影响[J]. 塑料工业, 2005, 33(8): 60-63.
- [7] FENG Jiachun, CHEN Mingcai, HUANG Zhitang. Assessment of efficacy of trivalent lanthanum complex as surface modifier of calcium carbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(6): 1339-1345.
- [8] FANG Long, SONG Yihu, ZHU Xiaonan, et al. Influence of lanthanum stearate as a co-stabilizer on stabilization efficiency of calcium-zinc stabilizers to polyvinyl chloride[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(5): 845-850.
- [9] 吴波,齐晔华,刘乃亮,等. 硬脂酸镧热稳定剂的制备、表征及在 PVC 中的应用[J]. 塑料, 2010, 39(1): 86-88.
- [10] 张玉亭,吕彤. 胶体与界面化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008: 151-156.
- [11] L Ü Xiaotang, BALA Hari, LI Minggang, et al. In situ synthesis of nanolamellas of hydrophobic magnesium hydroxide[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 296(1/2/3): 97-103.
- [12] YANG Yunfeng, WU Xiangfeng, HU Guosheng, et al. Effects of stearic acid on synthesis of magnesium hydroxide via direct precipitation[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(15): 3557-3560.
- [13] JIANG Wenjun, HAN Qiaofeng, YANG Xujie, et al. Preparation of lamellar magnesium hydroxide nanoparticles via precipitation method[J]. Powder Technology, 2009, 191(3): 227-230.
- [14] WU Jianming, YAN Hong, ZHANG Xuehu, et al. Magnesium hydroxide nanoparticles synthesized in water-in-oil microemulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 324(1/2): 167-171.
- [15] 姬连敏,李丽娟,陈大福,等. 硬脂酸湿法表面改性氢氧化镁阻燃剂的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(9): 13-16.
- [16] 欧乐明,罗伟,冯其明,等. 硬脂酸改性氢氧化镁及表征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(3): 35-38.